

**Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften  
oxidischer Mischphasen**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Greta Ricarda Patzke**

geboren am 02. März 1974 in Bremen

Juni 1999

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 07. 1999

## Inhaltsübersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden chemische Transportreaktionen an ternären oxidischen Modellsystemen experimentell optimiert und vom Standpunkt der Thermodynamik theoretisch behandelt. Diese Systeme werden anschließend gezielt um eine Komponente zur Bildung von quaternären Verbindungen erweitert, und das resultierende Transportverhalten wird untersucht. Thermodynamische Modellrechnungen liefern Auskunft über die zu erwartenden Transportprodukte, ihre Transportraten und die zugrundeliegenden Gasphasenspezies. Die Ergebnisse der Rechnungen zeigen ein hohes Maß an Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten und weisen damit auf eine richtige Interpretation des Transportprozesses hin.

Spinelle erweisen sich anhand von Vorstudien an substituierten Ferriten und Chromiten mit Spinell-Struktur als geeignete Modellsysteme. Um die Redox Eigenschaften der verwendeten Transportmittel HCl und Cl<sub>2</sub> weitestgehend kontrollieren zu können, wird speziell Zink-Gallium-Spinell als Wirtsgitter für den Transport quaternärer Spinelle gewählt. Da ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als weiteren Vorteil eine reguläre Kationenverteilung bietet, werden Studien zum gemeinsamen Transport von ZnO und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CoO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter dem Einfluß verschiedener Transportmittel durchgeführt. Es können in der Mehrzahl der Fälle Mischspinelle abgeschieden werden, deren Zusammensetzung über den Quellenbodenkörper der Transportreaktion steuerbar ist. Die erhaltenen festen Lösungen der 3d-Metalloxide in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> werden physikochemisch charakterisiert. Transportexperimente, ausgehend von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, unter Beteiligung von Seltenerdoxiden führen zum Transport einiger Seltenerdgranate des Typs Ln<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ln = Dy, Ho, Gd). Für Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> und Ho<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> wird die Kristallstruktur erstmals am Einkristall bestimmt.

Eine Übertragung der Methode auf das System Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erweist sich zur Darstellung von Mischphasen der Form Co(Ga, Co)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als erfolgreich.

Als weiteres ternäres Basissystem wird das System β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewählt. Einleitend wird die Löslichkeit von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Cl<sub>2</sub> als Transportmittel für verschiedene Abscheidungstemperaturen ermittelt. Die Kristallstruktur des beim Transport mit HCl erhaltenen Nebenproduktes In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird erstmals bestimmt. Es folgen Transportexperimente mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> unter Beteiligung verschiedener weiterer Oxide: SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO und NiO. Mischphasen vom Typ β-(Ga, In, M)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr) sowie Mischspinelle der allgemeinen Zusammensetzung M(Ga, In)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni) sind auf diese Weise zugänglich. Die Löslichkeiten von CoO und NiO in β-(Ga, In)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind nur sehr gering.

**Schlagnworte** Chemischer Transport      Oxidische Mischphasen      Modellrechnungen

## Abstract

This work is dedicated to the chemical transport of ternary and higher oxidic systems with special emphasis placed on the thermodynamic modelling of these transport processes.

Firstly, chemical transport of selected ternary oxidic systems is investigated and optimized both theoretically and experimentally. Transport methodology is extended to the addition of a third oxide leading to the formation of quaternary oxidic systems and the resulting transport reactions are investigated accordingly. Thermodynamic calculations provide the transport rates of deposited phases and equilibrium compositions both of condensed and gas phases. In most cases, good agreement between calculations and experimental data is obtained. Therefore, the interpretation of the transport processes under investigation is shown to be consistent.

Preliminary studies were carried out using substituted spinel ferrites and chromites as source material which turned out to be suitable model systems. Systematic investigations were performed on zinc gallium spinel,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , as host material for different 3d transition metal oxides.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  offers two advantages over many other spinel systems: It is not only stable towards oxidizing and reducing transport agents, but its cation distribution is strictly regular, providing an ordered guest matrix for the formation of solid solutions. Mixed spinel phases were deposited with  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as additional oxides. Detailed studies showed that the composition of transport products correlates with the relative amounts of oxides in the source material. The resulting solid solutions of 3d transition metal oxides and zinc gallium spinel are characterized by spectroscopic and magnetochemical methods.

Interestingly, transport experiments starting from source material containing  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and rare earth oxides lead to the deposition of rare earth gallium garnets,  $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Gd}$ ) in the crystallization zone. Moreover, the crystal structures of  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  are determined for the first time.

Application of the principles established for quaternary spinels to spinel systems with mixed valencies is feasible:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  form a series of mixed spinels accessible *via* chemical transport reactions using  $\text{Cl}_2$  as transport agent.

Phase relationships in the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  system are studied by means of chemical transport reactions. The solubility limit of  $\text{In}_2\text{O}_3$  in the  $\beta$ -gallia structure is determined for various temperatures. Transport experiments with  $\text{HCl}$  as transport agent lead to the formation of  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  as a side product. An improved crystal structure of  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , which is structurally closely related to thortveitite, is presented. A series of transport experiments using  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$  as host material and  $\text{Cl}_2$  as transport agent is carried out in order to investigate the influence of different oxides ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) on the overall transport behaviour. Both mixed oxides of the  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$  type and mixed spinels of the general composition  $\text{M(Ga, In)}_2\text{O}_4$  can be deposited. Solubilities of  $\text{CoO}$  and  $\text{NiO}$  in  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$  are very limited and hardly detectable.

**Keywords**      chemical vapour transport      oxidic solid solutions      model calculations

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1997 bis Juni 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, für seine ausführliche, immer hilfsbereite Betreuung, für die ständige Gesprächsbereitschaft sowie für die Gewährung weitreichender Freiheiten zur selbständigen wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Während der Promotionszeit erfuhr ich viel Unterstützung und hatte die Gelegenheit zu interessanten Kooperationen auch außerhalb Hannovers. Daher möchte ich all jenen, geordnet nach Instituten, sehr herzlich danken, die mit Ideen und praktischen Hilfen zu dieser Arbeit beigetragen haben.

### ***Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover:***

Der gesamten Arbeitsgruppe: Andrea, Christian, Jörg, Mike, Nicola, Nils, Sonja, Stefanie, Thorsten und allen jetzt Ehemaligen danke ich für die gute Zusammenarbeit, die unermüdliche Hilfe in technischen Fragen und die vielen Diskussionen – es war eine immer interessante und an Erfahrungen reiche gemeinsame Zeit;

Herrn Dr. R. Wartchow danke ich für die Ausführung der Einkristallstrukturanalysen und die ständige Hilfsbereitschaft im Zusammenhang mit den verwendeten Rechenanlagen;

Monika Hartl (Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Behrens) für die Aufnahme von XAFS-Spektren;

Andreas Glaue (Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Behrens) für UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen;

Jens Hallfeldt für die Anfertigung von Fotografien;

sowie der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von U. Löhr und den Glasbläsern C. Düngefeld und G. Scholz für die stetige Versorgung mit dem unverzichtbaren Arbeitsmaterial, auf das ich nie lange warten mußte.

### ***Institut für Mineralogie der Universität Hannover:***

Mein Dank gilt Herrn Dr. J. Koepke und Matthias Hahn für die Ausführung der Mikrosondeanalysen. Herrn Dr. Th. Gesing danke ich für röntgenographische Untersuchungen.

*Darüber hinaus geht mein Dank an weitere Orte in Deutschland:*

Herrn Dr. R. Kremer (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) für die Durchführung der magnetischen Messungen;

Herrn Dr. R. Glaum und Oliver Trappe (Institut für Anorganische und Analytische Chemie II der Universität Giessen) für den Gedankenaustausch zum chemischen Transport;

Ulrich Nigge (Arbeitskreis Prof. Dr. H. D. Wiemhöfer, Universität Münster) für die Untersuchungen zur Sauerstoffionenleitfähigkeit;

Herrn Dr. G. Holste (Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster) für die Diskussionen zur optischen Spektroskopie;

Herrn Dr. H. Borrmann (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) für die Durchführung röntgenographischer Analysen;

Dirk Niemeier (Arbeitskreis Prof. Dr. K. Becker, Technische Universität Braunschweig) für mössbauerspektroskopische Messungen;

Kerstin Ulrich (Arbeitskreis Prof. Dr. K. Becker, Technische Universität Braunschweig) für viele UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen;

Ulrich Koops (Arbeitskreis Prof. Dr. M. Martin, Technische Universität Darmstadt) für eine Reihe röntgenographischer Messungen;

Frau Dr. B. Bley (Firma AlliedSignal, Seelze) für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen.

Meinem Freund Jens danke ich für die vielen hilfreichen Gespräche über den Fortgang dieser Dissertation.

Schließlich danke ich ganz herzlich meinen Eltern für ihr ständiges Interesse an meiner Arbeit und das Verständnis und die Unterstützung in allen Bereichen während der gesamten Studien- und Promotionszeit.

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Der Chemische Transport</b>	<b>7</b>
2.1	Zur Bedeutung chemischer Transportreaktionen	7
2.2	Theoretische Beschreibung chemischer Transportreaktionen	8
2.3	Erfassung des Gleichgewichtszustandes und des Massenflusses	10
2.3.1	Die $K_p$ -Methode	10
2.3.2	Das kooperative Transportmodell	11
2.3.3	Erfassung des Massenflusses	11
2.3.4	Verwendete Rechenmethoden	13
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>16</b>
3.1	Verwendete Apparaturen	16
3.2	Verwendete Chemikalien	17
<b>4</b>	<b>Chemischer Transport fester Lösungen I: Spinellferrite und -chromite</b>	<b>19</b>
4.1	Theoretische Aspekte	19
4.1.1	Bedeutung von Spinellen	19
4.1.2	Chemischer Transport in Spinellsystemen	20
4.2	Ziel der Untersuchungen und Vorstudien	22
4.3	Das System $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ : Einleitende Untersuchungen	25
4.3.1	Experimentelle Auswertung	25
4.3.2	Diskussion	27
4.4	Das System $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$	28
4.4.1	Experimentelles	28
4.4.2	Diskussion	31
4.5	Das System $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$	33
4.5.1	Experimentelles	33
4.5.2	Diskussion	35
<b>5</b>	<b>Chemischer Transport fester Lösungen II: Substituierte Zink-Gallium-Spinelle</b>	<b>37</b>
5.1	Theoretische Aspekte	37
5.2	Zielsetzung und Vorstudien	38
5.2.1	Strategische Überlegungen	38
5.2.2	Optische Spektroskopie an manganhaltigem Zink-Gallium-Spinell	40
5.2.3	Aufbau der Versuchsreihen	42
5.3	Das System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$	45
5.3.1	Experimentelle Aspekte	45
5.3.2	Kristallstrukturanalyse von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	47
5.3.3	Diskussion	49
5.4	Orientierende Experimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$ ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ )	51

---

<b>5.5</b>	<b>Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO</b>	<b>54</b>
5.5.1	Experimentelle Aspekte	54
5.5.2	Optische Spektroskopie	59
5.5.3	Magnetische Messungen	60
5.5.4	Diskussion	62
<b>5.6</b>	<b>Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO</b>	<b>68</b>
5.6.1	Experimentelle Aspekte	68
5.6.2	Optische Spektroskopie	73
5.6.3	Magnetische Messungen	75
5.6.4	Diskussion	77
<b>5.7</b>	<b>Orientierende Experimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr)</b>	<b>79</b>
<b>5.8</b>	<b>Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>83</b>
5.8.1	Experimentelle Aspekte	83
5.8.2	Optische Spektroskopie	89
5.8.3	Mössbauer-Spektroskopie	90
5.8.4	Diskussion	92
<b>5.9</b>	<b>Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>95</b>
5.9.1	Experimentelle Aspekte	95
5.9.2	Optische Spektroskopie	98
5.9.3	Diskussion	99
<b>5.10</b>	<b>Systeme des Typs ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ln<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: Zink-Gallium-Spinell und Seltenerdoxide</b>	<b>101</b>
5.10.1	Bedeutung von Seltenerd-Gallium-Granaten (Ln <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	101
5.10.2	Experimentelle Aspekte	102
5.10.3	Kristallstrukturanalyse von Ho <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	105
5.10.4	Kristallstrukturanalyse von Dy <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	107
<b>6</b>	<b>Das System Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>109</b>
6.1	Theoretische Grundlagen	109
6.2	Experimentelle Ergebnisse	110
6.3	Diskussion	114
<b>7</b>	<b>Studien an Gallium-Indium-Mischoxiden</b>	<b>115</b>
7.1	Zielsetzung	115
7.2	Das System Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116
7.2.1	Experimentelle Resultate	116
7.2.2	Thermodynamische Diskussion	125
7.3	Systeme des Typs Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MO <sub>2</sub> (M = Sn, Ge)	127
7.3.1	Experimentelle Ergebnisse	127
7.3.2	Vergleichende Diskussion	131
7.3.3	Kristallstrukturanalyse von In <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	133
7.4	Systeme der Form Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M = Fe, Cr)	137
7.4.1	Experimentelle Aspekte	137
7.4.2	Mössbauer-Spektroskopie	142
7.4.3	Diskussion	144
7.5	Systeme der Form Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MO (M = Co, Ni)	146
7.5.1	Experimentelle Ergebnisse	146
7.5.2	Diskussion	150

---

<b>8</b>	<b><i>Das System <math>\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2</math></i></b>	<b>152</b>
8.1	Theoretische Grundlagen	152
8.2	Experimentelle Resultate	153
8.3	Diskussion	156
8.4	Messung der Sauerstoffionenleitfähigkeit im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	157
8.4.1	Theoretische Grundlagen	157
8.4.2	Messung der Sauerstoffionenleitfähigkeit	158
8.4.3	Ergebnisse der Strom-Spannungs-Messungen	159
8.4.4	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	161
<b>9</b>	<b><i>Zusammenfassung und Ausblick</i></b>	<b>163</b>
<b>10</b>	<b><i>Anhang</i></b>	<b>168</b>
10.1	Verwendete Chemikalien	168
10.2	Analytische Methoden	169
10.3	Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies	171
10.4	Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen	174
10.5	Thermodynamische Daten für Galliumspinelle	176
10.6	Thermodynamische Daten für Gasphasenkomplexe	176
10.6.1	Gasphasenkomplexe des Typs $\text{MM}_2'\text{Cl}_8$ (M = Ga, In, Fe)	176
10.6.2	Gasphasenkomplexe des Typs $\text{MM}'\text{Cl}_5$	176
10.6.3	Gasphasenkomplexe des Typs $\text{MM}'\text{Cl}_4$	176
10.7	Repräsentative Rechnung unter Verwendung des Programms CVTrans	177
10.8	Repräsentative Röntgendiffraktogramme im System $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$	184
10.9	Verzeichnis der benutzten Abkürzungen	185
10.10	Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen	186
10.11	Abbildungsverzeichnis	187
10.12	Tabellenverzeichnis	189
<b>11</b>	<b><i>Literatur</i></b>	<b>192</b>

---

---

## 1 Einleitung

Der - weit gefaßte - Titel der vorliegenden Arbeit lautet „Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften ionischer Mischphasen“. Im Zuge der Einleitung sollen diese Begriffe konkretisiert und in die Zielsetzung der Dissertation eingeordnet werden.

**Ionische Mischphasen** werden hier in Form oxidischer Verbindungen bearbeitet. Das Schwergewicht liegt dabei auf Dreistoffsystemen des Typs (M/M'/O), die gezielt um eine vierte Komponente M'' erweitert werden. Häufig können diese Mischphasen als feste Lösungen [1] eines Bestandteils in einer Dreistoff-Matrix mit definierter Struktur aufgefaßt werden. Die theoretische und physikochemische Relevanz und das anwendungstechnische Potential von ternären und höheren Oxiden sind beträchtlich, und sie stehen immer wieder im Brennpunkt aktueller Entwicklungen. Eine klassische Anwendung dieser Verbindungen ist die „Nernst-Masse“ ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ). [2] Das wohl aufsehenerregendste Beispiel aus neuerer Zeit ist die Entdeckung und das Verständnis von oxidischen Supraleitern wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . [3] Doch auch in vielen klassischen und alltäglichen technischen Einsatzgebieten sind oxidische Mischphasen aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften, die sich problemangepaßt maßschneidern lassen, unverzichtbar geworden, wie die folgenden Beispiele zeigen:

- *Magnetische Eigenschaften:* Dieses Feld wird von Spinellferriten dominiert, deren zweiwertige Komponenten je nach Einsatzgebiet variiert werden. So werden z. B. (Mg, Mn)-Spinelle als Speichermedien verwendet. [4]
- *Optische Eigenschaften:* Das Spektrum der Anwendungen reicht hier von  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Seltenerdoxiden als rote Leuchstoffe über Lasermaterialien - feste Lösungen von  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rubin-Laser) oder  $\text{Nd}^{3+}$  in Yttrium-Aluminium-Granat (Neodym-YAG-Laser) - bis hin zu Pigmenten. [5]
- *Sensortechnik:* Viele dotierte ternäre und quaternäre Oxide zeigen Sensoreigenschaften; am bekanntesten ist das oben erwähnte System  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  als Bestandteil der  $\lambda$ -Sonde. In neuerer Zeit wurden auch auch feste Lösungen des Typs  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZT) untersucht. [6]
- *Elektrische Eigenschaften:* Für eine Optimierung der ferroelektrischen Eigenschaften von  $\text{BaTiO}_3$  für technische Zwecke ist der Zusatz mindestens einer weiteren Komponente unverzichtbar, so daß erst durch die Synthese von Mischphasen wie  $(\text{Ba, Mg})(\text{Ti, Sn})\text{O}_3$  die gesamten Möglichkeiten der Verbindungsklasse ausgeschöpft werden.

Die Beschäftigung mit oxidischen Mehrstoffsystemen ist alleine aufgrund der vielfältigen kombinatorischen Ansatzpunkte immer wieder von neuem interessant.

---

---

Zur **Darstellung** dieser Verbindungen existiert eine Vielzahl von Methoden. Um neue Eigenschaften physikochemisch charakterisieren zu können, sind Einkristalle der entsprechenden Substanzen eine unverzichtbare Voraussetzung. Traditionelle Festkörperreaktionen liefern diese häufig nicht in zuverlässiger Weise, so daß zahlreiche, auch großtechnisch realisierte Verfahren zur Kristallzucht entwickelt wurden. Zu den bekanntesten zählen die Bridgman-, die Czochralski- und die Verneuil-Methode, die alle auf der Kristallzucht aus der Schmelze basieren. Diese Verfahren sind jedoch nicht allgemein anwendbar, da sie die Schmelzbarkeit der zugrundeliegenden Verbindungen voraussetzen. Die im Labormaßstab vielleicht am einfachsten und variabelsten zu handhabende Methode beruht jedoch auf dem Kristallwachstum aus der Gasphase: Der chemische Transport. Einzelanwendungen dieses Verfahrens, bei dem die eingesetzten Verbindungen unter Einwirkung eines Transportmittels im geschlossenen System entlang eines Temperaturgradienten transportiert und anschließend kristallin abgeschieden werden, sind seit langem bekannt. Die allgemeine Bedeutung und umfassende Verwendbarkeit dieses Reaktionsprinzips wurde jedoch erst durch *Schäfer* erkannt und etabliert.[12] Insbesondere die Darstellung von Einkristallen auf konventionellem Wege nur schwierig synthetisierbarer Phasen ist häufig durch den chemischen Transport möglich. Die theoretischen Grundlagen von Transportprozessen wurden zunächst für binäre Verbindungen erarbeitet und erfuhren u. a. durch die Arbeiten von *Gruehn* [14], *Oppermann* und *Krabbes* [18], [19] eine stetige Erweiterung auf komplexere Systeme. Im Arbeitskreis *Binnewies* wurden die Grundprinzipien des chemischen Transportes intermetallischer Phasen und spezieller oxidischer Mischphasen auf ZnO-, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Basis gelegt.[132], [7], [8], [9] Zum Transport binärer Oxide des Typs MO sind sehr viele Beispiele bekannt. Die Zahl detaillierter Arbeiten zum Transportverhalten ternärer Systeme der Form (M/M'/O) ist bereits geringer. Insbesondere oxidische Systeme des Typs (M/M'/M''/O) wurden schließlich bisher nur in einzelnen Fällen systematischen Untersuchungen mittels chemischer Transportreaktionen unterzogen. Daher wurde der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den gezielten chemischen Transport quaternärer Mischoxide und seine theoretische Erfassung gelegt. Als Modellsysteme wurden zunächst (2, 3)-Spinelle verwendet, die, wie eingangs erwähnt, eine große strukturelle Toleranz gegenüber Substitution der Kationen aufweisen und daher gut für diesen Zweck geeignet sind. Detaillierte Arbeiten erfolgten unter Verwendung von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als Matrix für weitere gelöste Kationen. Die ermittelten Trends wurden daraufhin an Systemen auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis mit anderen strukturellen Voraussetzungen überprüft.

---

---

Die **Charakterisierung** der dargestellten Mischphasen sowie die Ermittlung ihrer Eigenschaften wurde mittels verschiedener spektroskopischer Methoden, magnetischer Messungen sowie Überprüfung der Sauerstoffionenleitfähigkeit durchgeführt. Im Falle der substituierten Spinelle wurde der Kationenverteilung und dem Oxidationszustand der in der Matrix gelösten Komponente besondere Beachtung gewidmet.

Sowohl  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  in reiner wie dotierter Form als auch Verbindungen auf  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$ -Basis werden bereits angewendet oder sind aufgrund ihrer Eigenschaften als lumineszente bzw. transparente leitende Oxide Arbeitsgebiete aktueller materialwissenschaftlicher Forschung.

Die Arbeiten wurden in **systematisch aufbauender Reihenfolge** durchgeführt:

1. Orientierende Experimente in Spinellferriten und -chromiten zur Ermittlung der Einflüsse verschiedener Transportparameter.
  2. Auswahl von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  als geeigneter Matrix zur gezielten Synthese von Mischspinellen und einleitende Charakterisierung des Transportverhaltens im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ .
  3. Transportexperimente in Systemen der Form  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Co, Ni}$ ) mit dem Ziel der kontrollierten Abscheidung von Mischphasen der Form  $(\text{Zn, M})\text{Ga}_2\text{O}_4$ .
  4. Transportexperimente in Systemen der Form  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe, Cr}$ ): Ermittlung des Transportverhaltens der Mischspinelle vom Typ  $\text{Zn}(\text{M, Ga})_2\text{O}_4$ .
  5. Zusätzliche Experimente zum Transport von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in Gegenwart von Seltenerdoxiden.
  6. Gezielter chemischer Transport in einem gemischtvalenten Spinellsystem am Beispiel des gemeinsamen Transportes von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ .
  7. Einleitende Ermittlung des Transportverhaltens im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ ; Untersuchung der maximalen Löslichkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .
  8. Sondierungsexperimente in materialwissenschaftlich relevanten Systemen der Form  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Sn, Ge}$ ).
  9. Charakterisierung des Transportverhaltens in Systemen der Form  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Co, Ni}$ ) sowie  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe, Cr}$ ) unter Beibehaltung der zusätzlichen Oxide aus den Arbeitsschritten 3. und 4.
  10. Abschließende Untersuchungen am System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (vgl. 8.) als Grundlage für weitere quaternäre Mischphasen.
-

---

## 2 Der Chemische Transport

### 2.1 Zur Bedeutung chemischer Transportreaktionen

Der Begriff des chemischen Transportes umschreibt eine Klasse chemischer Reaktionen, die ein gemeinsames Merkmal aufweisen: Ein Feststoff reagiert mit einer gasförmigen Komponente unter Bildung einer oder mehrerer flüchtiger Verbindungen, die sich an einem anderen Ort bei anderen Bedingungen unter Bildung einer oder auch mehrerer fester Phasen wieder zersetzen. Dieses Reaktionsprinzip wird im technischen wie auch im Labormaßstab in vielfacher Weise in geschlossenen Reaktionsräumen genutzt, in denen die Wanderung der flüchtigen Zwischenverbindungen durch einen Temperaturgradienten veranlaßt wird. Chemische Transportreaktionen treten jedoch auch in der Natur auf; die kristalline Abscheidung von Substanzen im Zuge vulkanischer Exhalationen ist das wohl bekannteste Beispiel.[10]

Die erste Nutzung des chemischen Transportes erfolgte durch *van Arkel* und *de Boer*, deren Verfahren zur Darstellung hochreiner Metalle über die Pyrolyse der korrespondierenden Metalliodide bis heute Anwendung findet.[11] Im Zuge der theoretischen Erfassung des Transportgeschehens wurden von *Schäfer* die Grundlagen zur zweiten entscheidenden wirtschaftlichen Anwendung chemischer Transportreaktionen in Form von Halogenlampen geschaffen.[12], [13] In diesem Zusammenhang sind ferner das Mond-Verfahren zur Reinstdarstellung von elementarem Nickel sowie die Hydrothermalsynthese von  $\alpha$ -Quarz-Kristallen als weitere technische Nutzungsmöglichkeiten zu nennen.

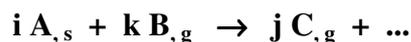
Chemische Transportreaktionen werden, wie einleitend erwähnt, darüber hinaus häufig im Labormaßstab zur Präparation von Einkristallen als Ausgangspunkt für strukturelle und physikochemische Untersuchungen genutzt. Gegenüber den konventionellen festkörperchemischen Methoden existieren hier Vorteile: Mittels vorausgehender Modellrechnungen können Wege zur gezielten Syntheseplanung fester Phasen beschritten werden. Diese Rechnungen, deren fortlaufende Verfeinerung und Ausweitung ein reizvoller theoretischer Aspekt chemischer Transportreaktionen ist, seien im folgenden kurz in ihren Grundlagen beschrieben. Für einen detaillierten Einblick in alle derzeit verfügbaren Beschreibungsansätze des Transportprozesses sei hier auf die Übersichtsarbeit von *Lenz* und *Gruehn* verwiesen.[14]

---

## 2.2 Theoretische Beschreibung chemischer Transportreaktionen

Die theoretische Modellierung einer chemischen Transportreaktion setzt zunächst eine klare Definition des Begriffes „chemischer Transport“ voraus. Dieser ist deutlich von anderen Prozessen abzugrenzen, die ebenfalls zu Wanderung eines Feststoffes im Temperaturgradienten führen können: Destillation, Sublimation mit oder ohne Zersetzung oder katalytische Sublimation. Diese Phänomene sind in ihrer Richtung an einen abfallenden Temperaturgradienten gebunden, während chemische Transportreaktionen je nach Vorzeichen der Reaktionsenthalpie einem auf- oder absteigenden Temperaturgefälle folgen können. Zur Begrifflichkeit:

*Der chemische Transport basiert auf der reversiblen Reaktion einer festen oder flüssigen Phase, dem sogenannten **Quellenbodenkörper** (häufig mit **QBK** abgekürzt), mit einem Transportmittel unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte. Diese werden - meist in einer geschlossenen Ampulle - einem Temperaturgradienten ausgesetzt, in dem sie von einer Zone 1 („Quellenseite“) mit der Temperatur  $T_1$  (bzw.  $T_2$ ) zu einer Zone 2 („Senkenseite“) mit der Temperatur  $T_2$  (bzw.  $T_1$ ) wandern. Dort verläuft die Reaktion in umgekehrter Richtung unter Abscheidung einer festen bzw. flüssigen Phase, die als **Senkenbodenkörper** (Abkürzung: **SBK**) bezeichnet wird. Als **Transportmittel** eignet sich eine Vielzahl von Reagenzien; Voraussetzung ist hierbei, daß sie mit der kondensierten Phase leicht flüchtige Verbindungen (Halogenide, Carbonyle etc.) bilden. Folgende Gleichung beschreibt allgemein den Transport:*

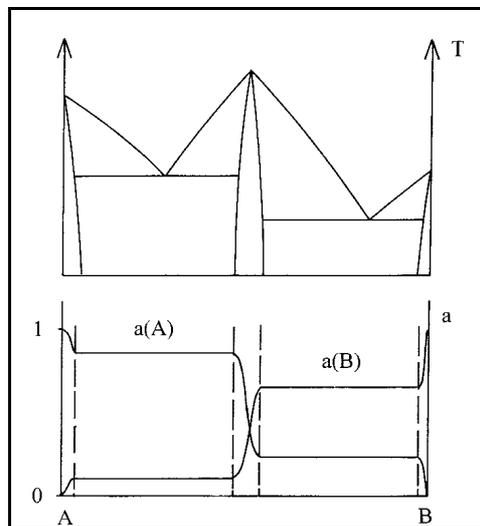


**Gleichung 1**

*Die pro Zeiteinheit abgeschiedene Menge an Senkenbodenkörper wird als **Transportrate** bezeichnet.*

Chemische Transportreaktionen unterliegen verschiedenen Einflußgrößen. Zunächst sind Druck, Temperatur und Ampullenvolumen von Bedeutung. Die **Transportrichtung** ( $T_1 \rightarrow T_2$  oder  $T_2 \rightarrow T_1$ ) wird durch die thermodynamischen Daten aller beteiligten Stoffe festgelegt. Einen Überblick über die zu erwartenden **Transportraten** liefert die im folgenden Abschnitt noch genauer diskutierte **Gasphasenlöslichkeit**, die über ihre Differenz  $\Delta\lambda$  im betrachteten Temperaturintervall mit der Transportrate verknüpft ist. Als Gasphasenlöslichkeit  $\lambda$  wird das Verhältnis der gewichteten Summe aller Gasphasenspezies, die den gelösten Stoff enthalten, zur gewichteten Summe aller transportmittelhaltigen Spezies bezeichnet. Dem Transportmittel

kommt also hier gleichsam die Funktion eines Lösungsmittels zu. Die Definition der Gasphasenlöslichkeit setzt die Kenntnis der Partialdrucke aller beteiligten Gasphasenspezies voraus. Verschiedene Möglichkeiten zu ihrer Berechnung werden nachfolgend diskutiert; eine davon besteht in der Formulierung aller auftretenden Massenwirkungsbeziehungen und der Lösung des entstehenden Gleichungssystems ( $K_p$ -Methode). Die erhaltenen Partialdrucke werden dann zur Ermittlung der Gasphasenlöslichkeiten eingesetzt, so daß schließlich alle Transportraten im System berechnet werden können. Besonders im Falle ternärer und höherer Phasen im Quellenbodenkörper tritt bei Verwendung dieser Methode ein spezifisches Problem auf: In die Massenwirkungsausdrücke für die Reaktionen der kondensierten Phasen im Quellenbodenkörper mit dem Transportmittel gehen die Aktivitäten der beteiligten Verbindungen ein. Im einfachsten Falle kann die Aktivität mit 1 angesetzt werden, kompliziertere Systeme aber setzen eine Kenntnis der Aktivitätsverläufe im zugrundeliegenden Phasendiagramm voraus. Betrachtet man z. B. den Fall zweier Stoffe A und B, die eine Verbindung AB mit geringer Phasenbreite bilden und geringe wechselseitige Löslichkeiten aufweisen, so verlaufen die Aktivitäten in den Randbereichen in guter Näherung linear und bleiben in den Mischungslücken konstant.[15]



**Abbildung 1** Aktivitätsverläufe in einem Zweistoffsystem mit Verbindungsbildung

Schwierig zu bestimmen sind die Aktivitätsverläufe innerhalb der Phasenbreite der gebildeten Verbindung AB und damit auch die konstanten Aktivitäten der jeweiligen Unterschlußkomponenten in den Mischungslücken. Gerade innerhalb der engen Phasenbreite von AB ändern sich die Aktivitäten deutlich - gegebenenfalls um Zehnerpotenzen. Wird AB

---

im Quellenbodenkörper vorgelegt und eine der Komponenten von AB bevorzugt wegtransportiert, so muß die Phasenbreite von AB durchlaufen werden. Aufgrund der damit verbundenen starken Aktivitätsänderungen ändert sich auch das Transportverhalten erheblich und kontinuierlich, bis ein Zweiphasengebiet erreicht wird. Dort sind die Verhältnisse aufgrund der konstanten Aktivitätsverläufe wieder überschaubar. Im Zuge einer Transportreaktion sollte daher der Einsatz eines definierten, einphasigen Quellenbodenkörpers vermieden werden, da dies ein schwer verständliches Transportverhalten zur Folge haben kann. Die Verwendung eines zweiphasigen Bodenkörpers hingegen ermöglicht stationäre und überschaubare Verhältnisse für eine gewisse Reaktionszeit.

## **2.3 Erfassung des Gleichgewichtszustandes und des Massenflusses**

### 2.3.1 Die $K_p$ -Methode

Bei der Betrachtung des Transportgeschehens mittels der sogenannten  $K_p$ -Methode wird die Transportampulle zunächst durch die mittlere Transporttemperatur und den Gesamtdruck charakterisiert, der von der verwendeten Transportmittelmenge abhängt. Anschließend wird der Reaktionsraum nach dem Anlegen eines Temperaturgradienten gedanklich in zwei Sektionen aufgeteilt, in denen die entsprechenden Partialdrücke berechnet werden. Der im Zuge des Transportes auftretende Massenfluß zwischen den beiden Zonen rührt von den entstehenden Partialdruckdifferenzen her. Die Berechnungen können auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten ausgeführt werden: Entweder bedient man sich der Methode der Minimierung der Freien Enthalpie, auf die im folgenden noch kurz eingegangen wird, oder es werden alle für das System relevanten homogenen und heterogenen Gleichgewichtsreaktionen beschrieben und ihre Massenwirkungsbeziehungen formuliert. Es resultiert ein in der Regel nichtlineares Gleichungssystem, das auf verschiedene Arten gelöst werden kann. Diese Vorgehensweise hat als  *$K_p$ -Methode* [12] Eingang in die Literatur gefunden. Eine leicht durchzuführende Möglichkeit zur Lösung des auftretenden Gleichungssystems besteht in der Anwendung iterativer Methoden, von denen auch im Verlaufe der vorliegenden Arbeit Gebrauch gemacht wurde.[16] Diese Art der Betrachtung ist zwar recht einfach in programmierter Form durchzuführen, liefert auch schnell eine Tendaussage über das zu erwartende Transportverhalten, unterliegt aber einigen Einschränkungen:

---

1. Die verwendeten Gleichgewichtsreaktionen müssen im Grunde *a priori* bekannt sein. Eine exakte Vorgehensweise würde eine Analyse der beteiligten Gasphase in jedem Falle erfordern – in der Rechenpraxis geht man meist von einer plausiblen Zusammensetzung aus, die mit Literaturangaben im Einklang ist.
2. Die Art und Abfolge der auf der Senkenseite abgeschiedenen Phasen wird nicht vorausgesagt. Ferner kann das Auftreten eines nichtstationären Transportes mit veränderlicher Zusammensetzung der Gasphase und der festen Phase nicht beschrieben werden. Insbesondere bei Mehrstoffsystemen wird eine Modellierung schwierig.

Diese beiden Einschränkungen sind im kooperativen Transportmodell nach *Gruehn* und *Schweizer* [17] aufgehoben.

### 2.3.2 Das kooperative Transportmodell

Im Rahmen des kooperativen Transportmodells wird im ersten Schritt der Modellrechnungen die Zusammensetzung der Gasphase auf der Quellenseite berechnet und diese anschließend unter Beibehaltung des Gesamtdruckes hypothetisch auf die Senkenseite überführt. Dort existiert zunächst infolge der veränderten Temperatur kein Gleichgewichtszustand mehr; dieser wird durch Abscheidung einer festen Phase wiederhergestellt. Die zurückbleibende Gasphase tritt nun wieder in den Quellenraum ein, und es wird die zur erneuten Etablierung des Gleichgewichtszustandes notwendige Feststoffmenge gelöst. Der Zyklus beginnt von neuem, bis keine Veränderungen in der Gasphase und den festen Phasen mehr eintreten. Auf diese Art können kompliziert zusammengesetzte Gasphasen, heterogene Phasen und Mehrstoffsysteme berechnet werden. Die Lage des Gleichgewichtes wird hier durch die Minimierung der Freien Enthalpie des Systems ermittelt.

Als Alternativen zum kooperativen Transportmodell seien die Methode von *Krabbes* [18], [19] zur Berechnung des Transports ternärer und inhomogener Verbindungen sowie das Vierstufenmodell von *Piekarczyk* [20], [21] genannt.

### 2.3.3 Erfassung des Massenflusses

Der Massenfluß zwischen Quellen- und Senkenseite der Transportampulle kann im einfachsten Falle durch die Gleichung von *Schäfer* [12] zur Berechnung der Transportrate

---

beschrieben werden. Sie gilt nur in Anwesenheit eines einphasigen Quellenbodenkörpers, dessen Transport ausschließlich diffusionskontrolliert erfolgt (keine Einflüsse von Konvektion und Thermodiffusion, Druckbereich:  $0.1 \text{ atm} < \Sigma p < 3 \text{ atm}$ ):

$$n_{AB} = n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p_C}{p_{\text{ges.}}} \cdot \frac{\bar{T}^{0.8} \cdot q \cdot t \cdot D}{s} \cdot 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ [Mol]}$$

**Gleichung 2**

- $n_A$  transportierte Bodenkörpermenge  
 $i, j$  Koeffizienten der Gleichung 1  
 $\Delta p_C$  Partialdruckdifferenz der Gasspezies C / atm  
 $p_{\text{ges.}}$  Gesamtdruck / atm  
 $\bar{T}$  mittlere Temperatur der Diffusionsstrecke / K  
 $q$  Rohrquerschnitt /  $\text{cm}^2$   
 $s$  Diffusionsweg / cm  
 $t$  Transportdauer / h  
 $D$  Diffusionskoeffizient /  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Diffusionskoeffizient wird hier mit  $0.025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  angesetzt.[22] Bestimmend für den Massentransport ist die Partialdruckdifferenz  $\Delta p_C$ .

Werden die Verhältnisse komplizierter, d. h. liegen mehrere feste Phasen und koexistierende heterogene Gleichgewichte vor, so umschreibt das ebenfalls von *Schäfer* etablierte Konzept der Löslichkeit in der Gasphase die Verhältnisse besser.[23] Die Löslichkeit  $\lambda_A$  eines Stoffes A wird hierbei als das Verhältnis der gelösten Menge A zur gewichteten Summe aller transportmittelhaltigen Spezies definiert:

$$\lambda_A = \frac{\text{Menge}_A}{\text{Menge}_L} = \frac{\sum n_A}{\sum n_L} = \frac{\sum p_A}{\sum p_L}$$

**Gleichung 3**

Die transportierte Menge von A kann für solche komplexeren Systeme wie folgt berechnet werden:

$$n_A = \Delta \lambda_A \frac{\sum p(L) \bar{T}^{0.8} q t D}{\sum p_s} \cdot 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ [Mol]}$$

**Gleichung 4**

$$\Delta\lambda_A = \lambda_A(\text{Quelle}) - \lambda_A(\text{Senke})$$

$$\sum p(L) = 0.5 \left( \sum p(L)_{\text{Quelle}} + \sum p(L)_{\text{Senke}} \right)$$

$\bar{T}$  mittlere Transporttemperatur / K

D mittlerer Diffusionskoeffizient /  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; für  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$

t Transportzeit / h

q Rohrquerschnitt /  $\text{cm}^2$

s Diffusionsweg / cm

$\sum p$  Gesamtdruck in der Ampulle / atm

Der Faktor  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  gilt nur in Verbindung mit den angegebenen Einheiten.

### 2.3.4 Verwendete Rechenmethoden

Die oben erwähnte iterative Durchführung der  $K_p$ -Methode wurde im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen nur in begrenztem Maße genutzt, da ihre Aussagen bei Vierstoffsystemen des Typs (M/M'/M''/O) das Transportgeschehen nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit beschreiben können. Darüber hinaus entsteht bei der Formulierung der zugrundeliegenden heterogenen Gleichgewichte ein fundamentales Problem: In die Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten der Primärreaktionen des Quellenbodenkörpers mit dem Transportmittel gehen, wie bereits beschrieben, die thermodynamischen Aktivitäten der beteiligten Feststoffe ein. Im einfachsten Falle reiner Phasen werden die Aktivitäten der reagierenden Festphasen mit dem Wert 1 angesetzt; diese Näherung ist jedoch im Falle von Phasen mit einem Homogenitätsbereich oder oxidischen Mischphasen mit nicht isostrukturellen Endgliedern sicher nicht mehr gerechtfertigt. Insbesondere für den letzten Fall existieren keine allgemein anwendbaren Methoden zur Abschätzung der beteiligten Aktivitäten, was von vornherein zu großen Ungenauigkeiten in der  $K_p$ -Rechnung führt. Ist die wechselseitige Löslichkeit nicht isostruktureller Oxide gering ( $< 10 \text{ mol } \%$ ), so können in Einzelfällen die Mischphasen als Henrysche Lösungen aufgefaßt werden; dieses Verfahren setzt aber eine sehr genaue Kenntnis des zugrundeliegenden Systems voraus.[24]

Daher wurde das kooperative Transportmodell in Form des Programmsystems CVTrans [25] als Grundlage für die Modellrechnungen verwendet. Als Startparameter für die Rechnungen mit CVTrans werden benötigt: Ausgangsstoffe der Reaktion, alle *möglichen* festen, flüssigen und gasförmigen Reaktionsteilnehmer sowie die thermodynamischen Daten aller beteiligten

Komponenten, Quellen- und Senkentemperatur, Gesamtdruck und Ampullenvolumen. Der Berechnung des Massentransfers zwischen Quellen- und Senkenseite liegt das Löslichkeitskonzept von *Schäfer* [23] zugrunde.

Die Modellrechnungen mit CVTrans liefern also ein zeitlich aufgelöstes Bild des Transportprozesses, das frei von vorherigen Annahmen über die beteiligten Gleichgewichte ist. In den meisten Fällen stimmen die  $K_p$ -Methode und das kooperative Transportmodell in ihren Trenaussagen überein; erstere führt jedoch zu weniger detaillierten Ergebnissen.

### 2.3.4.1 Abschätzung der thermodynamischen Daten

Der größte Anteil der in den folgenden Abschnitten durchgeführten thermodynamischen Modellrechnungen wurde mit Hilfe des Programms CVTrans erstellt. Vorteilhaft gegenüber der  $K_p$ -Methode ist, wie schon im letzten Abschnitt erwähnt, die Tatsache, daß die Startparameter für CVTrans keine Angaben über die Aktivitäten einzelner Komponenten in Mischphasen beinhalten. Es bleibt jedoch das Problem der Ermittlung von Enthalpie- und Entropiewerten für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten oxidischen Mischphasen. Um die Berechnungen überschaubar zu gestalten, wurde bei der Abschätzung der Daten für ternäre und höhere Spinelle und Mischoxide wie folgt verfahren:

Die **Mischungsenthalpie** kann prinzipiell durch das von *Krabbes* [26] etablierte und auf den Arbeiten von *Schmalzried* [27] basierende Modell zur Beschreibung quasibinärer fester Lösungen erfaßt werden. Für reguläre Lösungen gilt demnach:

$$\Delta H_M^0 = \Omega \cdot x \cdot (1 - x) \quad \text{Gleichung 5}$$

$x$  = Stoffmengenanteil  
 $\Omega$  = Wechselwirkungsparameter /  $\text{kJ mol}^{-1}$

Liegt eine Lösung zweier isotyper und chemisch ähnlicher Verbindungen ineinander vor, so kann der Wechselwirkungsparameter  $\Omega$  mit Null angesetzt werden. Von dieser Vorgehensweise wurde in allen Rechnungen, wenn nicht anders erwähnt, Gebrauch gemacht. Die **Mischungsentropie** wurde für alle festen Lösungen mit Hilfe des folgenden Ausdrucks bestimmt:

$$\Delta S_M^0 = -\sum_i x_i R \ln x_i \quad \text{Gleichung 6}$$

Die  **$c_p$ -Funktionen** für Mischphasen wurden dahingehend eingesetzt, daß für die Startparameter der Rechnung stets die Werte der Überschußkomponente verwendet wurden. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang noch, daß die Modellierung der erhaltenen Mischphasen nicht mit beliebig genauer Angleichung an die experimentellen Werte erfolgen kann, da das Programm CVTrans nur ganzzahlige stöchiometrische Koeffizienten akzeptiert. Es bleibt noch das Problem der Abschätzung von Daten einiger Mischungsendglieder, die nicht literaturbekannt sind (z. B. verschiedene Galliumspinelle) sowie der thermodynamischen Erfassung von Gasphasenkomplexen des Typs  $MM'Cl_5$  bzw.  $MM_2'Cl_8$ . Zu den in diesen Fällen gewählten Methoden sei auf die Anhänge 10.5 und 10.6 verwiesen. Mit Hilfe dieser übersichtlichen Betrachtungsweise konnte in den meisten durchgeführten Rechnungen eine zutreffende Modellierung des diskutierten Transportgeschehens erreicht werden.

---

---

## 3 Experimentelle Durchführung

### 3.1 Verwendete Apparaturen

Sämtliche Transportexperimente wurden in abgeschlossenen Ampullen aus Quarzglas (*Fa. Heraeus*) durchgeführt.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente wurden in Ampullen mit einer Länge von 150 mm (Innendurchmesser 8 mm, Wandstärke 1 mm) durchgeführt. Diese Wandstärke ist mindestens notwendig, da vor allem bei Verwendung zweiwertiger 3d-Metalloxide wie CoO oder NiO ein starker Angriff der Ampullenwand auftritt.

Zur Durchführung der Transportexperimente in den Abschnitten 5 bis 8 dienten Ampullen mit einer Länge von 200 mm (Innendurchmesser 16 mm, Wandstärke 1.5 bis 2 mm). Der höhere Durchmesser läßt in diesem Falle größere Transportraten erwarten, so daß die erhaltenen Substanzmengen genügend Ausgangsstoff für weitergehende analytische und physikochemische Methoden bieten.

Um das im Quarzglas gebundene Wasser zu entfernen, wurden die mit dem Bodenkörper beschickten Transportampullen vor dem Abschmelzen mit einem Handbrenner ca. 10 Minuten lang im Vakuum ausgeheizt. Der verbleibende Partialdruck von Wasser wurde für die rechnerische Behandlung mit 0.01 bar angesetzt.[72]

Alle Transportexperimente fanden in 2-Zonen-Öfen statt, in denen der Temperaturgradient durch zwei voneinander unabhängige Wicklungen aus Kantaldraht erzeugt wird. Die Kontrolle der Temperatur wird durch *Eurotherm-* oder *CAL 3200 Autotune* - Regler gewährleistet, die von Pt/Rh-Pt-Thermoelementen angesteuert werden.

Der experimentell gewählte Temperaturgradient wurde zunächst in umgekehrter Richtung angelegt, d. h. es fand ein sogenannter Klartransport statt. Dieser erfüllt zwei Zwecke: Zunächst gewährleistet er eine gute Kristallqualität, da Kristallkeime, die im Zuge der Ampullenvorbereitung auf die Senkenseite gelangt sind, zum Quellenbodenkörper zurücktransportiert werden. Darüber hinaus erfolgt durch den meist zwei- bis dreitägigen Klartransport die Umsetzung der Oxide im Quellenbodenkörper, d. h. eine Homogenisierung unter dem Einfluß des Transportmittels als Mineralisator. Die Transportzeit selbst wurde im Durchschnitt mit 6 bis 7 Tagen angesetzt.

Zur Probenpräparation und Durchführung der verwendeten analytischen Methoden sei auf den Anhang (Abschnitt 10.2) verwiesen.

---

### 3.2 Verwendete Chemikalien

#### *Darstellung und Verwendung der Oxide:*

Zur Darstellung von CoO, NiO, MnO und FeO wurden präparativ etablierte Methoden verwendet, die in der folgenden Tabelle detailliert aufgeführt sind. Die erhaltenen Produkte wurden röntgenographisch charakterisiert.[132] Bei der verwendeten Apparatur handelte es sich um einen Röhrenofen, der als Reaktionsraum ein Quarzglasrohr enthielt; die eigentliche Umsetzung zum Produkt erfolgte in einem Korundgefäß an zentraler Stelle des Quarzglasrohres. Dieses war beidseitig mit einer Schutzgasapparatur bzw. einem Gasdurchflußmesser verbunden.

Oxid	Präparationsmethode	Lit.
CoO	Erhitzen von $\text{Co}_3\text{O}_4$ (300 °C, $\text{H}_2$ , 8 h), Abkühlen im $\text{H}_2$ -Strom	[28]
NiO	Erhitzen von $\text{NiCO}_3 \cdot 2 \text{Ni(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (800 °C, $\text{N}_2$ , 4 h)	[29]
MnO	Erhitzen von $\text{MnCO}_3$ (550 °C, $\text{H}_2$ , 5 h), Abkühlen im $\text{H}_2$ -Strom	[30]
FeO	Langsames Erhitzen von $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{N}_2$ , 4 h $\rightarrow$ 520 °C), dann Erhitzen auf 900 °C (1 h)	[31]

**Tabelle 1** *Darstellung zweiwertiger 3d-Metalloxide*

Alle übrigen Oxide wurden vor Versuchsbeginn 24 h bei 200 °C getempert, um Wasserreste zu entfernen. Die eingewogenen Bodenkörpermengen bewegten sich stets im Bereich um 300 mg (Abschnitt 4) bzw. 2 g (Abschnitte 5 bis 8). Als Schutzgas zur Belüftung der ausgeheizten Quellenbodenkörper wurde Argon verwendet.

#### *Behandlung und Dosierung der Transportmittel:*

Die bei Raumtemperatur festen Transportmittel wurden ggf. bei 100 °C vorgetrocknet ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ ); abgeschmolzen wurde nach Einkühlung der evakuierten Ampullen mit flüssigem Stickstoff im Hochvakuum bei ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Der gewählte Transportmitteldruck

---

betrug hier 1 bar bei Raumtemperatur. HCl wurde in einem *Kipp*schen Apparat aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conc.) dargestellt.  $\text{Cl}_2$ -Gas wurde vor der Verwendung über  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Dosierung von  $\text{Cl}_2$  und HCl erfolgte im Rahmen der in Abschnitt 4 vorgestellten Experimente durch Abschmelzen im Durchströmverfahren (Transportmitteldruck 1 bar bei Raumtemperatur). Im Zuge der übrigen Experimente wurde, wenn nicht anders erwähnt, ein Transportmitteldruck von 0.7 bar bei Raumtemperatur durch Einkondensieren von  $\text{Cl}_2$  oder HCl über ein definiertes Volumenverhältnis und anschließendes Abschmelzen im Vakuum eingestellt. Der gewählte Druck ist hoch genug, um die gewünschten Transportraten zu erreichen, und ausreichend gering für einen vernachlässigbaren Konvektionsanteil.

---

## 4 Chemischer Transport fester Lösungen I: Studien an Spinellferriten und -chromiten

### 4.1 Theoretische Aspekte

#### 4.1.1 Bedeutung von Spinellen

Die Spinelle des Typs  $MM_2O_4$  gehören zu den technisch bedeutsamsten oxidischen Materialien. Von besonderem Interesse sind dabei die Spinellferrite der Form  $MFe_2O_4$ , die aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften als Trägermaterial zur Datenspeicherung eingesetzt werden. Oxidische Materialien mit magnetischen Eigenschaften sind aus zweierlei Gründen besonders für Anwendungszwecke geeignet:

- Magnetische Materialien, die gleichzeitig elektrische Isolatoren sind, weisen nur minimale Wirbelstromverluste auf. Dies gilt insbesondere für Spinelle und Granate.
- Die Variationsbreite der magnetischen Eigenschaften kann über die Zusammensetzung der Materialien durchgestimmt werden. Insbesondere die Spinellstruktur mit ihrer großen Toleranz gegenüber einer Substitution der Kationen und der Übergangsmöglichkeit von normalen zu inversen Spinellen bietet eine ideale Grundlage für die Maßschneidung von Materialeigenschaften. Insofern findet die hier angestrebte gezielte Darstellung von Mischspinellen über den chemischen Transport vor einem materialwissenschaftlich relevanten Hintergrund statt.

Ein bekanntes Beispiel für die Anwendung eines gemischten Spinells ist der Einsatz von  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  mit Zusätzen von  $CoFe_2O_4$  bei der Herstellung von Videokassetten. Auch in der Hochfrequenztechnik werden gemischte Spinelle benötigt: So werden Mangan-Zink-Ferrite beim Bau von Ablenkmagneten in Fernsehrohren verwendet, darüber hinaus auch Nickel-Zink-Ferrite. Substituierte Nickel- und Cobaltferrite (vgl. Abschnitt 4.5) sind in ihren Verwendungsmöglichkeiten besonders vielseitig: Sie sind in magnetischen Aufnahmemedien, Computer-Speicherchips, Mikrowellengeräten, Antennen, Transformatoren und Spulen zu finden.

Neben diesen klassischen Verwertungsmöglichkeiten für Spinelle werden zahlreiche weitere Einsatzgebiete diskutiert, deren Bandbreite durch einige neuere Arbeiten demonstriert wird:

So handelt es sich z. B. bei  $MgGa_2O_4:Co^{2+}$  [32] um ein interessantes Material für Lumineszenzanwendungen. Nickel-Manganite des Typs  $Mn^{2+}[Ni_x^{2+}Mn_x^{4+}Mn_{2-2x}^{3+}]O_4^{2-}$

werden im Hinblick auf die Herstellung von Thermistorkeramiken untersucht.[33] Cobalt-Eisen-Spinelle der Form  $\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$  bilden Kompositmaterialien mit Co-Fe-Legierungen.[34] Aufgrund der strukturell bedingten materialtechnischen Flexibilität der Spinelle sind diese naturgemäß auch Gegenstand umfangreicher theoretischer Arbeiten. Das Problem der Kationenverteilung auf die Tetraeder- und Oktaederplätze der Spinellstruktur ist vielfach im Sinne klassischer Betrachtungen zur Ligandenfeldstabilisierungsenergie für Spinellsysteme mit zwei verschiedenen Kationen diskutiert worden.[35], [36] Diese Überlegungen lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf die in den folgenden Kapiteln diskutierten Mischspinellsysteme mit drei oder vier verschiedenen Kationen übertragen.[55], [56] Entscheidende Grundlagen zur thermodynamischen Beschreibung quasibinärer fester Lösungen von Spinellen wurden von *Navrotsky* gelegt.[37], [38], [39], [40] Die Beiträge von *Schmalzried* zur Thermodynamik von Spinellphasen sind ebenfalls entscheidend für das genaue Verständnis dieser Systeme.[41], [42]

Die Vielfalt der physikochemischen Untersuchungsmöglichkeiten an festen Lösungen von Spinellen sei durch eine Auswahl neuerer Arbeiten auf diesem Gebiet demonstriert:

- *Optische Spektroskopie an  $\text{NiGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CrO}_4$*  [43]
- *Untersuchung des magnetischen Verhaltens und Neutronenbeugungsexperimente an  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$*  [44]
- *Mössbauer-Studien zur Kationenverteilung in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$*  [45]
- *katalytische Eigenschaften dünner Filme von  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$*  [46]

Diese Auswahl ließe sich um viele weitere Beispiele ergänzen, wie alleine aus den im Abschnitt 5.1 erwähnten Studien an substituierten Zink-Gallium-Spinellen deutlich wird.

#### 4.1.2 Chemischer Transport in Spinellsystemen

Der chemische Transport binärer Spinelle ist für viele Beispiele literaturbekannt. Es existieren jedoch nur vereinzelte Arbeiten zum gezielten chemischen Transport fester Lösungen binärer Spinelle und deren Charakterisierung. Daher wurde der Hauptteil der vorliegenden Arbeit einer Erweiterung dieses Gebietes um den Transport neuer Verbindungen, ihre physikochemische Untersuchung sowie um das theoretische Verständnis der Transportprozesse gewidmet.

---

Im folgenden sind repräsentativ einige Veröffentlichungen zum chemischen Transport von Spinellen mit mehr als zwei verschiedenen Kationen angeführt.

Spinellsystem	Transportmittel	Gradient / °C	Literatur
$Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$	Cl <sub>2</sub>	950 → 870	[47]
$Mn(Fe, Cr)_2O_4$	Cl <sub>2</sub>	1000 → 900	[48]
$Ni(Fe, Cr)_2O_4$	Cl <sub>2</sub>	1000 → 900	[48]
$Ni_{0.8}Fe_{0.2}Fe_2O_4$	HCl	1000 → 800	[49]
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	HCl	1100 → 1000	[50]
$Mg_{0.75}Mn_{0.536}Fe_{1.714}O_4$	HCl	1000 → 800	[50]
$Mg_{0.281}Mn_{0.469}Fe_{2.250}O_4$	HCl	1000 → 800	[50]
$Mg_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$	HCl	1000 → 800	[51]
$Mn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$	HCl	1000 → 800	[49]
$Mn_{1.286}Fe_{1.714}O_4$	HCl	1000 → 800	[49]
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	HCl	1100 → 1000	[50]
$Mn_{0.50}Zn_{0.45}Fe_{2.05}O_4$	HCl	1100 → 1000	[50]

**Tabelle 2** *Transportexperimente an festen Lösungen verschiedener Spinelle*

Das einzige Beispiel für den Transport und die Charakterisierung einer Mischspinellreihe ist im ersten Eintrag zu finden [47]: Die dargestellten Spinelle der Form  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) wurden röntgenographisch untersucht; ergänzend wurden Suszeptibilitätsmessungen und thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Gerade der Transport von MnO-haltigen Spinellen mit Cl<sub>2</sub> erwies sich aber im Zuge der hier durchgeführten Arbeiten aufgrund der oxidierenden Wirkung des Transportmittels als besonders problematisch (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Im Rahmen der übrigen Literaturbeispiele wird meist ausschließlich der Transport der angeführten Phase vorgestellt. Ausgangspunkt für die nun zu besprechenden Experimente waren die Ergebnisse von *Emmenegger*, dessen Transportexperimente an Ferrit-Chromit-Mischphasen zwar auf gute Transporteigenschaften dieser Systeme hindeuten, aber von keiner eindeutigen Charakterisierung der erhaltenen Senkenbodenkörper bezüglich Zusammensetzung und Eigenschaften untermauert werden.[48]

#### **4.2 Ziel der Untersuchungen und Vorstudien**

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, sind Spinelle verschiedenster Zusammensetzung geeignete Ausgangssubstanzen für chemische Transportreaktionen. Zum Zwecke der systematischen Bearbeitung dieses sehr weitläufigen Gebietes wurde zunächst eine Vielzahl von orientierenden Experimenten vor der Auswahl einiger geeigneter Systeme durchgeführt, die hier nicht im einzelnen wiedergegeben, sondern in ihren Ergebnissen zusammengefaßt werden sollen. Zwei zu untersuchende Einflußgrößen standen dabei im Vordergrund:

- *Bedeutung der Quellenbodenkörperzusammensetzung*
- *Auswahl des Transportmittels.*

Der präparative Schwerpunkt lag hier bei Spinellen der 3d-Metalloxide; als einzige Hauptgruppenmetalloxide wurden Magnesium- und Galliumoxid verwendet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Trends (TM = Transportmittel). Zunächst wurde in Vorexperimenten mit verschiedenen Transportmitteln das generelle Transportverhalten der untersuchten Systeme überprüft. Erwies sich dieses als zufriedenstellend (hohe Transportraten, gute Kristallqualität), so wurde ein geeignetes Transportmittel ausgewählt, die Anteile mindestens zweier Oxide im Quellenbodenkörper konstant gehalten und der Einfluß steigender Anteile eines weiteren Oxides auf den Transportprozeß in einer Reihe von Experimenten überprüft.

MO	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Transportverhalten (Vorexperimente)	Einfluß des QBK			
			konstanter Gehalt		variierter Gehalt	TM
CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gut	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeCl <sub>4</sub>
			CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>
MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gut	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeCl <sub>4</sub>
NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gut				
CoO, NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gut	NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CoO	HCl
MnO, CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gut				
MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	unzureichend	MgO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	Cl <sub>2</sub>
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	unzureichend				

**Tabelle 3** *Orientierende Experimente an Spinellsystemen (kursiv: Untersuchung einer Korrelation von QBK und SBK für wechselnde QBK-Anteile des Oxids)*

Die Ergebnisse, in denen eine deutliche Korrelation zwischen Quellen- und Senkenbodenkörperzusammensetzung festgestellt werden konnte, sind in den folgenden Abschnitten exemplarisch vorgestellt. Experimente unter Verwendung von MnO wurden zwar mit hohen Transportraten durchgeführt, sind aber nur unter Vorbehalt zu interpretieren, da oxidierend wirkende Transportmittel die Zweiwertigkeit des Mangans antasten können (vgl. dazu den Nachweis dieses Phänomens durch Einwirkung von Cl<sub>2</sub> in Abschnitt 5.2.2). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang ferner die Tatsache, daß durch Transport im System MnO/CoO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinelle mit vier verschiedenen Kationen zugänglich sind – ein Ergebnis, das im System NiO/CoO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Variation des Quellenbodenkörpers ebenfalls erzielt wurde. Es zeigt, wie vielfältig der chemische Transport fester Lösungen von Spinellen ausgeweitet werden kann und ist eines der sehr seltenen Beispiele für die Kontrolle eines Transportprozesses, an dem fünf verschiedene Elemente im Quellenbodenkörper beteiligt sind.

Der Einfluß verschiedener Transportmittel auf die in Tabelle 2 angeführten Systeme läßt sich kurz wiedergeben:

<b>Transportmittel</b>	<b>Einfluß auf den Transport von Mischspinellen</b>
<b>Cl<sub>2</sub></b>	gute Kristallqualität, hohe Transportraten
<b>HCl</b>	gute Kristallqualität, hohe Transportraten
<b>TeCl<sub>4</sub></b>	gute Kristallqualität, hohe Transportraten
<b>HgCl<sub>2</sub></b>	gute Kristallqualität, nur geringe Transportraten
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	gute Kristallqualität, nur geringe Transportraten
<b>I<sub>2</sub>/Schwefel</b>	nicht geeignet

**Tabelle 4** *Einfluß des Transportmittels*

Die Experimente in den Abschnitten 4.3 bis 4.5 wurden unter Verwendung der am besten geeigneten Transportmittel Cl<sub>2</sub>, HCl und TeCl<sub>4</sub> durchgeführt. Es wird deutlich, daß gezielte und gesteuerte Transportprozesse mit jedem dieser Transportmittel durchführbar sind.

### 4.3 Das System $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ : Einleitende Untersuchungen

In Anlehnung an die Arbeiten von *Emmenegger* [48] zum Transport von  $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  und  $\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  wurde einleitend das System  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  unter Verwendung von  $\text{TeCl}_4$  als Transportmittel im Temperaturgradienten von  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$  genauer untersucht, um ggf. Änderungen des Eisen-Chrom-Verhältnisses im Senkenbodenkörper in Abhängigkeit vom eingesetzten Quellenbodenkörper zu verfolgen. *An dieser Stelle soll die hier, wie auch im folgenden, gewählte experimentelle Strategie kurz begründet werden:*

Die Anreicherung einer Komponente im eingesetzten Quellenbodenkörper erfolgte stets in der Weise, daß ein Austauschexperiment ermöglicht und keine diskrete Spinell-Mischphase bereits vorgelegt wurde. *Beispiel:* Im vorliegenden System wurden stets konstante Stoffmengen  $\text{CoO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Verhältnis 1 : 1 vorgelegt und mit einem steigenden Anteil  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  versehen. Setzt man eine scharf definierte Spinellphase exakter Stöchiometrie zu Beginn des Transports ein, so verändern sich die Aktivitätsverläufe im Quellenbodenkörper mit dem Einsetzen der Transporteaktion abrupt, bis eine Mischungslücke erreicht wird, in der die Aktivitäten unabhängig von der Zusammensetzung sind – dies kann zu Inhomogenitäten im Transportverhalten führen. Bewegt man sich zu Beginn des Experimentes jedoch außerhalb einer stöchiometrischen Zusammensetzung, so ist die Chance größer, auch in Unkenntnis des detaillierten Phasendiagramms in einen Bereich konstanter Aktivitäten einzutreten und so einen klar definierten Transportprozeß zu erzeugen. Die Annahme, daß in den meisten Fällen eine Spinellphase als thermodynamisch stabilste Komponente abgeschieden wird, erscheint plausibel und wird durch die folgenden Experimente bestätigt.

#### 4.3.1 Experimentelle Auswertung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde eine Abstufung der verwendeten Transportmittel nach ihrer Eignung für Spinellsysteme aufgestellt. Diese kann z. B. anhand des Systems  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  konkretisiert werden. Mit Chlor und  $\text{TeCl}_4$  wurden die besten Ergebnisse erzielt;  $\text{TeCl}_4$  wurde trotz kleinerer Transportraten gegenüber  $\text{Cl}_2$  aufgrund der besseren Kristallqualität der Vorzug gegeben. Die Mischspinelle liegen in Form gut ausgebildeter Oktaeder von 1 – 2 mm Kantenlänge vor; teilweise erfolgt die Abscheidung auch in einkristalliner Form. Ausgewählte Experimente zum Transportmitteleinfluß sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Transport- mittel	Senke (Phasen)	TR ( $\text{mg h}^{-1}$ )
	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1	1.5		1.5	Cl <sub>2</sub>	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.1
2	5.0	5.0	5.0	Cl <sub>2</sub>	CoFe <sub>1.06</sub> Cr <sub>0.94</sub> O <sub>4</sub>	2.2
3				TeCl <sub>4</sub>	CoFe <sub>1.42</sub> Cr <sub>0.58</sub> O <sub>4</sub>	< 0.03
4				NH <sub>4</sub> Cl	Fe <sub>1.76</sub> Cr <sub>0.24</sub> O <sub>3</sub>	< 0.03
5	1.6	0.8	0.8	Cl <sub>2</sub>	CoFe <sub>1.06</sub> Cr <sub>0.94</sub> O <sub>4</sub>	0.2
6	1.6	0.8	0.8	TeCl <sub>4</sub>	CoFe <sub>1.12</sub> Cr <sub>0.88</sub> O <sub>4</sub>	< 0.03
7	1.6	0.8	0.8	HgCl <sub>2</sub>	CoFe <sub>1.64</sub> Cr <sub>0.36</sub> O <sub>4</sub> Fe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	> 0.03
8	1.6	0.8	0.8	I <sub>2</sub> /S	kein Transport	

**Tabelle 5** *Einfluß des Transportmittels im System CoO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

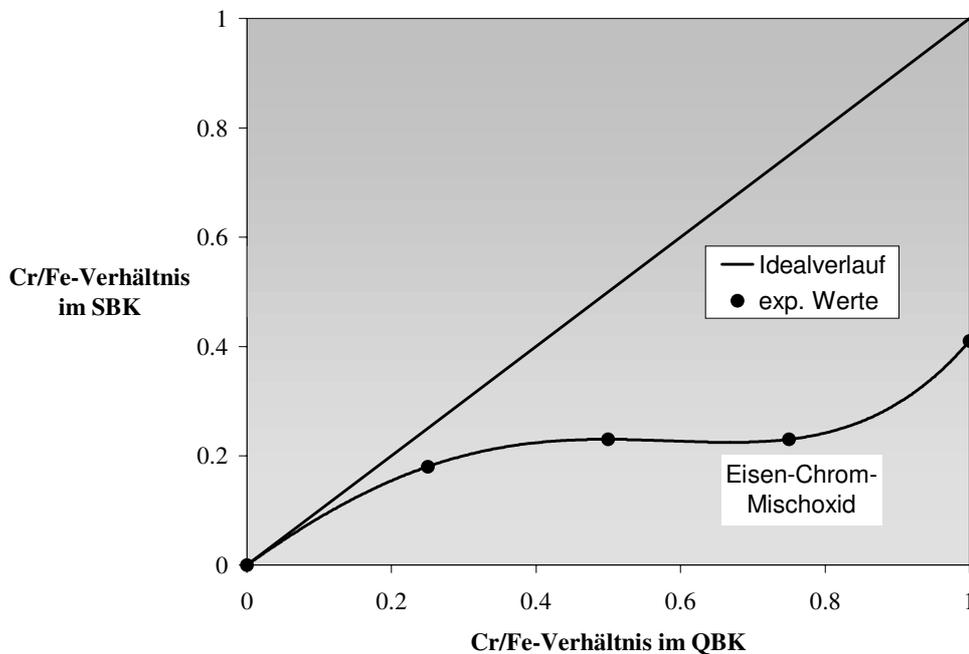
Die transportchemischen und röntgenographischen Ergebnisse zum Einfluß steigender Anteile von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Quellenbodenkörper sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt; die angegebenen Zusammensetzungen basieren auf EDX-Untersuchungen.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR ( $\text{mg h}^{-1}$ )	a (pm)	V <sub>Zelle</sub> ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )
	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	0.8	0.8	---	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	840.59(7)	593.94(9)
2	0.8	0.8	0.2	CoFe <sub>1.70</sub> Cr <sub>0.30</sub> O <sub>4</sub>	0.2	837.58(5)	587.59(6)
3	0.8	0.8	0.4	CoFe <sub>1.63</sub> Cr <sub>0.37</sub> O <sub>4</sub>	0.2	839.46(5)	591.55(6)
4	0.8	0.8	0.6	Fe <sub>1.62</sub> Cr <sub>0.38</sub> O <sub>3</sub>	0.07	a = 501.94(7) c = 1367.11(14)	298.29(5)
5	0.8	0.8	0.8	CoFe <sub>1.42</sub> Cr <sub>0.58</sub> O <sub>4</sub>	0.1	836.98(9)	586.33(11)

**Tabelle 6** *Ergebnisse im System CoO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Temperaturgradient 1000 → 900 °C, Transportmittel TeCl<sub>4</sub>)*

### 4.3.2 Diskussion

Es wird deutlich, daß prinzipiell eine Erhöhung des Chromanteils im Senkenbodenkörper über die Anreicherung im Quellenbodenkörper möglich ist. Es treten jedoch zwei Einschränkungen auf: Die in der Senke gefundenen Chrom/Eisen-Verhältnisse liegen deutlich unter den in der Quelle vorgegebenen Werten. Des weiteren wurde in Experiment Nr. 4 keine Spinellphase im Senkenbodenkörper erhalten, sondern ein Eisen-Chrom-Mischoxid des Typs  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ . Die folgende Grafik veranschaulicht die Verhältnisse, dabei entspricht die Gerade den idealen Senkenbodenkörperzusammensetzungen bei vollständig verlaufendem Austausch. Dieser Fall des kongruenten Transportes wird im folgenden als ideal bezeichnet.



**Abbildung 2** Vorgegebener (Quelle) und experimentell beobachteter Verlauf (Senke) des Eisen-Chrom-Verhältnisses

Die Gitterkonstanten der Mischphase  $\text{Fe}_{1,62}\text{Cr}_{0,38}\text{O}_3$  stimmen gut mit den Literaturwerten für  $\text{Fe}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$  (rhomboedrisch, Raumgruppe R,  $a = 501,7(1)$  pm,  $c = 1364,3(3)$  pm) überein.[52] Die Gitterkonstanten der Spinellphasen zeigen eine leichte Abnahme mit steigendem Chromgehalt.

Diese einleitende Untersuchung des Systems  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  zeigt also, daß die gezielte Darstellung von Ferrit-Chromit-Mischspinellen bei bekanntem Anreicherungsverhalten einer Komponente im ausgewählten Transportsystem möglich ist.

#### 4.4 Das System $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$

Im System  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  wurde der Einfluß steigender  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Anteile im Quellenbodenkörper auf die Zusammensetzung der transportierten Mischspinelle untersucht. Es ist eine deutliche Korrelation erkennbar: Mit steigendem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Quellenbodenkörpers nimmt auch der Galliumanteil in den erhaltenen Senkenbodenkörpern zu. Das Transportverhalten kann durch Modellrechnungen erfaßt werden.

##### 4.4.1 Experimentelles

Für die Experimente im System  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  wurde das Transportmittel  $\text{Cl}_2$  verwendet und eine Transporttemperatur von  $1000 \rightarrow 900 \text{ °C}$  gewählt. Die erhaltenen Kristalle fielen teils in Form von Kompaktkristallen von 2 – 3 mm Durchmesser, teils einkristallin an. Die in Tabelle 7 angegebenen Zusammensetzungen basieren auf Mikrosondeanalysen an ausgewählten Kristallen. Ergänzend wurden EDX-Analysen auf der Oberfläche ausgewählter Proben durchgeführt, die nur wenig von den Mikrosondeanalysen abweichen und daher im folgenden nicht berücksichtigt sind.

Den experimentellen Daten sind drei klare Trends im Transportprozeß zu entnehmen:

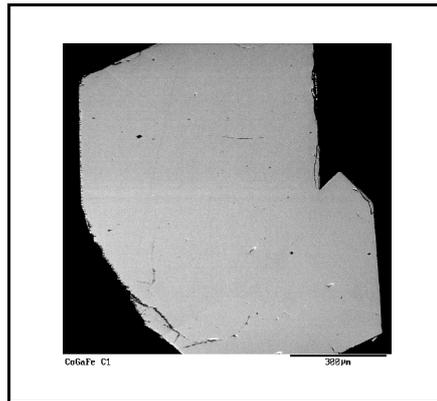
- Die Abscheidung eines Mischspinells findet durchgängig und mit guten Transportraten statt.
- Die transportierten festen Spinellösungen sind homogen zusammengesetzt und weisen gemäß dem steigenden  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Anteil im Quellenbodenkörper einen zunehmenden Galliumgehalt auf.
- Mit steigendem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Anteil im Quellenbodenkörper tritt die Abscheidung eines Mischoxids vom Typ  $(\text{Fe}, \text{Ga})_2\text{O}_3$  als Nebenphase auf, deren Galliumgehalt ebenfalls mit dem Quellenbodenkörper korreliert (Experimente 2 – 5). In Experiment 4 konnte die Anwesenheit dieser orthorhombischen Phase nur röntgenographisch belegt werden. Die Gitterkonstanten stimmen gut mit den Werten für  $\text{GaFeO}_3$  (orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pc}21n$ ,  $a = 873.70 \text{ pm}$ ,  $b = 938.51 \text{ pm}$ ,  $c = 507.84 \text{ pm}$ ) überein.[53]

Detaillierte Angaben zu den Transportexperimenten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	a ( $\mu\text{m}$ )
	CoO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
1	0.8	0.8	0.1	CoFe <sub>1.72</sub> Ga <sub>0.28</sub> O <sub>4</sub>	1.0	<b>CoFe<sub>1.85</sub>Ga<sub>0.15</sub>O<sub>4</sub></b> Fe <sub>1.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.6 (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 4.8 (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 1.6 (Fe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> )	837.52(14)
2	0.8	0.8	0.2	CoFe <sub>1.62</sub> Ga <sub>0.38</sub> O <sub>4</sub>	0.8	<b>CoFe<sub>1.64</sub>Ga<sub>0.36</sub>O<sub>4</sub></b> Fe <sub>1.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.6 (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 4.8 (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 2.6 (Fe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> )	838.10(6)
3	0.8	0.8	0.4	CoFe <sub>1.25</sub> Ga <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sub>1.63</sub> Ga <sub>0.37</sub> O <sub>3</sub> )	1.1	<b>CoFe<sub>1.21</sub>Ga<sub>0.79</sub>O<sub>4</sub></b> Fe <sub>1.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.6 (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 4.8 (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 2.6 (Fe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> )	837.44(7)
4	0.8	0.8	0.6	CoFe <sub>1.08</sub> Ga <sub>0.92</sub> O <sub>4</sub>	0.5	<b>CoFe<sub>0.79</sub>Ga<sub>1.21</sub>O<sub>4</sub></b> Fe <sub>1.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.6 (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 1.8 (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 2.6 (Fe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> )	834.94(16) a = 873.2(4) b = 938.1(5) c = 507.8(2)
5	0.8	0.8	0.8	CoFe <sub>0.83</sub> Ga <sub>1.17</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sub>0.89</sub> Ga <sub>1.11</sub> O <sub>3</sub> )	0.6	<b>CoFe<sub>0.37</sub>Ga<sub>1.63</sub>O<sub>4</sub></b> Fe <sub>1.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	5.6 (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 1.8 (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 2.6 (Fe <sub>1.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub> )	835.63(3)

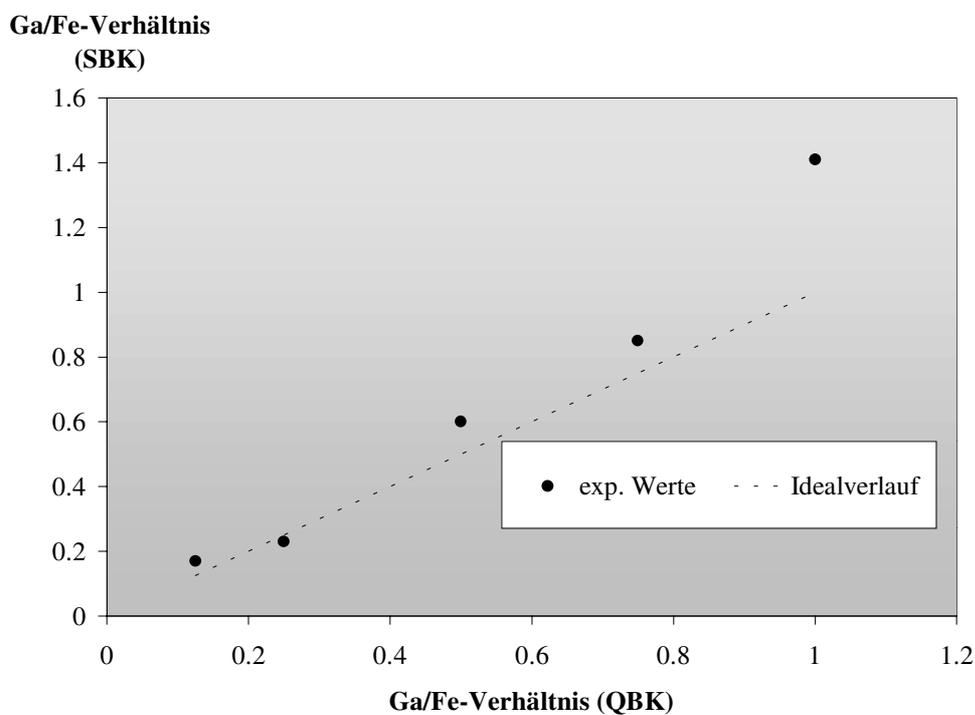
**Tabelle 7** *Transportergebnisse im System CoO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C); die Hauptprodukte im theoretisch ermittelten Senkenbodenkörper sind fett gedruckt*

Die homogene Verteilung des Galliumoxids in der CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinellmatrix wird anhand des Elektronenrückstreubildes deutlich:



**Abbildung 3** *Elektronenrückstreubild der Phase  $\text{CoFe}_{1.85}\text{Ga}_{0.15}\text{O}_4$*

Die Korrelation zwischen dem vorgegebenen und dem im Senkenbodenkörper erhaltenen Gallium/Eisen-Verhältnis läßt sich für die erhaltenen Mischspinelle graphisch anschaulich wiedergeben. Lediglich im letzten Experiment der Versuchsreihe wird das durch den linearen Verlauf symbolisierte ideale Verhalten, das bei vollständigem Austausch von Eisen gegen Gallium im Senkenbodenkörper zu beobachten wäre, durch den überproportional hohen experimentellen Galliumgehalt übertroffen.



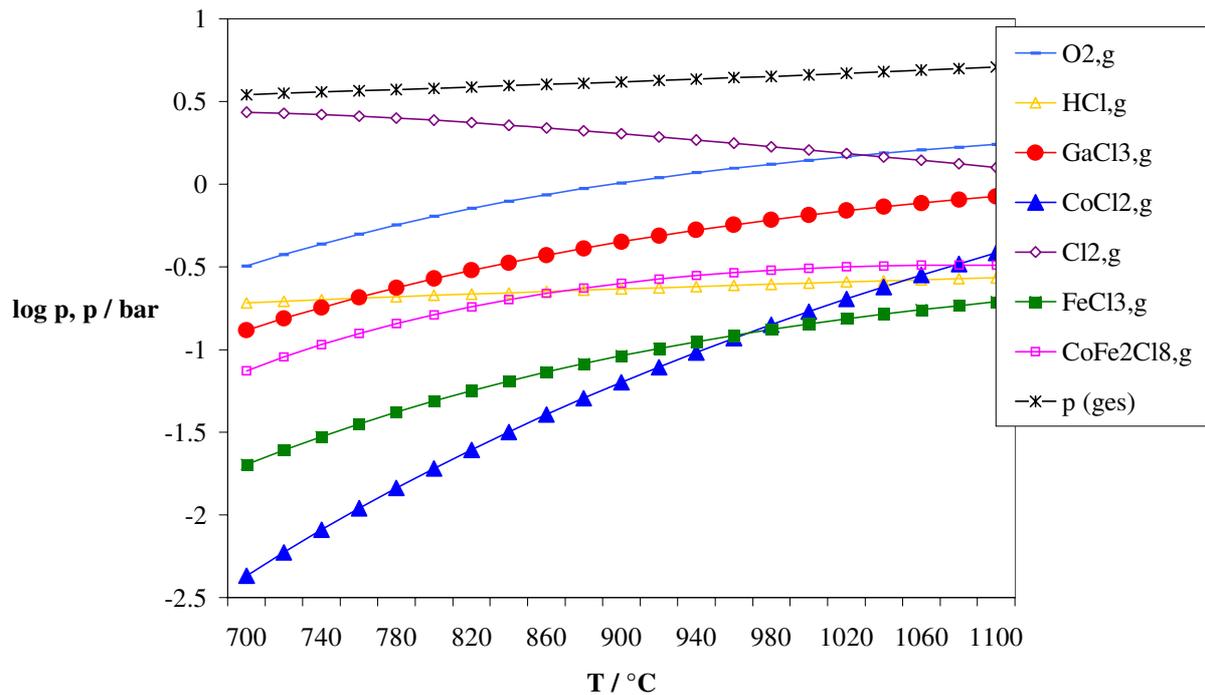
**Abbildung 4** *Vorgegebene und im Senkenbodenkörper gefundene Ga/Fe-Verhältnisse*

#### 4.4.2 Diskussion

Das Transportverhalten im System  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  wurde unter Verwendung des Programms CVTrans (Abschnitt 2.3.4) rechnerisch modelliert. Hierbei wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen: Die thermodynamischen Daten der in die Rechnung einbezogenen Mischphasen wurden nach den in Abschnitt 2.3.4.1 erörterten Methoden thermodynamisch beschrieben. Als Startparameter wurden die eingesetzten Stoffmengen der Oxide sowie nur  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_3$  und  $\text{FeCrO}_3$  als weitere mögliche feste Phasen vorgegeben. Die in Tabelle 7 angeführten theoretisch zu erwartenden Senkenbodenkörper sind durch die Formulierung des gemischten Spinells der Form  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_4$  aus den berechneten transportierten Stoffmengen für  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  entstanden. Um den Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, wurden die beiden Spinelle zum Mischspinell zusammengefaßt.

Die berechneten Anteile von  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  im Senkenbodenkörper sollten also die experimentell gefundenen Gallium-Eisen-Verhältnisse in den Mischspinellen widerspiegeln. Der experimentell beobachtete Trend zur Anreicherung von Gallium wird durch die so erhaltenen Zusammensetzungen in der Tat deutlich wiedergegeben und liefert im Falle der Experimente 1 – 3 sogar ein sehr genaues Bild der Phasenverhältnisse. Auch der ab Experiment 3 zu beobachtende Transport des  $(\text{Fe}, \text{Ga})_2\text{O}_3$ -Mischoxides wird erfaßt, da die Rechnung eine von Exp. 1 bis Exp. 5 zunehmende Abscheidung von  $\text{Fe}_{1,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_3$  anzeigt. Lediglich der steigende Galliumanteil in  $(\text{Fe}, \text{Ga})_2\text{O}_3$  wird im Modell nicht wiedergegeben. Dies liegt aber aufgrund der abgeschätzten Daten durchaus im Rahmen der zu erwartenden Ungenauigkeiten. Die berechneten Transportraten sind aus dem gleichen Grund etwas zu hoch.

Als transportwirksame Gasspezies fungieren primär  $\text{GaCl}_{3,g}$ ,  $\text{FeCl}_{3,g}$ ,  $\text{CoCl}_{2,g}$  und  $\text{CoFe}_2\text{Cl}_{8,g}$  wie aus der folgenden Abbildung ersichtlich wird. Die Gasphasenzusammensetzung über dem System  $\text{CoO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde repräsentativ für Experiment 1 (Tabelle 7) mit dem Programm CVTrans berechnet. Hier, wie auch in allen folgenden Rechnungen, wurden sämtliche im Anhang 10.3 aufgeführten zum System gehörenden Gasphasenspezies berücksichtigt. Anmerkungen zu den thermodynamischen Werten ternärer Gasphasenspezies sind Anhang 10.6 zu entnehmen.



**Abbildung 5** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ , Experiment Nr. 1)

Für Experiment Nr. 5 ergibt sich ein analoger Verlauf. Die Kurvenverläufe für  $\text{CoCl}_{2,g}$ ,  $\text{GaCl}_{3,g}$ ,  $\text{FeCl}_{3,g}$  und  $\text{CoFe}_2\text{Cl}_{8,g}$  im Bereich zwischen 1000 und 900 °C lassen ein gutes Transportverhalten der beteiligten Oxide erwarten. Die Steigung der Partialdruckkurve für  $\text{CoCl}_{2,g}$  ist in diesem Bereich am größten, und die Absolutwerte für die Partialdrücke des  $\text{CoFe}_2\text{Cl}_{8,g}$  liegen über denen für  $\text{FeCl}_{3,g}$ , so daß die Abscheidung der cobalthaltigen Spinellphasen gegenüber den Mischoxiden der Form  $(\text{Fe}, \text{Ga})_2\text{O}_3$  begünstigt sein sollte. Dies wird auch experimentell beobachtet.

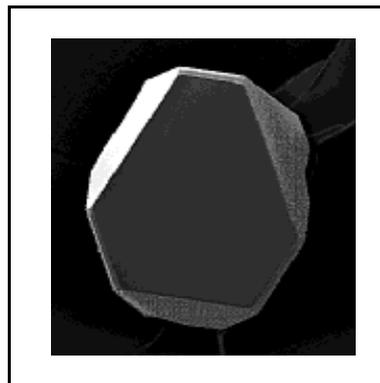
#### 4.5 Das System $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Der chemische Transport von Verbindungen mit fünf verschiedenen Elementen ist bislang nur anhand sehr weniger Beispiele beschrieben worden. In neuerer Zeit wurde z. B. über die Transportreaktion von  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2(1-y)}\text{Te}_y$  ( $x = 0, 0.7$ ;  $y = 0.135, 0.65, 0.4$ ) mit  $\text{I}_2$  berichtet [54]; Literaturangaben zu oxidischen Systemen oder weiteren systematischen Untersuchungen dieser Art sind noch seltener. Daher wurde die letzte Versuchsreihe an Chromit-Ferrit-Spinellsystemen unter Einbeziehung vier verschiedener 3d-Metalloxide durchgeführt.

Im System  $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  können Spinelle mit vier verschiedenen Kationen kontrolliert abgeschieden werden. Durch steigenden CoO-Zusatz im Quellenbodenkörper läßt sich der CoO-Anteil in der Senke steuern. Der Verlauf des Transportes kann mit Hilfe von Modellrechnungen verstanden werden.

##### 4.5.1 Experimentelles

Im Falle des Systems  $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurde HCl als noch verbleibendes der drei optimal geeigneten Transportmittel  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  und HCl gewählt. Die Transportexperimente wurden im Temperaturgefälle von  $1000 \rightarrow 800$  °C durchgeführt. Es wurden stets Mischspinelle erhalten, die in Form von Kompaktkristallen von 1 – 2 mm Durchmesser oder einkristallin vorlagen.



**Abbildung 6** Einkristall im System  $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  (REM-Aufnahme)

Die erhaltenen Produkte wurden EDX-spektroskopisch und röntgenographisch anhand von Einkristallen charakterisiert. Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse von Experimenten und Modellrechnungen wieder.

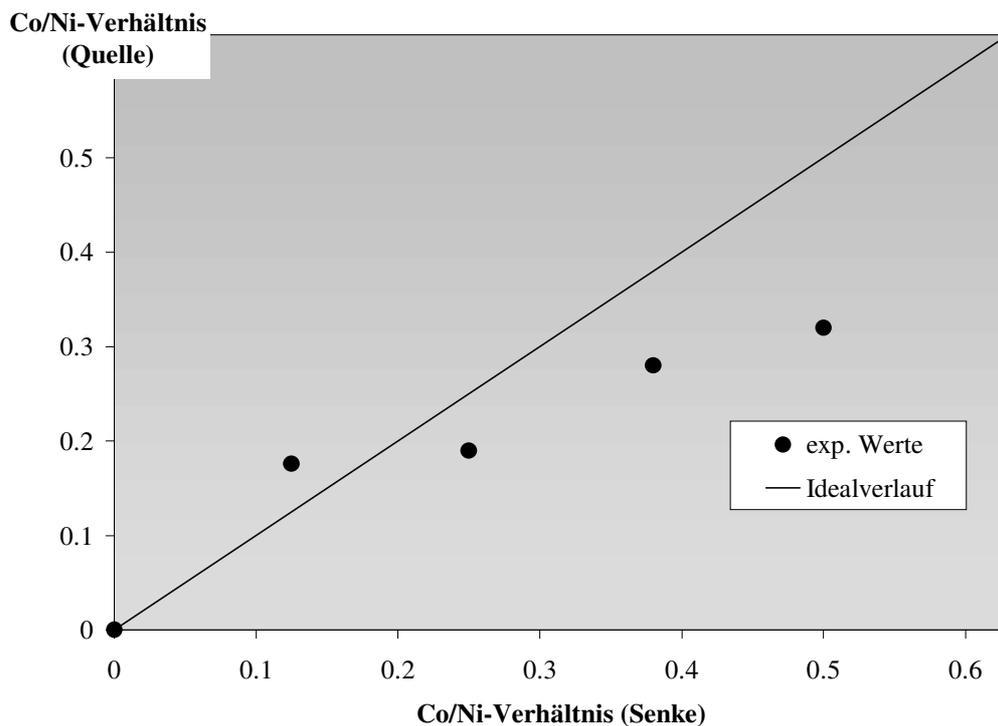
Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)				Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	a (pm)	V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO						
1	0.40	0.40	0.40	0.05	Ni <sub>0.85</sub> Co <sub>0.15</sub> Fe <sub>1.07</sub> Cr <sub>0.93</sub> O <sub>4</sub>	0.07	<b>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.1</sub>Cr<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub></b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<b>0.01</b>	829.0(7)	569.7(8)
2	0.40	0.40	0.40	0.10	Ni <sub>0.84</sub> Co <sub>0.16</sub> Fe <sub>1.14</sub> Cr <sub>0.86</sub> O <sub>4</sub>	0.07	<b>Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.1</sub>Cr<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub></b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<b>0.01</b>	829.5(8)	570.7(9)
3	0.40	0.40	0.40	0.15	Ni <sub>0.78</sub> Co <sub>0.22</sub> Fe <sub>1.20</sub> Cr <sub>0.80</sub> O <sub>4</sub>	0.10	<b>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>1.2</sub>Cr<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub></b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<b>0.01</b>	831.8(9)	576(1)
4	0.40	0.40	0.40	0.20	Ni <sub>0.76</sub> Co <sub>0.24</sub> Fe <sub>1.33</sub> Cr <sub>0.67</sub> O <sub>4</sub>	0.30	<b>Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>1.2</sub>Cr<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub></b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<b>0.01</b>	830.7(6)	573.2(7)
5	0.40	0.40	0.40	0.25	Ni <sub>0.68</sub> Co <sub>0.32</sub> Fe <sub>1.32</sub> Cr <sub>0.68</sub> O <sub>4</sub>	0.10	<b>Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>1.3</sub>Cr<sub>0.7</sub>O<sub>4</sub></b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<b>0.01</b>	832(1)	576(1)

**Tabelle 8**    *Transportexperimente im System NiO/CoO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel HCl, 1000 → 800 °C)*

#### 4.5.2 Diskussion

##### *Zusammensetzung der erhaltenen Transportprodukte:*

Die zu überprüfende Korrelation ist klar erkennbar: Steigt der CoO-Anteil im Quellenbodenkörper, so nimmt er auch im Senkenbodenkörper zu. Die folgende Grafik zeigt, daß die Anreicherung von Co(II) in den abgeschiedenen Kristallen zwar meist unter den in der Quelle vorgegebenen Werten liegt, aber insgesamt eine deutliche Zunahme erfährt.



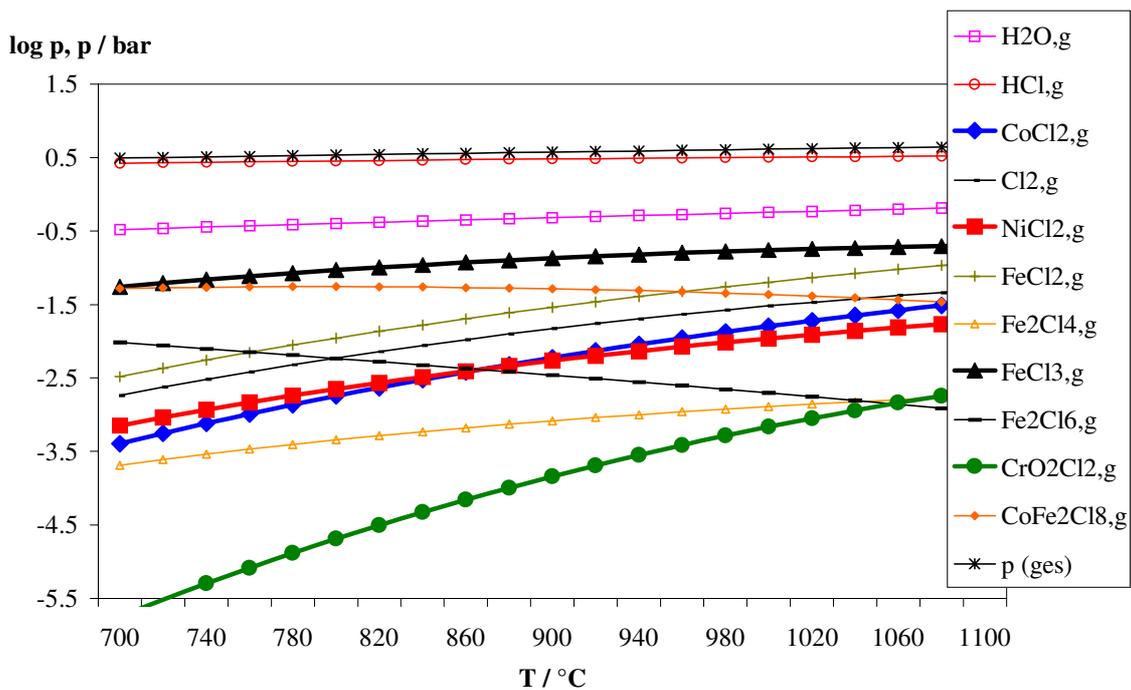
**Abbildung 7** Vergleich des Cobaltgehaltes in der Senke mit dem Idealfall

Die Gehalte von Eisen und Chrom sind leichten Schwankungen unterworfen; in allen Fällen überwiegt jedoch der Eisen- den Chromgehalt. Innerhalb gewisser experimenteller Grenzen ist also der kontrollierte Transport eines Systems mit fünf verschiedenen Elementen möglich.

##### *Modellrechnungen:*

Um die Rechnungen überschaubar zu gestalten, wurde im Falle des vorliegenden Systems von folgenden Startparametern ausgegangen: Die separaten Oxide wurden als Edukte vorgegeben, und es wurde zusätzlich eine Mischphase als mögliches Produkt angesetzt, deren Zusammensetzung weitgehend der experimentell erhaltenen entsprach. Tabelle 8 zeigt deutlich, daß die Phasen der Form  $(\text{Ni, Co})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$  bevorzugt abgeschieden werden. Die

weiteren für den Senkenbodenkörper berechneten Phasen sind demgegenüber von untergeordneter Bedeutung. Auch die Größenordnung der Transportraten zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die transportwirksamen Gasphasenspezies sind der folgenden Abbildung zu entnehmen. Repräsentativ wurde der Verlauf für Experiment Nr. 1 (Tabelle 8) wiedergegeben.



**Abbildung 8** Gasphase über dem System  $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Transportmittel  $\text{HCl}$ )

Die Steigungen aller Partialdruckkurven der transportrelevanten Spezies  $\text{CoCl}_2,\text{g}$ ,  $\text{NiCl}_2,\text{g}$ ,  $\text{FeCl}_3,\text{g}$ ,  $\text{CoFe}_2\text{Cl}_8,\text{g}$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2,\text{g}$  sind im Bereich von  $1000 \rightarrow 800 \text{ } ^\circ\text{C}$  negativ; das experimentell beobachtete Verhalten im gewählten Temperaturgradienten ist also verständlich. Die Steigung der Kurve für  $\text{CoCl}_2,\text{g}$  ist geringfügig steiler als die für  $\text{NiCl}_2,\text{g}$  – beide liegen jedoch in der gleichen Größenordnung. Dies erklärt das günstige Austauschverhalten der beiden entsprechenden Oxide. Schließlich wird die Anreicherung von Fe(III) in den abgeschiedenen Spinellen durch die Tatsache erklärbar, daß der Partialdruck von  $\text{FeCl}_3,\text{g}$  um mehrere Größenordnungen über dem von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2,\text{g}$  liegt. Infolge der Verwendung des Transportmittels  $\text{HCl}$  gewinnt auch  $\text{FeCl}_2,\text{g}$  als Gasphasenspezies an Bedeutung. Eine Abscheidung Fe(II)-haltiger Phasen auf der Senkenseite wird jedoch weder experimentell noch theoretisch ermittelt.

## 5 Chemischer Transport fester Lösungen II: Substituierte Zink-Gallium-Spinelle

### 5.1 Theoretische Aspekte

Die vorangegangenen Abschnitte über Studien an Spinellferriten und -chromiten zeigen, daß eine gezielte Darstellung fester Lösungen von Spinellen durch den chemischen Transport prinzipiell möglich ist. Im folgenden soll dieser Sachverhalt nun genutzt werden, um Mischspinelle zu synthetisieren, die weiteren analytischen Methoden zugänglicher sind. Insbesondere die exakte Aufklärung der Kationenverteilung ist bei den in Abschnitt 4 bearbeiteten Spinellsystemen nicht einfach; generell sind im Falle ternärer Spinelle keine einfachen „site preference“-Abschätzungen wie für die binären Spinelle mehr möglich.[55], [56] Vor diesem Hintergrund ist es sinnvoll, einen Spinell als **Matrix für Austauschexperimente** zu wählen, der eine reguläre Verteilung von Anionen und Kationen aufweist. Die Wahl fiel hierbei auf Zink-Gallium-Spinell,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , der neben der Regularität noch weitere Vorteile besitzt: Zink- und Galliumoxid zeigen generell gute Transporteigenschaften und sind stabil gegenüber oxidierenden Transportmitteln. Schließlich ist  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  farblos und somit ein geeignetes Wirtssystem für die optische Spektroskopie verdünnter fester Lösungen.

- Zink-Gallium-Spinell selbst verfügt über einige interessante Eigenschaften, von denen die Lumineszenz wohl die bedeutendste ist.[57] Generell sind oxidische lumineszente Materialien in Anwendungen gegenüber sulfidischen Komponenten vorteilhafter, da sie stabiler sind und beim Beschuß mit Elektronen die Bildung korrosiver Gase entfällt. Aufgrund der blauen Emission, die nur von wenigen Stoffen gewährleistet wird, findet Zink-Gallium-Spinell in der Displaytechnik Verwendung.

Darüber hinaus weist  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Halbleitereigenschaften auf.[58] Ferner kann Zink-Gallium-Spinell als Grundlage für Sensormaterialien eingesetzt werden.[59]

- Die Substitution des Zinks durch andere **zweiwertige Kationen** erzeugt eine Reihe interessanter Mischkristalle, von denen die des Typs  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  technisch relevant sind, da sie als grün-emittierende Phosphormaterialien z. B. in der Bildschirmtechnik eingesetzt werden.[60] Daneben sind Spinelle auf Zink-Gallium-Basis wie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  von theoretischem Interesse, da sie die UV-Vis-spektroskopische Charakterisierung definierter Koordinationsverhältnisse des im Unterschuß enthaltenen Kations erlauben.[61]

• Ersetzt man in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Gallium durch andere **dreiwertige Kationen**, so ergeben sich Ansatzpunkte für vielfältige physikochemische und röntgenographische Studien. Als Beispiele seien hier Arbeiten zur Kationenverteilung im System  $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ , die als regulär beschrieben wird, genannt.[62], [63] Optische Spektroskopie an Eisen(III)-haltigem Zink-Gallium-Spinell liefert Einblicke in das spektroskopische Verhalten von  $\text{Fe}^{3+}$  in oktaedrischer Koordinationsumgebung.[64] Auch die Substitution der Galliumionen durch dreiwertiges Chrom erzeugt Mischspinelle mit regulärer Kationenverteilung.[65] Sie sind z. B. geeignete Ausgangsmaterialien für Untersuchungen des magnetischen Verhaltens auf das Auftreten eines Spinglaszustandes [66], [67] oder für ESR-spektroskopische Studien.[68] Diese Vielfalt von Untersuchungsmöglichkeiten an einem relativ überschaubaren Spinellsystem soll im folgenden Teil dieser Arbeit um einige weitere Charakterisierungsvarianten ergänzt werden.

## 5.2 Zielsetzung und Vorstudien

### 5.2.1 Strategische Überlegungen

Die durchgeführten Transportexperimente an substituierten Zink-Gallium-Spinellen wurden wie folgt strukturiert:

1. Auswahl geeigneter Systeme durch Voruntersuchungen
2. Genaue Charakterisierung des Transportverhaltens im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$
3. Einfluß von 3d-Metalloxiden des Typs MO (CoO, NiO)
4. Einfluß von 3d-Metalloxiden des Typs  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Die Betrachtungen wurden jeweils vergleichend für zwei Transportmittel durchgeführt ( $\text{Cl}_2$ , HCl). Um im Vorfeld der detaillierten Untersuchungen bereits geeignete Systeme auszuwählen, wurden orientierende Experimente durchgeführt, um die Löslichkeit verschiedener Metalloxide in Zink-Gallium-Spinell zu untersuchen. Als Transportmittel wurde hierbei jeweils  $\text{Cl}_2$  verwendet. Die folgende Tabelle zeigt die ermittelten Trends, aus denen hervorgeht, daß CoO, NiO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  die besten Ergebnisse liefern. Daher wurden diese Oxide für weitere Transportexperimente ausgewählt.

Zusatzoxid im System ZnO/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Transportverhalten
NiO	gute Transportraten u. Löslichkeiten in ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CoO	gute Transportraten u. Löslichkeiten in ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gute Transportraten u. Löslichkeiten in ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gute Transportraten u. Löslichkeiten in ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CdO	Löslichkeit maximal 1 at %
FeO	Löslichkeit maximal 1 at %, Oxidation zu Fe <sup>3+</sup>
MnO	gut, aber: Oxidation zu Mn <sup>3+</sup>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Löslichkeit maximal 1 at %
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Löslichkeit maximal 1 at %
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	stark inhomogene Senkenbodenkörper
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	keine Löslichkeit beobachtet
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	keine Löslichkeit beobachtet

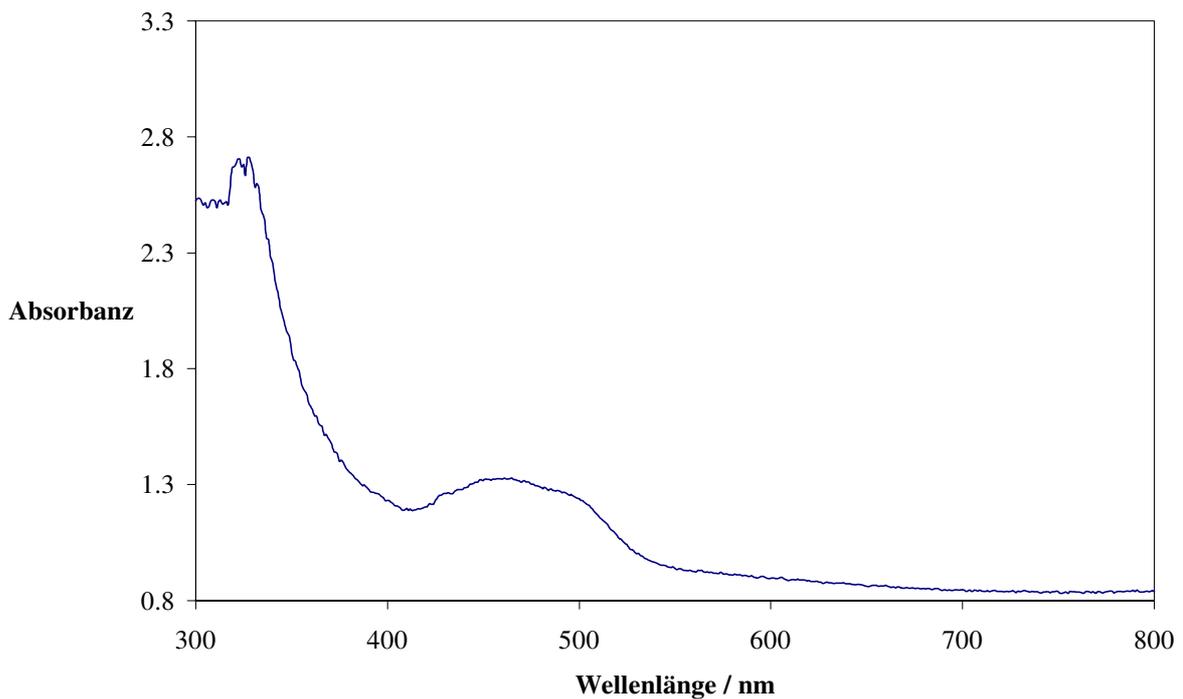
**Tabelle 9** *Orientierungsexperimente zur Löslichkeit verschiedener Oxide in Zink-Gallium-Spinell*

Die Löslichkeit von Seltenerdoxiden in Zink-Gallium-Spinell konnte nicht nachgewiesen werden. Dennoch liefern Systeme der Form ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interessante präparative Ansatzpunkte, da ausgehend von ihnen der Transport von Seltenerdgranaten der Form Ln<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> möglich ist. Eine detaillierte Beschreibung dieses Sachverhaltes ist in Abschnitt 5.10 zu finden.

Die genauen transportchemischen und röntgenographischen Ergebnisse ausgewählter Orientierungsexperimente sind Tabelle 11 (S. 44) zu entnehmen. Im Falle der Verwendung von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trat, ähnlich wie im Falle des im nächsten Abschnitt behandelten Experimentes mit MnO, eine Oxidation zu Sb(V) durch das verwendete Cl<sub>2</sub> ein. Die erhaltenen Gitterkonstanten der zweiten neben ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> im Quellenbodenkörper vorliegenden Phase stimmen gut mit den Literaturwerten für GaSbO<sub>4</sub> überein (tetragonal; a = 460 pm; c = 303.4 pm).[69]

### 5.2.2 Optische Spektroskopie an manganhaltigem Zink-Gallium-Spinell

Im Falle des Austauschexperimentes mit MnO wurden im Senkenbodenkörper Kristalle von tiefdunkelroter Farbe erhalten. Dieses Farbverhalten ist für Mangan(III) charakteristisch und gibt zu der Vermutung Anlaß, daß eine Oxidation durch das Transportmittel Cl<sub>2</sub> eingetreten ist. Um diese These zu erhärten, wurde das optische Spektrum eines polierten und angeschliffenen Kristalls mit einem Mangananteil von 1 at % nach dem Durchstrahlprinzip untersucht.



**Abbildung 9** *Optisches Spektrum von manganhaltigem Zink-Gallium-Spinell (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, 1 at % Mn)*

Zwei Beobachtungen deuten darauf hin, daß tatsächlich eine Oxidation von Mangan(II) zu Mangan (III) eingetreten ist: Der Untergrund des aufgenommenen Spektrums ist infolge der Verwendung eines Kompaktkristalles relativ hoch, dennoch ist im Bereich um 460 nm deutlich eine Bande zu erkennen (von einer Interpretation des Maximums um 328 nm wird abgesehen, da dieses meßtechnisch bedingt ist). Läge Mangan in der Oxidationsstufe +2 vor, so wären vermutlich keine Banden zu beobachten, da der Grundzustand eines 3d<sup>5</sup>-Kations in oktaedrischer Koordination <sup>6</sup>A<sub>1g</sub> (bzw. <sup>6</sup>A<sub>1</sub> in tetraedrischer Umgebung) ist. Anhand des Tanabe-Sugano-Diagramms für diese Konfiguration ist ersichtlich, daß alle angeregten Zustände entweder Quartett- oder Dublett-Zustände sind, d. h. sämtliche Übergänge sind spinverboten und somit von einer geringen Intensität, die hier durch den Untergrund der Messung verdeckt würde.

Die Lage der beobachteten Absorptionsbande stimmt mit dem Wert von 455 nm überein, der typisch für  $Mn^{3+}$  in oktaedrischer Koordination ist.[96] Dreiwertiges Mangan mit  $d^4$ -Konfiguration unterliegt normalerweise einem starken Jahn-Teller-Effekt. In einer regulären oktaedrischen Umgebung wäre die Bande bei 460 nm dem einzigen spinerlaubten Übergang der Form  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  zuzuordnen.[70]

Um die Oxidationsstufen der übrigen mit  $Cl_2$  transportierten 3d-Metalloxide im Zink-Gallium-Spinell abzusichern, wurden jeweils analoge spektroskopische Betrachtungen durchgeführt (vgl. Abschnitte 5.5.2, 5.6.2, 5.8.2 und 5.9.2).

Wie eingangs erwähnt, ist die Dotierung von Zink-Gallium-Spinell mit Mangan(II) aufgrund der Lumineszenzeigenschaften des entstehenden Mischspinells industriell relevant.[60] Im Rahmen der orientierenden Experimente wurde daher  $ZnGa_2O_4/MnO$  (6 mmol/0.04 mmol) unter reduzierenden Bedingungen (HCl) transportiert. Das Fluoreszenzverhalten des Quellenbodenkörpers wurde untersucht. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten, die den Literaturwerten für ähnliche Zusammensetzungen vergleichend gegenübergestellt werden:

Emissionsspektrum:		Anregungsspektrum:	
Anregung / nm	Emission / nm	Emission / nm	Max. Intensität / nm
290	502.5 ( $Mn^{2+}$ )	503	254 ( $ZnGa_2O_4$ ) 292 ( $Mn^{2+}$ )
254 (Lit. [60])	506	506 (Lit. [60])	245 ( $ZnGa_2O_4$ )
254 (Lit. [71])	510		283

**Tabelle 10** Fluoreszenzverhalten von  $Zn_{1-x}Mn_xGa_2O_4$

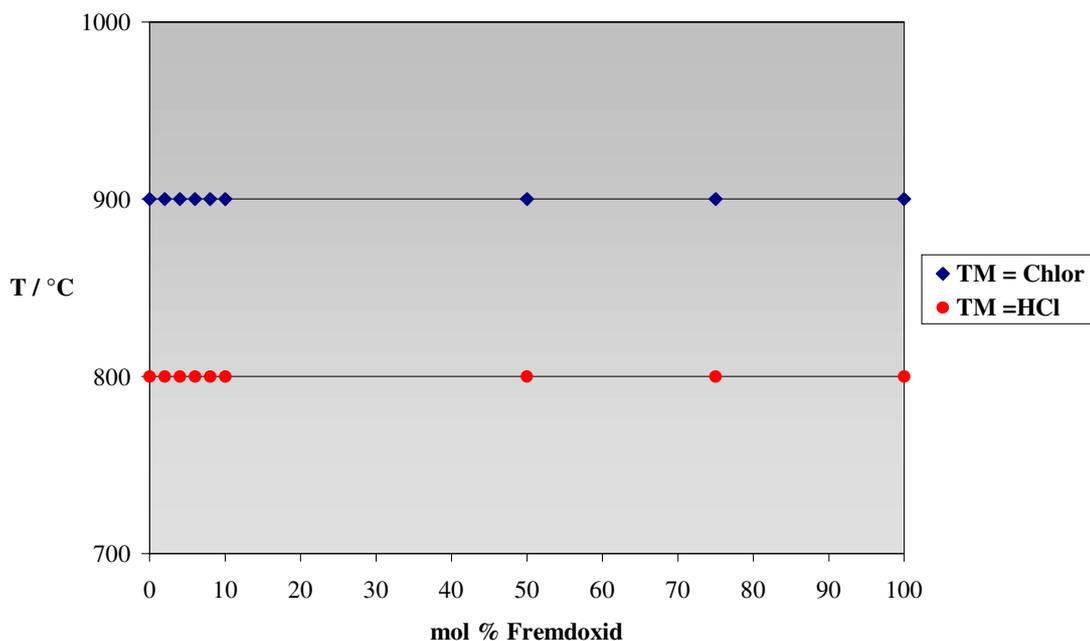
Die Korngröße lag im Mittel bei 4  $\mu m$  und somit im anwendungstechnisch interessanten Bereich (zum Vergleich: mittlere Korngröße von 7 – 10  $\mu m$  in Lit. [60]).

Die beobachteten Werte sind charakteristisch für Mangan(II) in tetraedrischer Umgebung und zeigen somit, daß die Wahl des Transportmittels die Oxidationsverhältnisse in Quelle und Senke entscheidend beeinflusst. Literaturangaben zufolge ist das Tempern in reduzierender Atmosphäre entscheidende Voraussetzung für ein gutes Fluoreszenzverhalten. [71]

### 5.2.3 Aufbau der Versuchsreihen

**Fazit:** Der Transport fester Lösungen von 3d-Metalloxiden in Zink-Gallium-Spinell ist mit einigen Einschränkungen prinzipiell möglich. Im folgenden werden zunächst das Verhalten des Systems  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  und anschließend die Einflüsse zusätzlicher 3d-Metalloxide ( $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) auf Transportverhalten und Produktzusammensetzung diskutiert.

Zunächst wurde im Falle beider Oxidtypen ( $\text{MO}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$ ) das Transportverhalten der reinen Oxide und der Spinelle ohne Kationenaustausch mit  $\text{Cl}_2$  (Senktemperatur  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) bzw. mit  $\text{HCl}$  (Abscheidetemperatur  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) untersucht. Es folgen mehrere Experimente, in denen das Dotierungsverhalten (Dotierung im weiteren Sinne, d. h. im at % -Bereich) von Zink-Gallium-Spinell mit den jeweiligen Oxiden charakterisiert wird. Ursprünglich war die Beschreibung dieses Austauschverhaltens Ziel der Arbeiten an Spinellen; es wurden jedoch noch erweiternde Experimente zur Darstellung ausgedehnterer Mischphasen durchgeführt. Die für die Abschnitte 5.5 bis 5.9 geltende Strategie ist im folgenden Schema veranschaulicht:



**Abbildung 10** Experimentelle Strategie

Die in der obigen Abbildung angegebenen Anteile entsprechen dem Idealfall des vollständigen Austausches, d. h. es wird in den Versuchsreihen eine konstante Menge Zink-Gallium-Spinell vorgelegt, und der zugegebene Fremdoxidanteil wird stufenweise erhöht. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, damit das Transportgeschehen möglichst unter konstanten Aktivitätsverläufen

der Ausgangskomponenten, wie sie in Mischungslücken auftreten, abläuft. Geht man von den stöchiometrischen Zusammensetzungen der Mischphasen aus, so läuft man Gefahr, zu Beginn des Transportes eine diskrete Strichphase vorzulegen, deren Aktivitätsverhältnisse mit einsetzendem Transport schwer überschaubaren Änderungen unterworfen sind (vgl. Abschnitt 2.2). Diese Überlegungen sind allerdings unter Vorbehalt zu betrachten, da die Phasendiagramme von Systemen der Form  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$  bzw.  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$  noch experimenteller Klärung bedürfen.

---

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten			V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO/M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			a (pm)	b (pm)	c (pm)	
1 (MnO)	6.0	6.0	0.1	(ZnGa <sub>1.97</sub> Mn <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub> )	16.1	833.250(1)			578.531(7)
2 (FeO)	6.0	6.0	0.1	(ZnGa <sub>1.94</sub> Fe <sub>0.06</sub> O <sub>4</sub> )	15.4	832.99(6)			577.99(7)
3 (CdO)	6.0	6.0	0.1	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.7	833.07(1) 1221.6(4)	304.0(2)	580.8(2)	104.04(5) 209.23(11)
4 (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.0	833.34(4)			578.72(5)
5 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.5	833.39(3)			578.82(4)
6 (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> GaSbO <sub>4</sub>	5.3	833.28(4) 460.23(6)			578.60(5) 64.222(16)

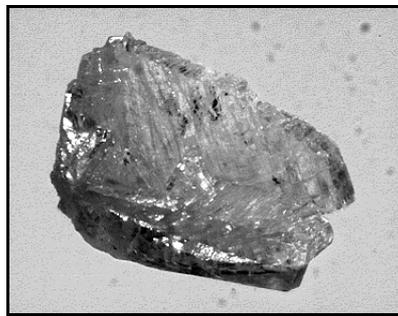
**Tabelle 11** Löslichkeitsverhalten verschiedener Oxide in Zink-Gallium-Spinell

### 5.3 Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zur Einleitung der Transportexperimente an substituierten Zink-Gallium-Spinellen wurde das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einer eingehenden Untersuchung unterzogen.[72] Es existieren zahlreiche Arbeiten zum Transport der einzelnen Oxide ZnO [73], [74] und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [75], [76], [77], [78] Das Phasendiagramm des Systems ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird von *Hoffmann* und *Brown* [79] derart beschrieben, daß die diskrete Phase ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch zwei Mischungslücken von den jeweiligen Randphasen abgegrenzt ist. Das beobachtete Transportverhalten steht damit in Einklang: Experimente mit einer Quellenbodenkörperzusammensetzung im Bereich einer der Mischungslücken liefern die entsprechenden Randphasen.

#### 5.3.1 Experimentelle Aspekte

Die in Tabelle 12 aufgeführten Transportexperimente wurden unter Verwendung von HCl als Transportmittel im Temperaturgefälle von 1000 → 800 °C durchgeführt. Die erhaltenen Senkenbodenkörper wurden EDX-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert. EDX-Analysen an ausgewählten angeschliffenen Kristallen zeigten eine homogene Zusammensetzung der erhaltenen Transportprodukte. ZnO und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen eine geringe wechselseitige Löslichkeit, die bei etwa 1 mol % Ga<sup>3+</sup> in ZnO und ca. 3 mol % Zn<sup>2+</sup> in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt. Die erhaltenen Kristalle von ZnO fielen in Form hellblauer Plättchen von 1 – 4 mm Kantenlänge an; die Farbe ist typisch für Zusammensetzungen im Bereich der unteren Phasengrenze.[80] ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurde in Form gut ausgebildeter oktaedrischer Kristalle von 2 – 3 mm Kantenlänge erhalten. Die Größe der erhaltenen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kompaktkristalle lag bei maximal 9 mm.



**Abbildung 11** *Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, transportiert mit HCl (1000 → 800 °C; Digitalkameraaufnahme)*

Von allen Phasen konnten darüber hinaus Einkristalle guter Qualität erhalten werden.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)		Senke (Phasen)	$TR_{\text{exp.}}$ ( $\text{mg h}^{-1}$ )	$TR_{\text{theoret.}}$ ( $\text{mg h}^{-1}$ )	Gitterkonstanten				$V_{\text{Zelle}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )
	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	0	12.1	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.54	1.48	1222.56(14)	303.82(3)	580.43(5)	103.84(6)	209.33(7)
2	1.4	10.0	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.43	1.37	1223.6(4)	303.59(6)	579.92(12)	103.80(2)	209.20(9)
			ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		2.55	832.65(7)				577.28(8)
3	3.7	9.1	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.98	1.37	1223.3(3)	303.63(5)	580.35(8)	103.84(2)	209.30(7)
			ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		2.55	832.93(8)				577.9(1)
4	7.6	7.4	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.01	1.61	832.96(3)				577.93(4)
5	10.2	6.2	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.04	0.01	833.05(3)				578.11(4)
6	15.6	3.9	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.20	0.01	833.2(1)				578.4(1)
			ZnO		0.59	325.4(2)		520.4(3)		47.73(5)
7	20.7	1.7	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.88	0.01	834.0(1)				580.1(1)
			ZnO		0.59	325.21(4)		520.95(8)		47.71(1)
8	22.5	0	kein Transport	--	0.59	--		--		--

**Tabelle 12** *Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel HCl, Temperaturgefälle 1000 → 800 °C, kursiv gesetzte Gitterkonstanten wurden anhand von Einkristalluntersuchungen bestimmt)*

### 5.3.2 Kristallstrukturanalyse von $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisiert in einer auf ihre Art einzigartigen Struktur: Die Oxidionen bilden eine verzerrte kdkp-Anordnung, in der die Ga<sup>3+</sup>-Ionen verzerrte oktaedrische und tetraedrische Zwischenräume einnehmen. Bereits 1960 wurde die Kristallstruktur des  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von *Geller* [81] veröffentlicht, allerdings nicht vollständig, denn die Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome konnten nur isotrop verfeinert werden. Daher wurde die Kristallstruktur von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anhand von im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HCl transportierten Einkristallen neu bestimmt. Bemerkenswerterweise scheiterten alle Versuche zur Strukturbestimmung trotz der Verwendung gut ausgebildeter Kristalle mit niedrigen R<sub>int</sub>-Werten ebenfalls auf der Stufe der anisotropen Verfeinerung der Auslenkungsparameter für die Sauerstoffatome. Einige repräsentative Daten zur Strukturanalyse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Gitterkonstanten / pm	a = 1223.7(2), b = 304.0(1), c = 581.3(1), $\beta$ = 103.88(2)°
Kristallsystem	monoklin C
Raumgruppe, Z	C2/m, Z = 4
röntgenographische Dichte / g · cm <sup>3</sup>	5.931
Zellvolumen / pm <sup>3</sup>	209.93 · 10 <sup>6</sup>
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.04 × 0.11 × 0.09
Diffraktometer	IPDS
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> , $\lambda$ = 71.073 pm
Meßbereich	6.8 ≤ 2 $\Theta$ ≤ 55.7
Anzahl gemessener Reflexe	1179
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	293
h, k, l-Bereich	-16, -4, -7 bis 16, 3, 7
R <sub>int</sub>	0.0421
$\mu$ (Mo-K <sub>α</sub> ) / cm <sup>-1</sup>	253.4
Absorptionskorrektur	numerisch, min./max. Transmission 0.1285, 0.3091, X-SHAPE [123]
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0.0286
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [146]
verfeinerte Parameter	23

**Fortsetzung:**

R1 ( $F_o > 4 \sigma$ )	0.0295
wR2 (alle Reflexe)	0.0662
GooF	1.236
$w = (\sigma^2 (F_o)^2 + (0.300 P)^2 + 2.50 P)^{-1}$ ; $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$	

**Tabelle 13** Daten zur Kristallstrukturanalyse von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Atomlagen und Auslenkungsparameter sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Atom	x	y	z	Lage	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>eq</sub>
Ga(1)	0.09042(6)	0	-0.205(2)	4 i	38(4)	19(4)	17(4)	0	5(3)	0	25(3)
Ga(2)	0.34127(5)	0	-0.314(3)	4 i	26(4)	14(4)	27(4)	0	-9(3)	0	25(3)
O(1)	0.1640(4)	0	0.1063(8)	4 i	--	--	--	--	--	--	40(9)
O(2)	0.4967(4)	0	0.2567(9)	4 i	--	--	--	--	--	--	53(9)
O(3)	0.8271(3)	0	0.4375(8)	4 i	--	--	--	--	--	--	15(9)

**Tabelle 14** Atomlagen und Auslenkungsparameter in pm<sup>2</sup> für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ausgewählte Atomabstände sind im folgenden aufgelistet:

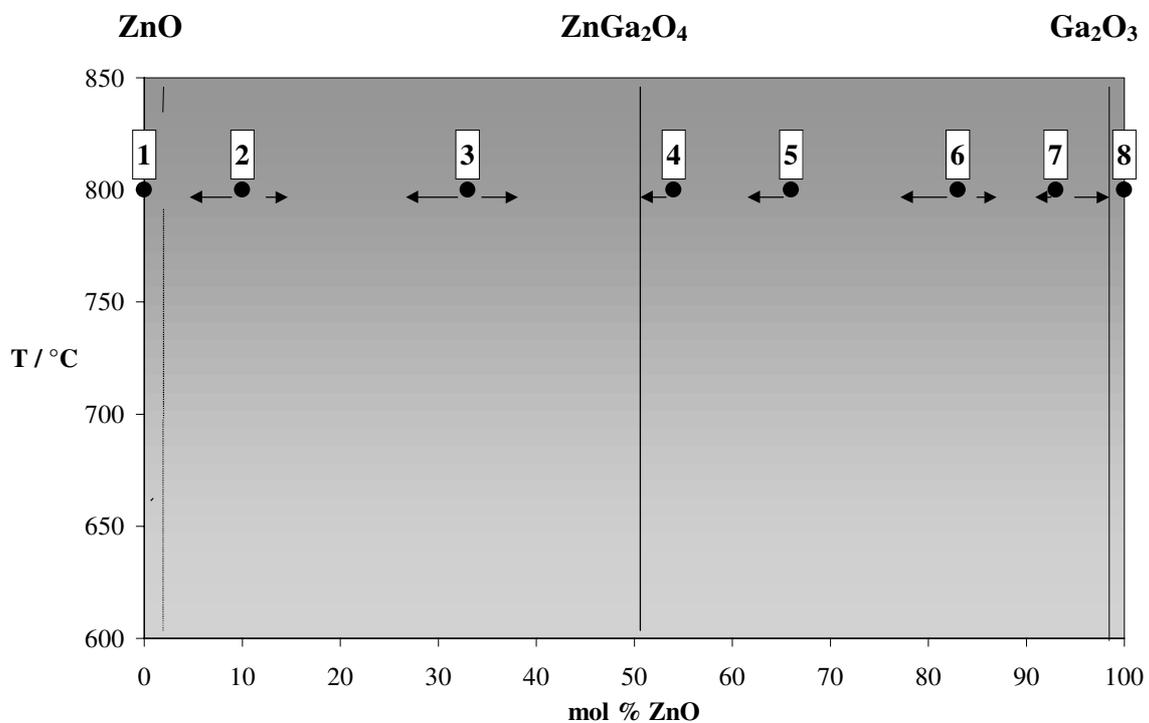
Ausgewählte Atome	Abstand / pm	Auftreten	
Ga(1)-	O(1)	182.1(5)	1 ×
	O(2)	184.0(3)	2 ×
	O(3)	186.8(4)	1 ×
Ga(2)-	O(2)	192.9(5)	1 ×
	O(1)	195.3(3)	2 ×
	O(3)	201.2(5)	1 ×
	O(3)	207.4(3)	2 ×

**Tabelle 15** Gallium-Sauerstoff-Abstände in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die angegebenen Werte werden in Abschnitt 5.9.2 bei der Diskussion der Farbigkeit chromhaltiger Mischphasen auf  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis herangezogen.

### 5.3.3 Diskussion

Die erhaltenen Phasen im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stehen in Einklang mit dem bekannten Phasendiagramm. Liegt die Quellenbodenkörperzusammensetzung in einer der Mischungslücken, so wird mindestens eine der zugehörigen Randphasen abgeschieden. Dieses Verhalten lässt sich graphisch anschaulich wiedergeben:

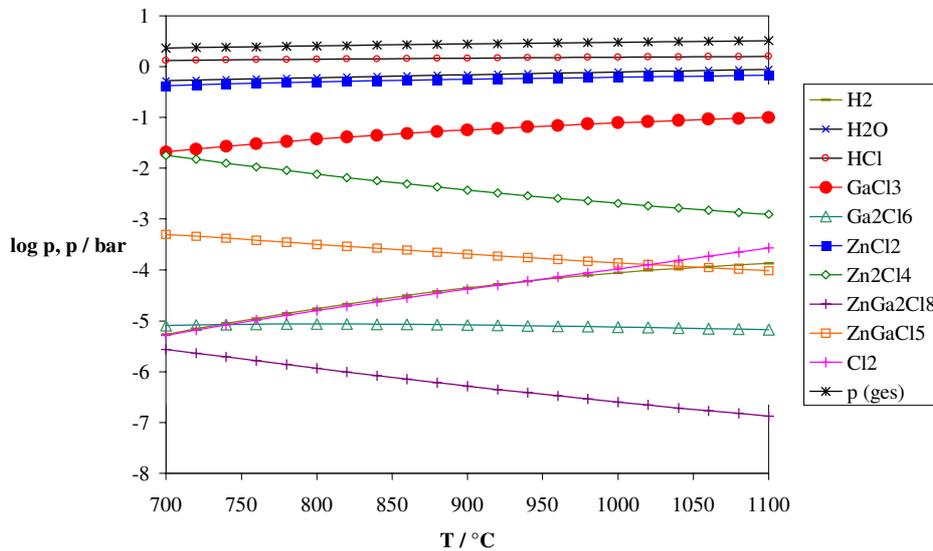


**Abbildung 12** *Transportverhalten im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit HCl als Transportmittel*

Die Pfeilrichtung symbolisiert hierbei die transportierte Phase, und die Pfeillängen geben Auskunft über die relativen Anteile der Phasen.

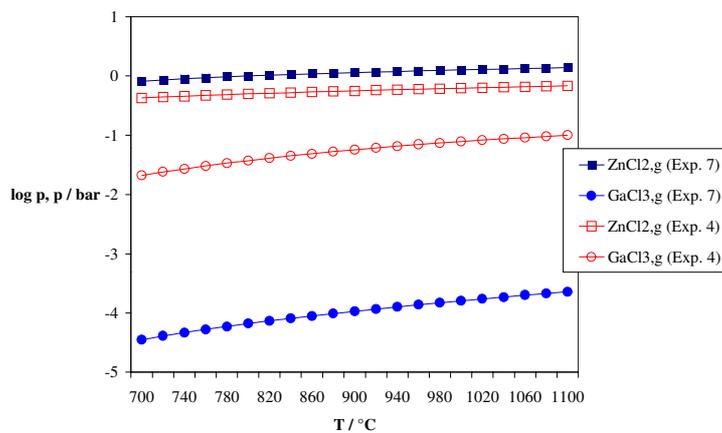
Auch die Simulationsrechnungen, deren Ergebnisse in Tabelle 12 zu finden sind, geben die erhaltenen Trends gut wieder. Als Startparameter wurden die reinen Oxide sowie ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als mögliche Senkenbodenkörper vorgegeben; auf die Modellierung der Randphasenlöslichkeiten wurde verzichtet. In fast allen Fällen werden die vorliegenden Senkenbodenkörper durch die Rechnung richtig erfaßt. Auch feinere Abstufungen im Transportverhalten wie das

kontinuierliche Absinken der Transportraten mit steigendem ZnO-Anteil im Quellenbodenkörper werden durch die Rechnungen wiedergegeben. Die graphische Darstellung der Gasphasenzusammensetzung über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt ZnCl<sub>2,g</sub> und GaCl<sub>3,g</sub> als wichtigste binäre transportrelevante Gasphasenspezies.



**Abbildung 13** Gasphasenzusammensetzung über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel HCl); Experiment 4

Ein Vergleich der Partialdruckverläufe der Gasphasenspezies ZnCl<sub>2,g</sub> und GaCl<sub>3,g</sub> für die Experimente 4 und 7 läßt erkennen , daß in Experiment 7 tatsächlich eine Zinkanreicherung im Senkenbodenkörper zu erwarten ist.



**Abbildung 14** Vergleich von Partialdruckkurven im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für verschiedene Quellenbodenkörperzusammensetzungen

#### 5.4 Orientierende Experimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$ ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ )

Vor Beginn der nachfolgend diskutierten Austauschexperimente von Zink-Gallium-Spinell mit NiO und CoO wurde das Transportverhalten der 3d-Metalloxide sowie der korrespondierenden Galliumspinelle charakterisiert. Es wurden zwei Versuchsreihen unter Verwendung von  $\text{Cl}_2$  bzw. HCl als Transportmittel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 wiedergegeben.

##### *Einfluß des Transportmittels $\text{Cl}_2$ :*

Der Transport von NiO und CoO mit Chlor wurde bereits von *Emmenegger* und *Petermann* beschrieben.[73] Zum Transport von  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  unter diesen Bedingungen ist wenig bekannt, das Transportverhalten des Systems  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Cl}_2$  ist jedoch vollständig erfaßt und verläuft ähnlich wie bei der Verwendung von HCl.[72]  $\text{Cl}_2$  erweist sich hier als gut geeignetes Transportmittel mit zum Teil sehr hohen Transportraten, die auch durch Simulationsrechnungen mit dem Programm CVTrans vorausgesagt werden. Lediglich der Transport von CoO fällt aufgrund einer heftigen Reaktion mit der Ampullenwand ungünstig aus.

##### *Experimente unter Verwendung von HCl als Transportmittel:*

Zum chemischen Transport von NiO [73], [82], [83] und CoO [73] mit HCl existieren bereits zahlreiche Arbeiten, nicht jedoch zum Transport von  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ . Der gewählte Temperaturgradient von  $1000 \rightarrow 800$  °C erwies sich – bis auf die Experimente unter Beteiligung von CoO und ZnO – als geeignet. Die Modellrechnungen ergeben ein zutreffendes Bild der experimentellen Verhältnisse.

Besonders gut verläuft der Transport von  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  (vgl. Abschnitt 6) mit HCl; die ermittelte Transportrate übertrifft die berechnete. Es wurden oktaedrische Kristalle von 9 mm Kantenlänge mit ausgeprägtem Habitus erhalten.



**Abbildung 15** *Cobalt-Gallium-Spinell, transportiert mit HCl*

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten				V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	MO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	--	22.5	--	ZnO	0.33	0.56	324.95(5)		520.42(9)		47.592(11)
2	--	--	12.1	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.17	9.01	1222.9(2)	303.85(5)	580.54(10)	103.839(17)	209.45(5)
4 (CoO)	3.4	--	--	kein Transport (Quarzangriff)	--	10.87	---	--	--	--	--
5 (NiO)	3.4	--	--	NiO	14.46	15.31	417.61(6)				72.83(2)
8	--	7.6	7.4	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) >	3.28	8.00	833.82(4) 1222.53(17)	303.72(5)	580.86(10)	103.833(14)	579.71(5) 209.42(5)
9 (CoO)	6.0	--	6.0	CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.80	11.41	831.24(3)				574.35(4)
10 (NiO)	6.0	--	6.0	NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.06	10.36	826.01(6)				563.58(7)

**Tabelle 16** Referenzexperimente in Systemen der Form ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO (M = Ni, Co), Transportmittel Cl<sub>2</sub> (1000 → 900 °C)

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten				V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	MO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	--	22.5	--	kein Transport	--	0.59	--	--	--	--	--
2	--	--	12.1	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.54	1.48	1222.56(14)	303.82(3)	580.43(5)	103.84(6)	209.33(7)
4 (CoO)	3.4	--	--	kein Transport (Quarzangriff)	--	2.94	--	--	--	--	--
5 (NiO)	3.4	--	--	NiO	12.09	5.15	417.69(6)				72.871(19)
8	--	7.6	7.4	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.01	1.61	832.96(3)				577.93(4)
9 (CoO)	6.0	--	6.0	CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.16	2.81	831.96(6)				575.85(7)
10 (NiO)	6.0	--	6.0	NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.17	2.77	825.50(5)				562.54(6)

**Tabelle 17** Referenzexperimente in Systemen der Form ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO (M = Ni, Co), Transportmittel HCl (1000 → 800 °C)

## 5.5 Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO

Im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO wurde der Einfluß einer Anreicherung von CoO im Quellenbodenkörper auf die Zusammensetzung der erhaltenen Transportprodukte sowie die Bedeutung des Transportmittels untersucht. Es konnten Mischspinelle der allgemeinen Form (Zn, Co)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> abgeschieden werden, die für beide Parameter klare Trends erkennen ließen. Die Kationenverteilung in den Produkten wurde mittels optischer Spektroskopie nachgewiesen; ergänzend wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Die Transportprozesse stehen im Einklang mit sämtlichen durchgeführten Modellrechnungen.

### 5.5.1 Experimentelle Aspekte

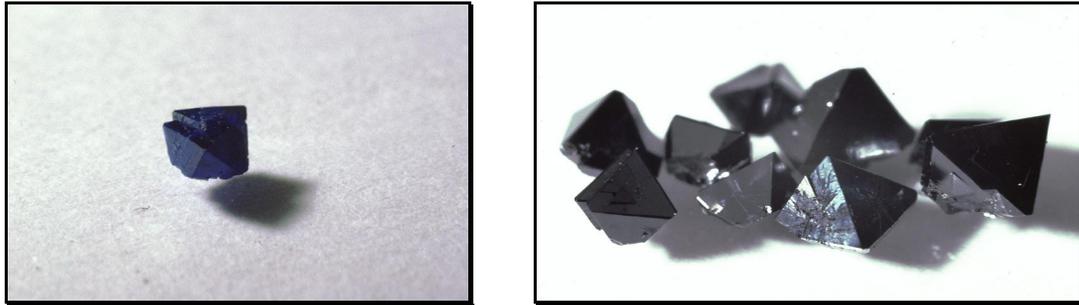
#### *Experimente unter Verwendung von Cl<sub>2</sub> als Transportmittel:*

Die Wahl von Cl<sub>2</sub> als Transportmittel (Temperaturgradient 1000 → 900 °C) hatte den Transport von Spinellmischphasen des Typs (Zn, Co)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit hohen Transportraten und guter Kristallqualität zur Folge. Die Kristallgrößen reichten von 3 – 4 mm (Kantenlänge oktaedrischer Kompaktkristalle) bis hin zu Einkristallen mit ausgeprägtem Habitus. Dieses Verhalten ließen die orientierenden Experimente (vgl. Abschnitt 5.3.2) bereits erwarten. In Tabelle 18 sind die detaillierten Transportergebnisse aufgeführt. Um den Angriff der Ampullenwandung durch CoO zu unterbinden, wurden die Quellenbodenkörper der Experimente mit dem höchsten CoO-Gehalt (Exp. 6 und 7) vor dem Einsatz in der Transportreaktion 3 Tage bei 1000 °C in Luftatmosphäre getempert und anschließend röntgenographisch charakterisiert. Die angegebenen Zusammensetzungen basieren auf EDX-Untersuchungen an ausgewählten angeschliffenen Kristallen, die selektiv um Mikrosondeanalysen ergänzt wurden. Es ergaben sich keine Hinweise auf das Vorliegen von Konzentrationsgradienten in den untersuchten Proben. Zusätzlich wurden die Spinellmischphasen sowie die nach Ablauf der Transportreaktion verbliebenen Quellenbodenkörper röntgenographisch charakterisiert. In beiden Fällen konnte ausschließlich das Vorliegen der Spinellstruktur ermittelt werden. Experiment 3 zeigt das Auftreten von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO), allerdings in sehr geringen Mengen. Anhand der analytischen Resultate wird deutlich, daß die Anreicherung von Co(II) in Zink-Gallium-Spinell sowie der Transport ausgedehnterer cobaltreicher Mischphasen des Typs (Zn, Co)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gezielt möglich ist.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Senke</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Senke</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Quelle</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Quelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	CoO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1	0.1	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.61	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.10 0.4	833.12(2)	578.25(3)	---	---
2	0.3	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10.50			833.35(3)	578.74(5)	833.08(3)	578.18(5)
3	0.5	6.0	6.0	Zn <sub>0.94</sub> Co <sub>0.06</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO)]	4.13			833.09(3)	578.20(6)	833.54(2)	579.14(5)
4	0.7	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Co <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.88			833.64(17)	579.4(4)	832.92(3)	577.85(7)
5	1.0	6.0	6.0	Zn <sub>0.85</sub> Co <sub>0.15</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.17	Zn <sub>0.83</sub> Co <sub>0.17</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.71	833.62(7)	579.31(14)	832.93(4)	577.87(9)
6	6.0	1.5	6.0	Co <sub>0.88</sub> Zn <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.88	Co <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	8.01	831.24(3)	574.36(7)	831.00(4)	573.86(9)
7	6.0	3.0	6.0	Co <sub>0.72</sub> Zn <sub>0.28</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.15	Co <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	7.05	830.9(5)	573(1)	830.75(4)	573.33(5)

**Tabelle 18** Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C)

Bereits anhand des optischen Eindrucks der Kristalle aus den Experimenten 1, 5 und 6 kann die Zunahme des Cobaltanteils verfolgt werden. Es ist eine Farbabstufung von blau ( $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$ , Experiment 1) über tiefdunkelblau ( $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Ga}_2\text{O}_4$ , Experiment 5) bis hin zu dunklem, metallischem Glanz ( $\text{Co}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$ , Experiment 6) erkennbar. Die folgende Abbildung zeigt repräsentativ zwei Phasen verschiedenen Cobaltgehaltes:



**Abbildung 16** *Farbvertiefung von  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  hin zu  $\text{Co}_{0.88}\text{Zn}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (rechts)*

*Experimente unter Verwendung von HCl als Transportmittel:*

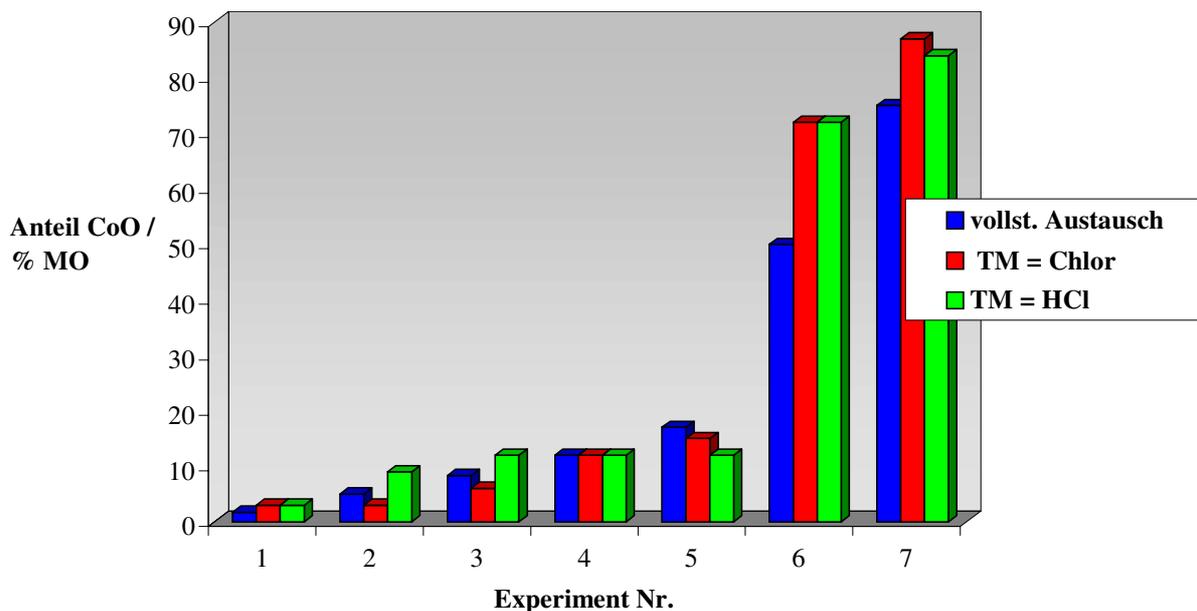
Die Versuchsreihe mit dem Transportmittel HCl wurde unter Beibehaltung der Parameter aus den Experimenten mit  $\text{Cl}_2$  durchgeführt. Lediglich die Abscheidungstemperatur wurde um  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gesenkt ( $1000 \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Insgesamt trat ein stärkerer Angriff der Ampullenwand als in den vorangegangenen Experimenten mit  $\text{Cl}_2$  ein. Detaillierte Ergebnisse sind Tabelle 19 zu entnehmen; die angeführten Zusammensetzungen sind mit EDX- und Mikrosondeanalysen an angeschliffenen Kristallen ermittelt worden. Insgesamt ergibt sich das gleiche Bild: Der Transport von Spinellmischphasen ist in ähnlichem Umfang steuerbar wie beim Einsatz von  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel. Auch in dieser Versuchsreihe konnte nur in einem Falle der Transport einer geringen Menge von  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{CoO})$  (Experiment 4) beobachtet werden. In röntgenographischer Hinsicht sind die Ergebnisse ebenfalls konsistent.

Ein Vergleich der Transportraten beider Versuchsreihen zeigt, daß die ermittelten Werte für HCl als Transportmittel gegenüber  $\text{Cl}_2$  geringer ausfallen. Dieses Verhalten deutet sich bereits in den orientierenden Versuchsreihen aus Tabelle 17 an und wird im folgenden noch erläutert.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Senke</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Senke</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Quelle</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Quelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	CoO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1	0.1	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	< 0.10	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.10 0.32	830.0(8)	572(1)	833.73(12)	579.5(2)
2	0.3	6.0	6.0	Zn <sub>0.91</sub> Co <sub>0.09</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.91			833.45(6)	578.94(12)	833.50(5)	579.04(11)
3	0.5	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Co <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.80			834.34(8)	580.79(16)	833.35(2)	578.73(4)
4	0.7	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Co <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO)]	< 0.97			833.41(4)	578.86(9)	833.52(4)	579.09(9)
5	1.0	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Co <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.77	Zn <sub>0.83</sub> Co <sub>0.17</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	2.43	832.77(6)	577.53(13)	832.93(4)	577.86(9)
6	6.0	1.5	6.0	Co <sub>0.85</sub> Zn <sub>0.15</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.30	Co <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	2.20	830.78(6)	573.41(13)	832.12(4)	576.18(5)
7	6.0	3.0	6.0	Co <sub>0.72</sub> Zn <sub>0.28</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.24	Co <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	2.01	831.9(7)	576(1)	831.46(3)	574.82(3)

**Tabelle 19** *Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO (Transportmittel HCl, Temperaturgradient 1000 → 800 °C); kursiv gesetzte Gitterkonstanten wurden anhand von Einkristallmethoden bestimmt*

Abschließend ist der Zusammenhang zwischen Quellen- und Senkenbodenkörper für beide Ansatzreihen graphisch verdeutlicht. Hierbei ist der ermittelte Cobaltanteil in den Mischspinellen gegen den Anteil aufgetragen, der bei vollständigem Austausch von ZnO gegen CoO zu erwarten wäre. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Co(II)-Anteil an den zweiwertigen Komponenten (*Beispiel: Ein Wert von 50 % Co entspräche der Spinellzusammensetzung  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Ga_2O_4$* ).



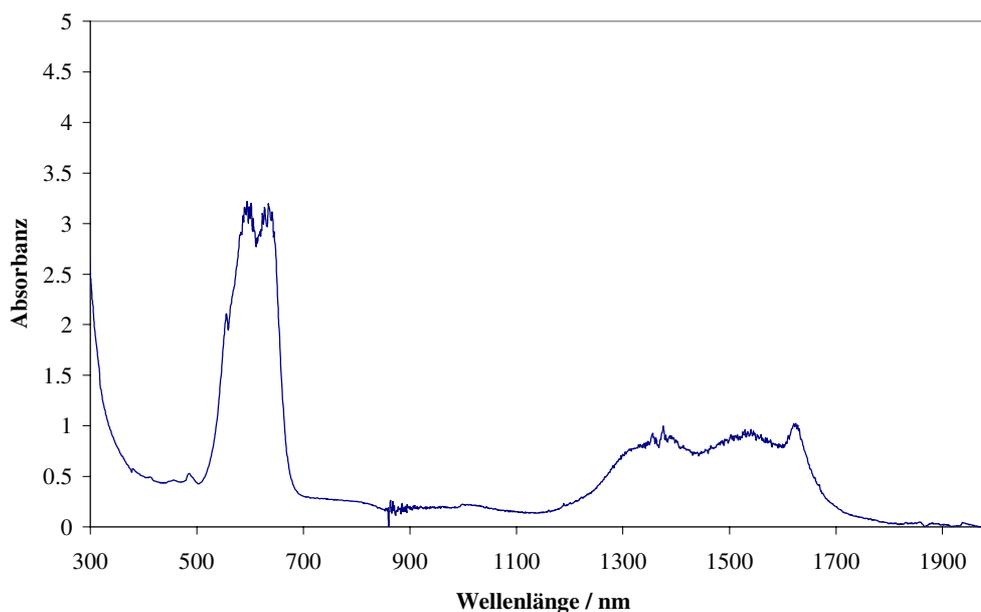
**Abbildung 17** Steuerung des Co/Zn-Verhältnisses in den Transportprodukten über die Quellenzusammensetzung

Es ist also möglich, Mischspinelle der Form  $(Zn, Co)Ga_2O_4$  durch chemischen Transport gezielt in ein- und polykristalliner Form zu synthetisieren. Die folgenden Abschnitte sind der Charakterisierung ausgewählter Mischphasen gewidmet, die mit  $Cl_2$  transportiert wurden.

### 5.5.2 Optische Spektroskopie

Das Spektrum eines cobalthaltigen Zink-Gallium-Spinellkristalles der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  wurde im Bereich von 300 bis 2000 nm aufgenommen. Zink-Gallium-Spinell weist, wie bereits erwähnt, eine streng reguläre Kationenverteilung auf; Cobaltgallat hingegen ist partiell invertiert mit 40 %  $\text{Co}^{2+}$  auf Tetraederplätzen.[84]

Die Messung erfolgte nach dem Durchstrahlprinzip an einem polierten Anschliff.



**Abbildung 18** *Optisches Spektrum von  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$*

Anhand des aufgenommenen Spektrums lassen sich die Frage nach einer eventuellen Oxidation des eingesetzten zweiwertigen Cobalts durch das Transportmittel  $\text{Cl}_2$  sowie das Problem der Kationenverteilung eindeutig klären. Das erhaltene Spektrum stimmt bezüglich der Bandenlage und -struktur nahezu völlig mit dem von Cobaltaluminat überein.[85] Im Spektrum des Cobalt-Aluminium-Spinells manifestieren sich ausschließlich Ligandenfeldübergänge von Cobalt(II)-ionen auf Tetraederplätzen, da die Kationenverteilung dieses Spinells nahezu normal ist. Der geringe Beitrag von oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen kann vernachlässigt werden. Somit ist qualitativ klar, daß in  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  zweiwertiges Cobalt auf Tetraederplätzen vorliegt, d. h. ein oxidierender Effekt des Transportmittels kann ausgeschlossen werden. Auch die Übereinstimmung der genauen Bandenlagen mit bekannten Werten [61] für  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$  ist sehr gut, wie die folgende Tabelle zeigt. Der starke Anstieg der Absorption unterhalb von 300 nm ist charakteristisch für reines  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , vgl. auch das Referenzspektrum in Abschnitt 5.6.2.

$\text{Zn}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{Ga}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ (Lit. [61])	Übergang (Lit. [85])
639	637	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$
597	601	
560	562	
1377		${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$
1545		
1631		

**Tabelle 20** Vergleich der beobachteten Bandenlagen in nm für  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  mit den Literaturwerten

Die Zuordnung der Übergänge erfolgte in Analogie zum Spektrum des Cobaltaluminats.

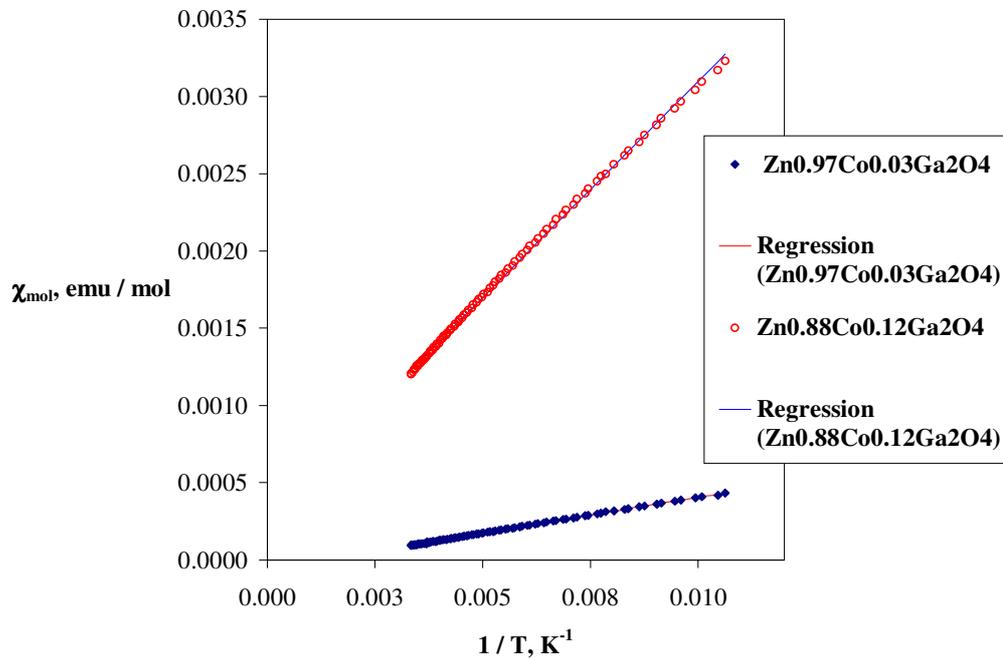
### 5.5.3 Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten der Phasen  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  wurde untersucht. Diese Spinelle weisen den Vorteil auf, daß eine einzige paramagnetische Komponente in einer diamagnetischen Matrix gelöst ist und isoliert betrachtet werden kann. Auf eine eingehende theoretische Betrachtung wird hier verzichtet; aus den vorgestellten Meßergebnissen werden nur unmittelbare Folgerungen gezogen. Die Proben wurden in kristalliner Form mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich von 2 bis 300 K und bei einer magnetischen Feldstärke (H) von 3000 Oe magnetisch charakterisiert.

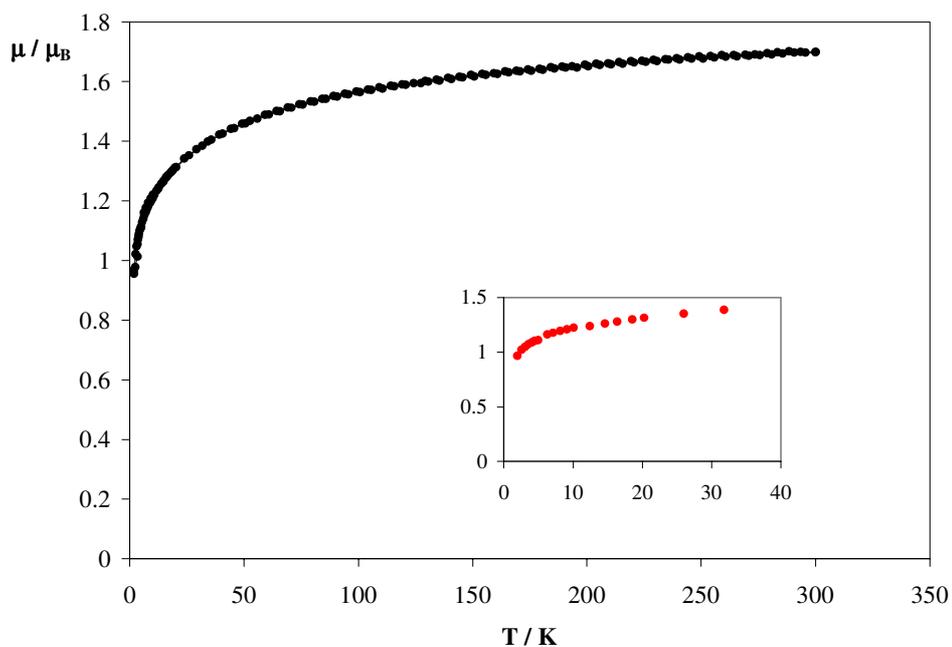
In Abbildung 19 sind die magnetischen Suszeptibilitätswerte in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur für  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  vergleichend dargestellt. Sie lassen sich durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben. Wie zu erwarten, liegen die Werte der Suszeptibilität bei geringerem Cobaltgehalt niedriger. Es treten nur geringe Abweichungen vom linearen Verhalten auf, die wohl auf Ligandenfeldeffekte zurückzuführen sind.

Repräsentativ ist in Abbildung 20 die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der Phase  $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  gezeigt. Auch das Tieftemperaturverhalten zeigt keinerlei

Auffälligkeiten. Es ist also davon auszugehen, daß die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in der Spinellstruktur statistisch verteilt, d. h. gelöst sind und keine wesentlichen Wechselwirkungen auftreten.



**Abbildung 19** *Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ( $H = 3000 \text{ Oe}$ ) für die Mischspinelle  $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$*



**Abbildung 20** *Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der Phase  $\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  mit Tieftemperatur-Bereich*

#### 5.5.4 Diskussion

Der chemische Transport im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO kann mit Hilfe von Modellrechnungen verstanden werden, die sowohl mit dem Programm CVTrans als auch mit der eingangs erwähnten K<sub>p</sub>-Methode (vgl. S. 10) durchführbar sind. Aufgrund des ungleich höheren rechnerischen Aufwandes im Zuge des letztgenannten Verfahrens wird es hier nur stellvertretend am Beispiel des Systems ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO diskutiert.

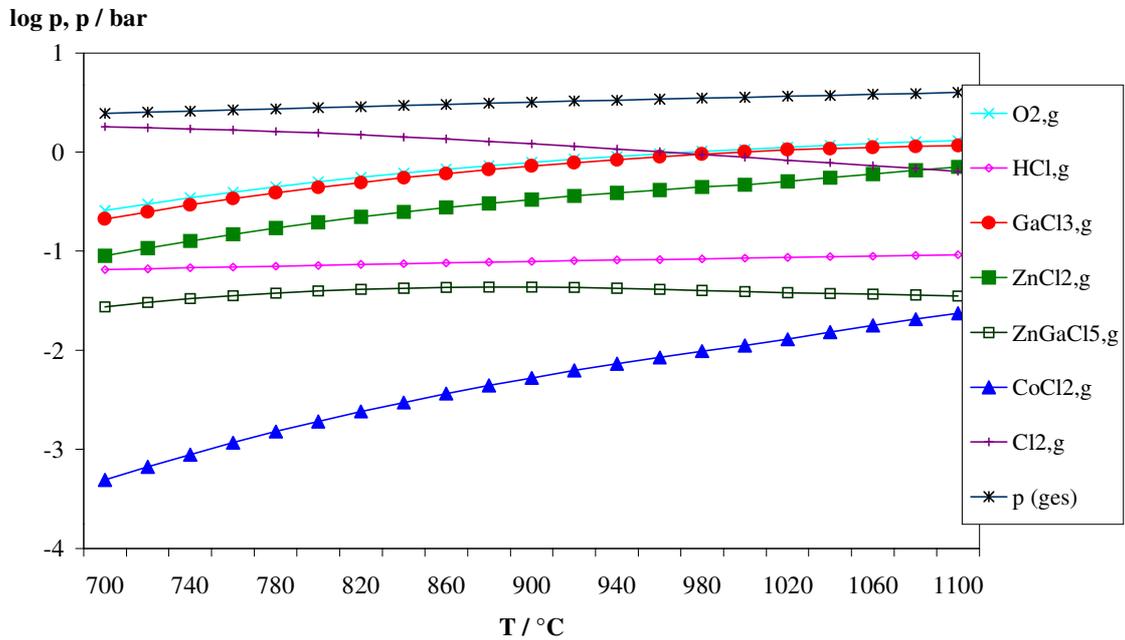
##### *Modellrechnungen mit CVTrans:*

Die Ergebnisse der Rechnungen sind Tabelle 18 sowie Tabelle 19 zu entnehmen. Als mögliche Mischphasen wurden auf der Quellen- wie auf der Senkenseite die bei vollständigem Zink-Cobalt-Austausch zu erwartenden Spinellzusammensetzungen vorgegeben. Lediglich im Falle des jeweils ersten Experimentes wurde aufgrund des geringen Cobaltanteils in Quelle und Senke von einer Modellierung der Mischphase abgesehen und stattdessen der simultane Transport von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als Beschreibungsform gewählt. Wie bereits im experimentellen Teil erwähnt, befinden sich die theoretischen und experimentell erhaltenen Werte der Transportraten in guter Übereinstimmung. Auch die Phasenverhältnisse auf der Senkenseite werden zutreffend wiedergegeben: Es wird ausschließlich die Abscheidung von Spinellen vorausgesagt, und die bevorzugt transportierte Phase entspricht stets der experimentell erhaltenen. Der Transport der Phase Zn<sub>0,93</sub>Co<sub>0,07</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Cl<sub>2</sub> oder HCl wird im Modell zutreffend als gleichzeitiger Transport von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit überwiegender Bildung von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf der Abscheidungsseite simuliert.

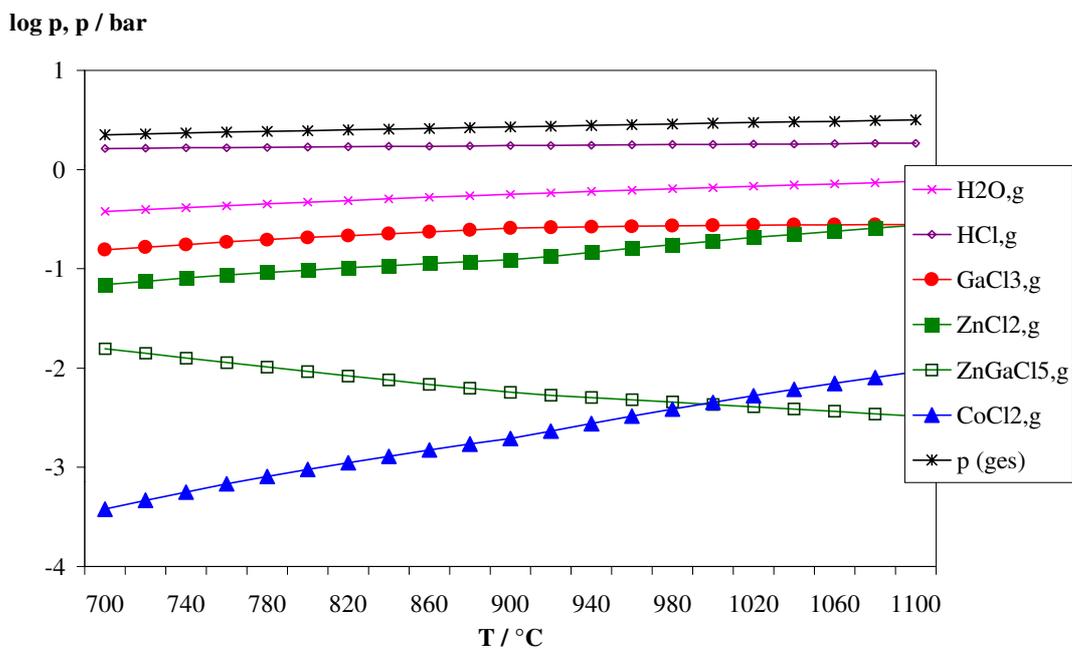
Ein auf die wesentlichen transportwirksamen Gasphasenspezies reduzierter Vergleich der Gasphasenzusammensetzungen für die Experimente 5 ist in den Abbildungen auf S. 63 zu finden. Als transportwirksame Gasphasenspezies fungieren ZnCl<sub>2,g</sub>, GaCl<sub>3,g</sub> und CoCl<sub>2,g</sub>, deren Partialdruckkurven in den jeweils interessanten Temperaturintervallen von 1000 → 900 °C (Cl<sub>2</sub>) und 1000 → 800 °C (HCl) für beide Transportmittel ein ähnliches Steigungsverhalten aufweisen. Der gemeinsame Transport von ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CoO sollte demnach in beiden Fällen möglich sein.

Die Absolutwerte der Kurven für ZnCl<sub>2,g</sub> und GaCl<sub>3,g</sub> liegen für die Gasphasenzusammensetzung unter Beteiligung von HCl niedriger als für Cl<sub>2</sub>. Auch die Steigungen im betrachteten Temperaturintervall verlaufen flacher. Auf diese Art werden die mit HCl erzielten geringeren Transportraten verständlich. Daher wurde hier für den Transport

mit HCl, wie auch in den folgenden Versuchsreihen an Zink-Gallium-Spinellsystemen, ein steileres Temperaturgefälle als für die Experimente mit Cl<sub>2</sub> gewählt.

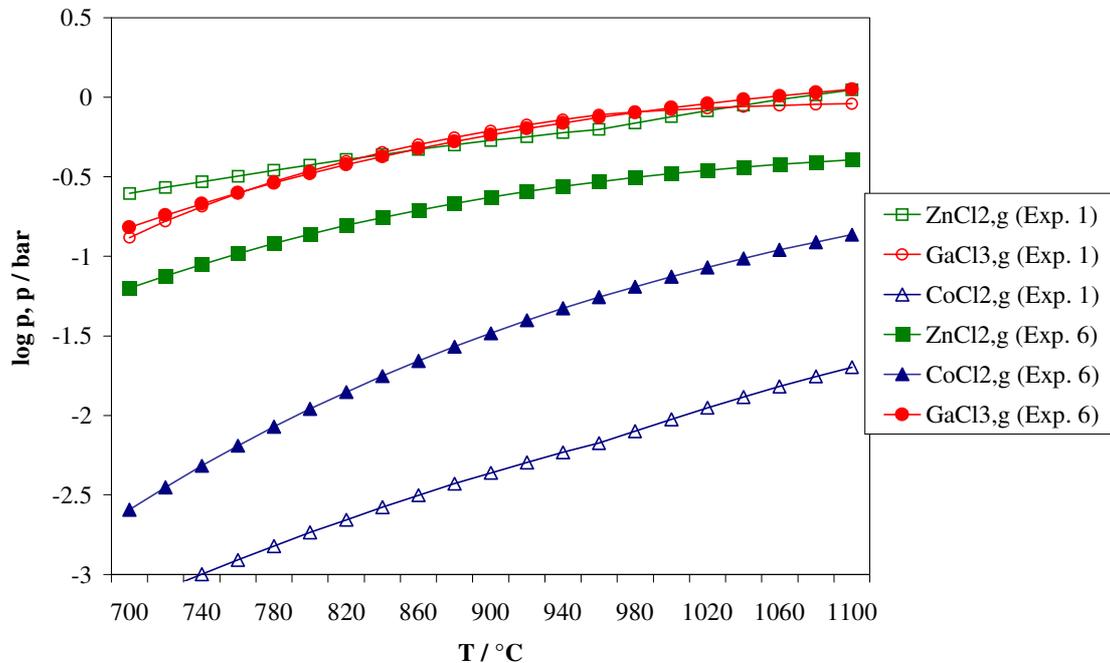


**Abbildung 21** Gasphasenzusammensetzung über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO (Transportmittel Cl<sub>2</sub>)



**Abbildung 22** Gasphasenzusammensetzung über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO (Transportmittel HCl)

Wird der CoO-Anteil im Quellenbodenkörper erhöht (Experimente 6 und 7), so verändert sich die Zusammensetzung der Gasphase. Offensichtlich wird dies durch einen Vergleich der Partialdruckkurven der drei wichtigsten binären transportwirksamen Gasphasenspezies für die Experimente 1 und 6 (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ ):



**Abbildung 23** *Veränderung der Gasphasenzusammensetzung bei steigendem CoO-Gehalt in der Quellzusammensetzung (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ )*

Der Partialdruck von  $\text{CoCl}_{2,g}$  erfährt eine deutliche Zunahme bei ähnlichem Verlauf aller Partialdruckkurven in beiden Experimenten. Somit ist die bereitwillig verlaufende Abscheidung der Spinellphasen  $\text{Co}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (Experiment 6) und  $\text{Co}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (Experiment 7) verständlich.

*Modellrechnungen nach der  $K_p$ -Methode:*

a) *Überlegungen zum System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$*

Die folgende Argumentation basiert inhaltlich auf den einleitenden Ausführungen zum chemischen Transport in Abschnitt 2.2.

Führt man Berechnungen zum Transport im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit der  $K_p$ -Methode aus, so ergibt sich bereits bei der Wahl der Startparameter ein entscheidendes Problem: Liegt die Quellenbodenkörperzusammensetzung in einer der Mischungslücken, so kann man von der plausiblen Näherung ausgehen, daß die innerhalb der Mischungslücke konstante Aktivität der

zugehörigen Randphase ZnO oder Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch den Stoffmengenanteil  $x$  festgelegt ist (Zur Erinnerung: Die Löslichkeiten liegen bei ca. 3 mol % ZnO in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1 mol % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZnO). Die Aktivität der jeweils in der Randphase gelösten Komponente innerhalb der Mischungslücke ist jedoch durch keinen Punkt fixiert; dies macht zunächst die exakte Formulierung der zugehörigen Gleichgewichtsreaktion mit dem Transportmittel unmöglich.

**Beispiel: Aktivitätsverläufe im Phasendiagramm ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Richtung ZnO → Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

**Randphase ZnO(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ( $0 < x(\text{ZnO}) < 0.99$ ):**

$a(\text{ZnO})$  sinkt linear von 1 auf 0.99;  $a(\text{Ga}_2\text{O}_3)$  steigt linear von 0 auf *konstanten Wert* (?)

**1. Mischungslücke ( $0.99 < x(\text{ZnO}) < \text{zinkreicher Phasenrand von ZnGa}_2\text{O}_4$ ):**

$a(\text{ZnO}) = 0.99$ ;  $a(\text{Ga}_2\text{O}_3) = \text{konstanter Wert}$  (?)

**Phasenbreite ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: beide Aktivitätsverläufe unbekannt**

**2. Mischungslücke (zinkarmer Phasenrand von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $< x(\text{ZnO}) < 0.03$ ):**

$a(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 0.97$ ;  $a(\text{ZnO}) = \text{konstanter Wert}$  (?)

**Randphase Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO) ( $0.03 < x(\text{ZnO}) < 0$ ):**

$a(\text{ZnO})$  sinkt linear von *konstantem Wert* (?) auf 0 ab;  $a(\text{Ga}_2\text{O}_3)$  steigt linear von 0.97 auf 1

Unter dieser Voraussetzung kann nun eine einfache Überlegung zu Abschätzung der gesuchten Aktivitäten angestellt werden. Die Aktivität der Spinellphase wird dabei mit 1 angesetzt. Für die Gleichgewichtskonstante der Bildung des Spinells aus den Oxiden gilt nun:

$$K = \frac{a(\text{ZnGa}_2\text{O}_4)}{a(\text{ZnO}) \cdot a(\text{Ga}_2\text{O}_3)} \quad \text{Gleichung 7}$$

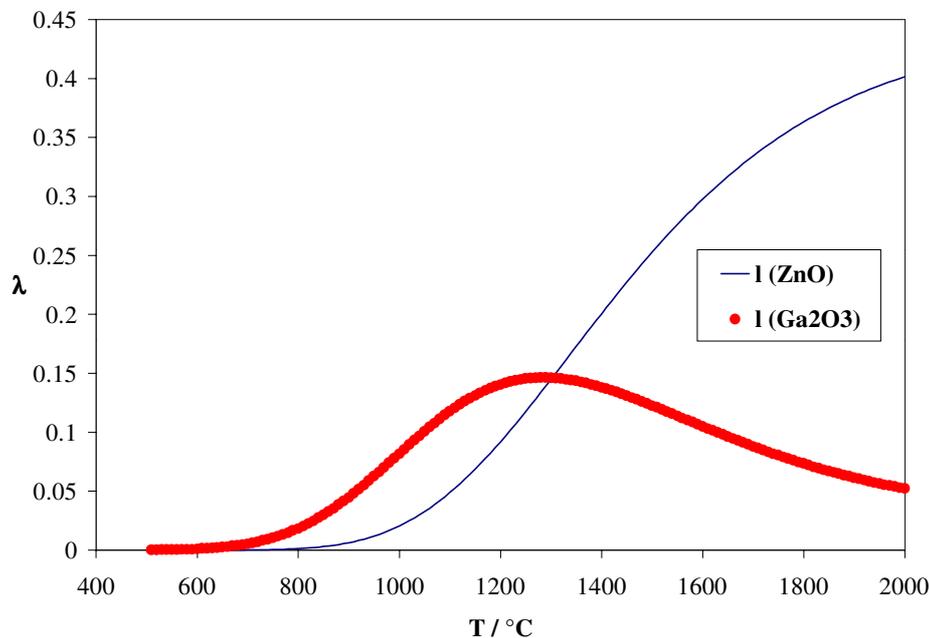
Mit  $\Delta G^0 = -R T \ln K$  und  $a(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) = 1$

ergibt sich für die zinkreiche Seite des Phasendiagramms folgender Ausdruck zur Berechnung der gesuchten Aktivität von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der ersten Mischungslücke:

$$a(\text{Ga}_2\text{O}_3) = \exp\left(\frac{\Delta G^0 - RT \ln x(\text{ZnO})}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 8}$$

Entsprechendes gilt für die galliumreiche Hälfte des Phasendiagramms.

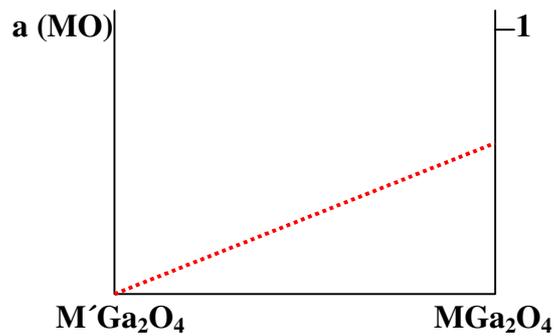
Die Berechnung der Gasphasenlöslichkeit  $\lambda$  für ZnO neben  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel unter den oben genannten Voraussetzungen liefert sinkende Löslichkeitswerte im experimentell gewählten Temperaturgefälle von  $1000 \rightarrow 900 \text{ °C}$  und kann somit zur Deutung des Transportverhaltens herangezogen werden.



**Abbildung 24** Gasphasenlöslichkeiten im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ )

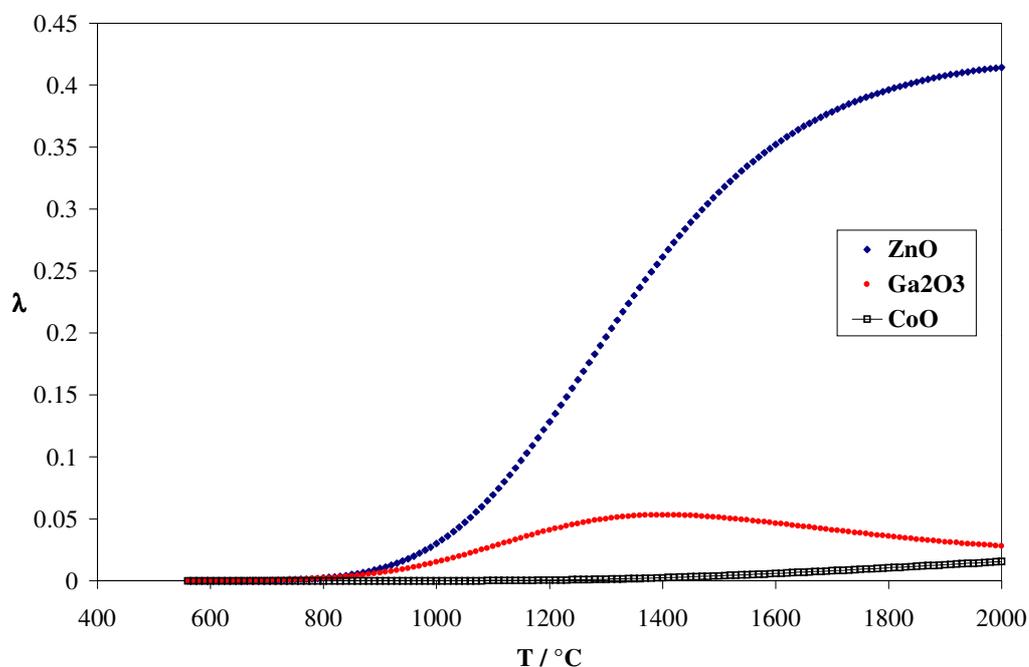
#### b) Überlegungen zum System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoO}$

Die oben skizzierten Überlegungen lassen sich sinngemäß auf das Phasendiagramm  $\text{CoO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$  übertragen; es stehen also Aktivitätswerte für  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in der jeweils gesuchten reinen Spinellphase zur Verfügung. Die Aktivitätsverläufe in den gemischten Spinellen werden nun mit einer linearen Näherung beschrieben:



**Abbildung 25** *Beschreibung des Aktivitätsverlaufs in Mischspinellen der Form  $(\text{M}, \text{M}')\text{Ga}_2\text{O}_4$*

Die Rechnung für 10 mol % CoO in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ ) liefert ein gutes repräsentatives Bild des Transportgeschehens, das sich an die Rechnung im Basissystem  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  anlehnt. Die Löslichkeitsdifferenzen für ZnO und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  im Temperaturintervall  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$  sind größer als die für CoO, so daß die Abscheidung eines zinkreichen Mischspinells der Form  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{Ga}_2\text{O}_4$  zu erwarten ist. Diese Voraussage wird durch die Experimente (Tabelle 18) bestätigt.



**Abbildung 26** *Gasphasenlöslichkeiten im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoO}$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur.*

## 5.6 Das System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO

### 5.6.1 Experimentelle Aspekte

Der Einfluß der Quellenbodenkörperzusammensetzung sowie zweier verschiedener Transportmittel auf den Transport von Mischphasen des Typs (Zn, Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurde unter Beibehaltung der im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO gewählten Strategie untersucht. Auch hier ist der gezielte Transport der vorgegebenen Mischphasen mit niedrigem und mittlerem Nickelgehalt möglich. Stellt Nickel den Hauptanteil der zweiwertigen Kationen, so treten kompliziertere Phasenverhältnisse im Senkenbodenkörper auf.

#### *Experimente mit Cl<sub>2</sub> als Transportmittel:*

Die Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO unter Beteiligung von Cl<sub>2</sub> wurden im Temperaturgradienten von 1000 → 900 °C durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 21 aufgelistet. Die Quellenbodenkörper der Experimente 7 und 8 wurden vor Versuchsbeginn drei Tage lang bei 1000 °C in Luftatmosphäre getempert, um den Angriff der Ampullenwand minimal zu halten. Alle Angaben zur Zusammensetzung basieren auf EDX-Analysen an angeschliffenen Kristallen, die zusätzlich durch Mikrosondeanalysen überprüft wurden. Es ergaben sich keine Hinweise auf das Vorliegen systematischer Konzentrationsgradienten.

In den Experimenten 1 – 6 konnten phasenrein vorliegende Spinelle des Typs (Zn, Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit steigendem Nickelgehalt abgeschieden werden. Auch röntgenographisch konnte das Vorliegen anderer Phasen ausgeschlossen werden. Die Transportraten sind durchweg recht hoch, und die Qualität der Kristalle vergleichbar mit den Mischspinellen der allgemeinen Form (Zn, Co)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (vgl. Abschnitt 5.5.1). Die Kristallgröße variiert: Es werden sowohl oktaedrische Kompaktkristalle (Kantenlänge max. 4 mm) als auch Einkristalle erhalten. Der Anstieg des Nickelgehaltes von Experiment 1 bis Experiment 6 läßt sich optisch gut anhand der Kristallfarbe verfolgen, die sich kontinuierlich von hellblau nach türkis vertieft.



**Abbildung 27**

*Spinell-Mischkristall der Zusammensetzung Zn<sub>0,85</sub>Ni<sub>0,15</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Senke</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Senke</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Quelle</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Quelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	NiO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1	0.1	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Ni <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15.37	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.08 0.53	832.95(8)	577.96(1)	---	---
2	0.3	6.0	6.0	Zn <sub>0.91</sub> Ni <sub>0.09</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.62			832.90(3)	577.80(3)	832.81(1)	577.61(3)
3	0.5	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Ni <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.20			832.88(4)	577.76(4)	---	---
4	0.7	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Ni <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.63			832.76(4)	577.50(4)	832.55(4)	577.08(8)
5	1.0	6.0	6.0	Zn <sub>0.85</sub> Ni <sub>0.15</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.90	Zn <sub>0.83</sub> Ni <sub>0.17</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	schnell 0.55	832.61(1)	577.20(1)	832.34(2)	576.63(2)
6	1.5	6.0	6.0	Zn <sub>0.79</sub> Ni <sub>0.21</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.50			832.07(3)	576.08(3)	---	--
7	6.0	1.5	6.0	Ni <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.05</sub> O	0.35			417.89(8)	72.98(2)	826.81(1)	565.22(2)
8	6.0	3.0	6.0	Ni <sub>0.90</sub> Zn <sub>0.10</sub> O	0.30			418.38(4)	73.24(2)	827.47(5)	566.57(9)

**Tabelle 21** Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgefälle 1000 → 900 °C)

Die Experimente 7 und 8 zeigen ein abweichendes Bild. Es wird kein Transport von Spinellen, sondern die Abscheidung der Mischphasen  $\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}$  und  $\text{Ni}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{O}$  mit NaCl-Struktur beobachtet. Begleitet wird diese Änderung des Transportverhaltens von einer starken Abnahme der Transportraten. Die maximale Löslichkeit von ZnO in NiO liegt bei etwa 30 mol % [86], [87], also weit oberhalb der hier erhaltenen Löslichkeiten. Eine, wenn auch geringfügige, Abhängigkeit von der Quellenzusammensetzung ist erkennbar: Mit steigendem Zinkoxidanteil im Quellenbodenkörper nimmt der Zinkgehalt der transportierten Mischphase zu.

#### *Ergebnisse unter Verwendung von HCl:*

Tabelle 22 enthält die Zusammenstellung der Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO mit HCl als Transportmittel. Es gelten die oben aufgeführten experimentellen und analytischen Bedingungen, lediglich die Temperaturdifferenz zwischen Quelle und Senke wurde um 100 °C erhöht (1000 → 800 °C).

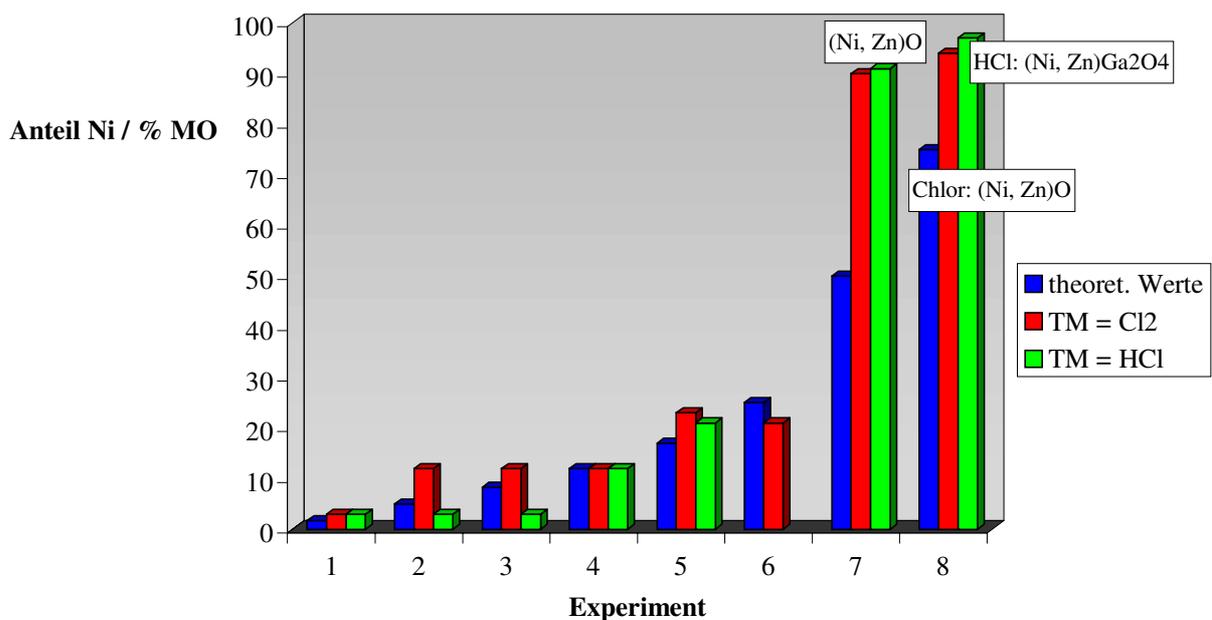
Die Experimente 1 bis 5 mit einem höheren ZnO-Anteil in der Quelle lassen ein ähnliches Verhalten wie ihre Analoga mit Cl<sub>2</sub> erkennen. Die größten erhaltenen oktaedrischen Kristalle weisen ebenfalls eine Kantenlänge von 4 mm auf, und die Farbvertiefung von schwachem hellblau in Experiment 1 bis türkis in Experiment 5 ist in gleichem Maße erkennbar. Dennoch ist HCl in seinen Transporteigenschaften Cl<sub>2</sub> deutlich unterlegen, wie die kleineren Transportraten und die – allerdings geringfügige – zusätzliche Abscheidung der Phase Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NiO) in Experiment 4 zeigen. Bereits anhand der Experimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO wurde diese Abstufung der Transportmitteleigenschaften ermittelt. Bei steigenden NiO-Anteilen in der Quelle (Experimente 6 und 7) tritt, ähnlich wie in Tabelle 21 für das Transportmittel Cl<sub>2</sub> beschrieben, eine Veränderung des Transportverhaltens hin zu kleineren Transportraten und schlechter mit der Quellenzusammensetzung korrelierten Transportprodukten ein. In Experiment 6 gelingt zwar die Abscheidung eines Mischspinells mit einem überproportional hohen Nickelgehalt, doch in Experiment 7 tritt eine Vielzahl von Phasen auf der Senkenseite in Erscheinung. Neben Mischkristallen der Form (Ni, Zn)O und reinem Nickel-Gallium-Spinell als Hauptprodukten konnte durch Reaktion mit der Ampullenwand Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in einkristalliner Form erhalten werden – möglicherweise ein Ansatz zur systematischen Darstellung von Silicat-Einkristallen (vgl. auch die Kristallstrukturanalyse von In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Abschnitt 7.3).

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Senke</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Senke</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	Gitterkonst. a <sub>Quelle</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Quelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	NiO	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1	0.1	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Ni <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.40	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.10 0.14	832.86(2)	577.72(4)	833.11(2)	578.24(4)
2	0.3	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Ni <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.51			833.30(2)	578.63(4)	832.64(2)	577.26(5)
3	0.5	6.0	6.0	Zn <sub>0.97</sub> Ni <sub>0.03</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.92			832.71(2)	577.41(4)	832.72(2)	577.43(5)
4	0.7	6.0	6.0	Zn <sub>0.88</sub> Ni <sub>0.12</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NiO)]	1.20			832.57(6)	577.12(12)	832.57(2)	577.12(3)
5	1.0	6.0	6.0	Zn <sub>0.79</sub> Ni <sub>0.21</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.58	Zn <sub>0.83</sub> Ni <sub>0.17</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	schnell 0.10	832.42(2)	576.81(5)	832.15(2)	576.99(4)
6	6.0	1.5	6.0	Ni <sub>0.91</sub> Zn <sub>0.09</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.20			823.8(3)	559.0(6)	826.83(3)	565.27(6)
7	6.0	3.0	6.0	NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ni <sub>0.97</sub> Zn <sub>0.03</sub> O Ni Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	< 0.10			829.7(9)	571(1)	828.27(4)	568.23(8)
								351.0(8) a = 590.6(6) b = 1014(1) c = 473(3)	43.24(17) 283.6(5)		

**Tabelle 22** *Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO (Transportmittel HCl, Temperaturgefälle 1000 → 800 °C; kursiv: Gitterkonstantenbestimmungen an Einkristallen)*

Ein weiterer Nachteil des Transportmittels HCl tritt in geringem Umfange und auch einmalig in Experiment 7 auf: Es wurden kleine Mengen elementaren Nickels in einkristalliner Form auf der Senkenseite gefunden, das aufgrund einer Verzwilligung stets einen außergewöhnlichen trigonal-bipyramidalen Habitus aufweist. Die Ermittlung des zugrundeliegenden Zwillingsgesetzes ist ein interessantes kristallographisches Problem, dem wir derzeit nachgehen.

Die folgende Grafik stellt die Ergebnisse beider Versuchsreihen vergleichend dar; es wurde der gleiche Auftragsmodus wie für die Resultate im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO gewählt. Der chemische Transport von Mischspinellen des Typs (Zn, Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist mit guten Transportraten und Quelle-Senke-Korrelationen in einem präparativ begrenzteren Ausmaß als im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO möglich.

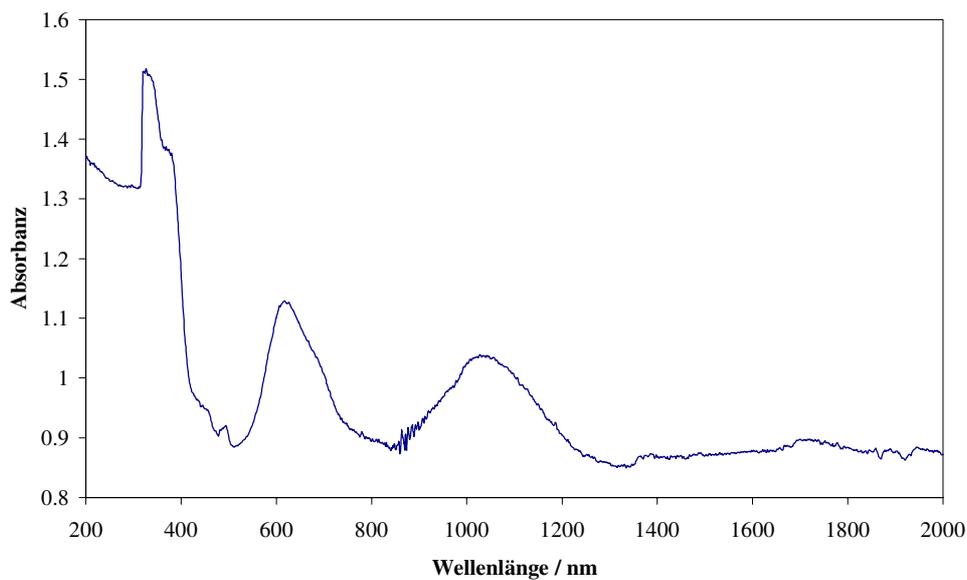


**Abbildung 28** Vergleichende Darstellung des Transportverhaltens im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO

Die folgenden Abschnitte behandeln die physikochemische Charakterisierung ausgewählter, mit Cl<sub>2</sub> transportierter (Zn, Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mischphasen. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß Cl<sub>2</sub> die Oxidationsstufe des im Quellenbodenkörper vorgegebenen NiO nicht verändert.

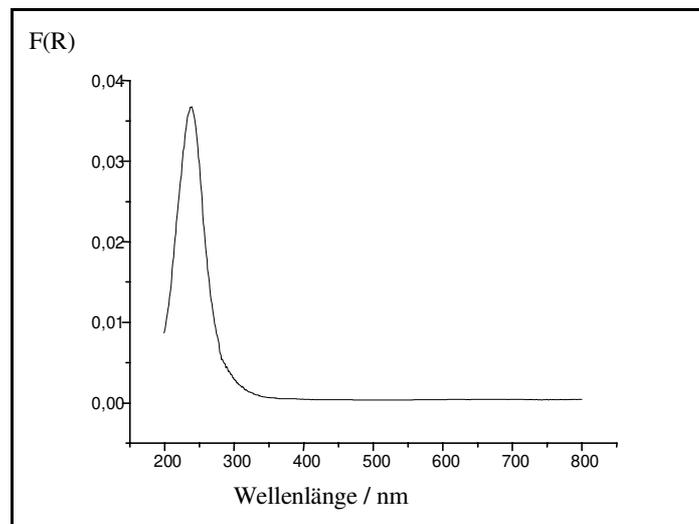
### 5.6.2 Optische Spektroskopie

Ähnlich wie im Falle des cobalthaltigen Zink-Gallium-Spinells erhebt sich auch bei den Austauschreaktionen von Zink-Gallium-Spinell mit NiO die Frage nach oxidierenden Einflüssen des Transportmittels  $\text{Cl}_2$  und möglichen Auswirkungen auf die Kationenverteilung. Daher wurden verschiedene angeschliffene und polierte nickelhaltige Zink-Gallium-Spinellkristalle im Bereich von 200 bis 2000 nm spektroskopisch untersucht. In der folgenden Abbildung ist repräsentativ das Spektrum der Phase  $\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  gezeigt.



**Abbildung 29** *Optisches Spektrum von  $\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (Messung nach dem Durchstrahlprinzip)*

Das Spektrum von reinem  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  wurde in Remission am Pulver aufgenommen:



**Abbildung 30** *Referenzspektrum von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$*

In qualitativer Hinsicht ähnelt das aufgenommene Spektrum der Phase  $\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  sehr dem des Aquokomplexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [88], da es die für zweiwertiges Nickel in oktaedrischer Koordination charakteristischen drei spinerlaubten Übergänge zeigt. Die Farbe der untersuchten Kristalle ist ebenfalls typisch für diese Koordinationsvariante (hellblau).

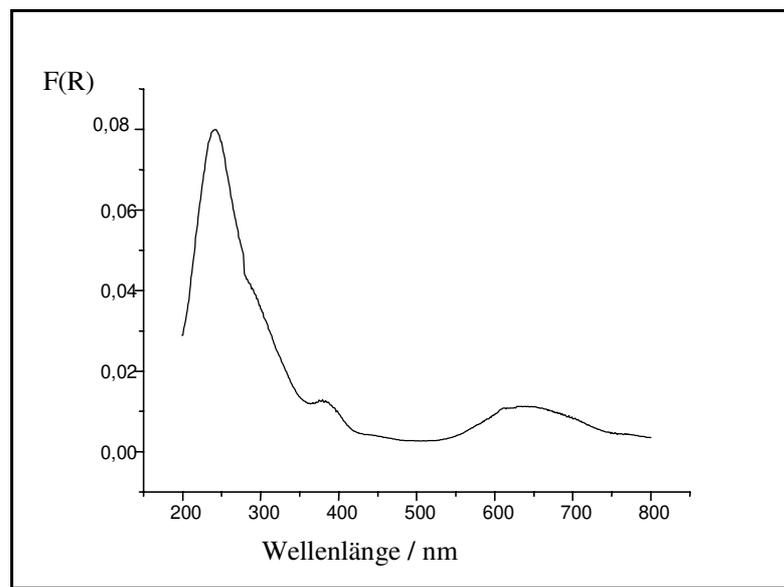
Um die These zu erhärten, wurde das Spektrum aus Abbildung 29 angefitet und eine Zuordnung der erhaltenen Peaks anhand des Tanabe-Sugano-Diagramms für die  $d^8$ -Konfiguration ( $O_h$ -Symmetrie) vorgenommen. Im Bereich von  $D_q/B$  um 1.7 ist eine Deutung aller experimentell beobachteten Übergänge möglich, die in Tabelle 23 wiedergegeben ist. Ergänzend wurden noch die Literaturdaten für  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  aufgeführt. Die spinerlaubten Übergänge zeigen deutlich höhere Intensitäten als die spinverbotenen.

$\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4 / \text{nm}$	rel. Absorption	Übergang	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} / \text{nm}$ , Lit. [88]
375	1.0	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\text{P})$	400
449	0.2	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$	
492	0.1	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$	
522	0.04	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$	
623	0.5	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g} (\text{F})$	714
787	0.08	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$	
1040	0.3	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	1111

**Tabelle 23** Zuordnung der Übergänge im Spektrum von  $\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  und Vergleich mit den Literaturwerten für  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; zusätzlich ist die relative Absorption (normiert auf die intensivste Bande) angegeben

Es tritt also kein oxidierender Effekt des Transportmittels  $\text{Cl}_2$  ein, und die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen werden in die Oktaederlücken der Spinellstruktur eingebaut.

Ergänzend zur Transmissionsspektroskopie wurden zusätzlich Spektren der Bodenkörper in diffuser Reflexion aufgenommen. Aus Abbildung 31 ist ersichtlich, daß die Lage der Banden keiner Veränderung gegenüber dem Spektrum von  $\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$  unterliegt, d. h. die Kationenverteilung in Quellen- und Senkenbodenkörper ist identisch.

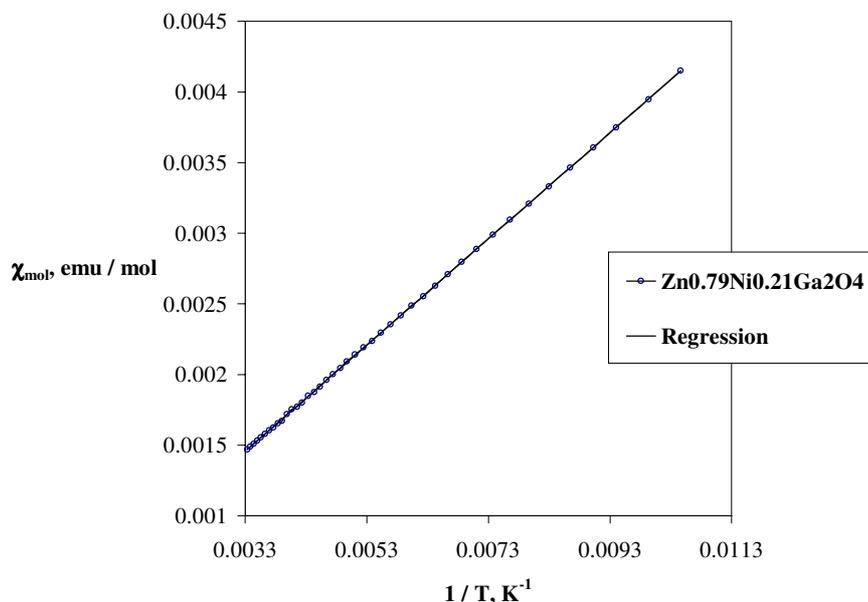


**Abbildung 31** *Remissionsspektrum des zugehörigen Quellenbodenkörpers der Phase  $Zn_{0.79}Ni_{0.21}Ga_2O_4$*

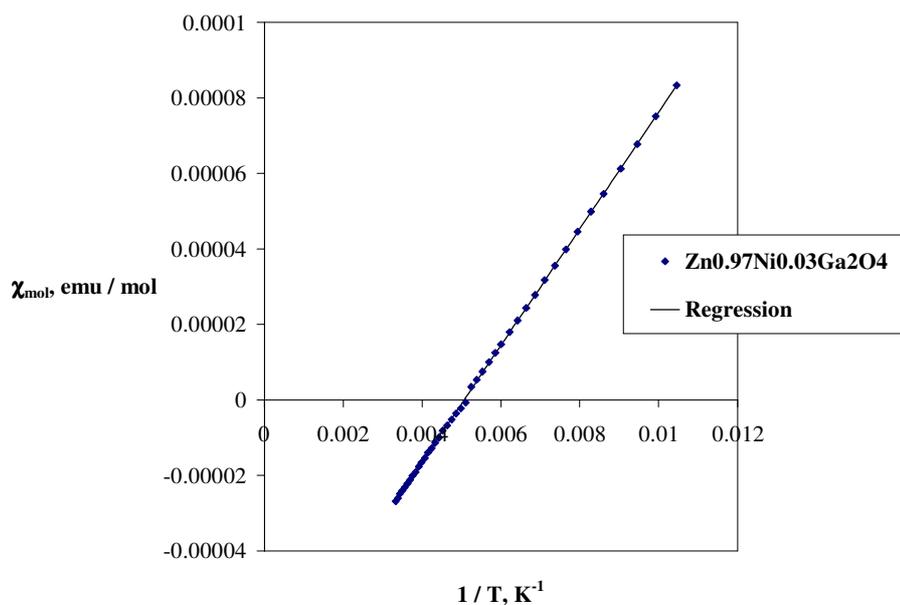
### 5.6.3 Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten der Phasen  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}Ga_2O_4$  und  $Zn_{0.79}Ni_{0.21}Ga_2O_4$  wurde charakterisiert. Es wurden kristalline Proben mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich von 2 bis 300 K und bei einer magnetischen Feldstärke (H) von 3000 Oe magnetisch untersucht. Die Werte der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur sind in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt; sie folgen dem Curie-Weiss-Gesetz. Abweichungen vom linearen Verhalten sind in beiden Fällen zu vernachlässigen. Wie im Falle der Phasen  $Zn_{0.97}Co_{0.03}Ga_2O_4$  und  $Zn_{0.88}Co_{0.12}Ga_2O_4$  (Abschnitt 5.5.3) liegen auch hier die  $Ni^{2+}$ -Ionen in einer diamagnetischen Matrix vor, so daß ihr Verhalten ohne zusätzliche Einflüsse betrachtet werden kann. Auffällig ist zunächst, daß die Suszeptibilitätswerte für  $Zn_{0.79}Ni_{0.21}Ga_2O_4$  um eine Größenordnung höher als die Werte für  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}Ga_2O_4$  liegen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den angegebenen Zusammensetzungen. Im Falle von  $Zn_{0.97}Ni_{0.03}Ga_2O_4$  werden die Suszeptibilitätswerte oberhalb von 190 K negativ, was auf ein diamagnetisches Verhalten der Probe hindeutet. Es überwiegt anscheinend der Einfluß des diamagnetischen  $ZnGa_2O_4$  - Wirtsgitters.

Auch bei höheren Konzentrationen von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{Zn}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}\text{Ga}_2\text{O}_4$  tritt kein auffälliges Verhalten ein, das auf Ordnungsphänomene zurückgeführt werden könnte. Wie im Falle der cobalthaltigen Zink-Gallium-Spinelle liegt also auch hier eine echte feste Lösung mit statistischer Verteilung der gelösten Ionen vor.

**Abbildung 32**

*Magnetische Suszeptibilität der Phase  $\text{Zn}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}\text{Ga}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ( $H = 3000 \text{ Oe}$ )*

**Abbildung 33**

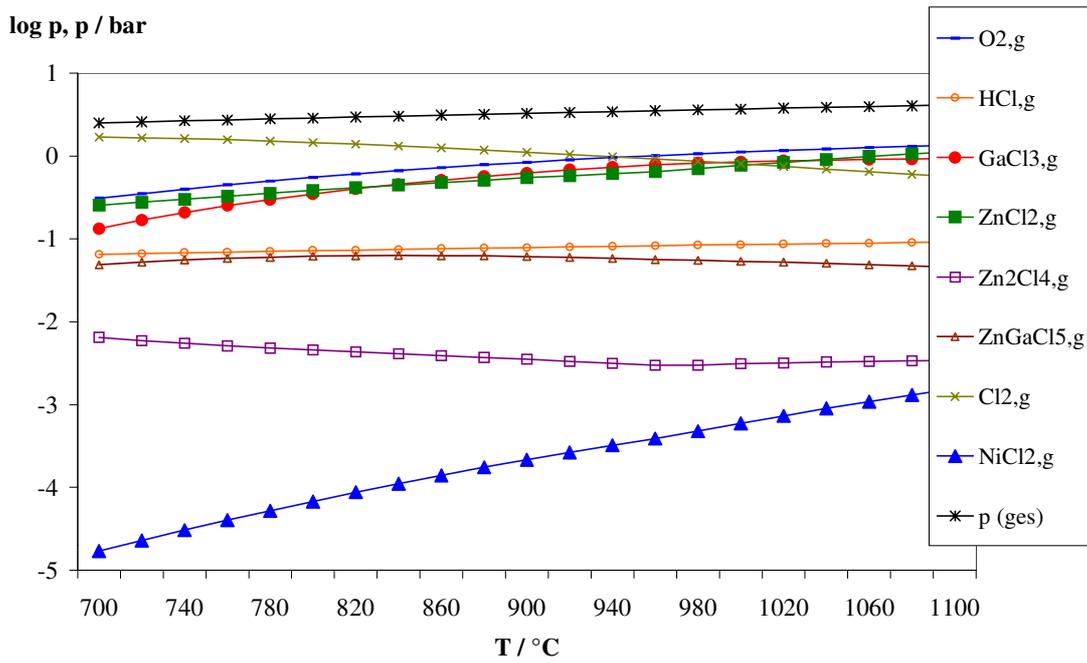
*Magnetische Suszeptibilität der Phase  $\text{Zn}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ( $H = 3000 \text{ Oe}$ )*

#### 5.6.4 Diskussion

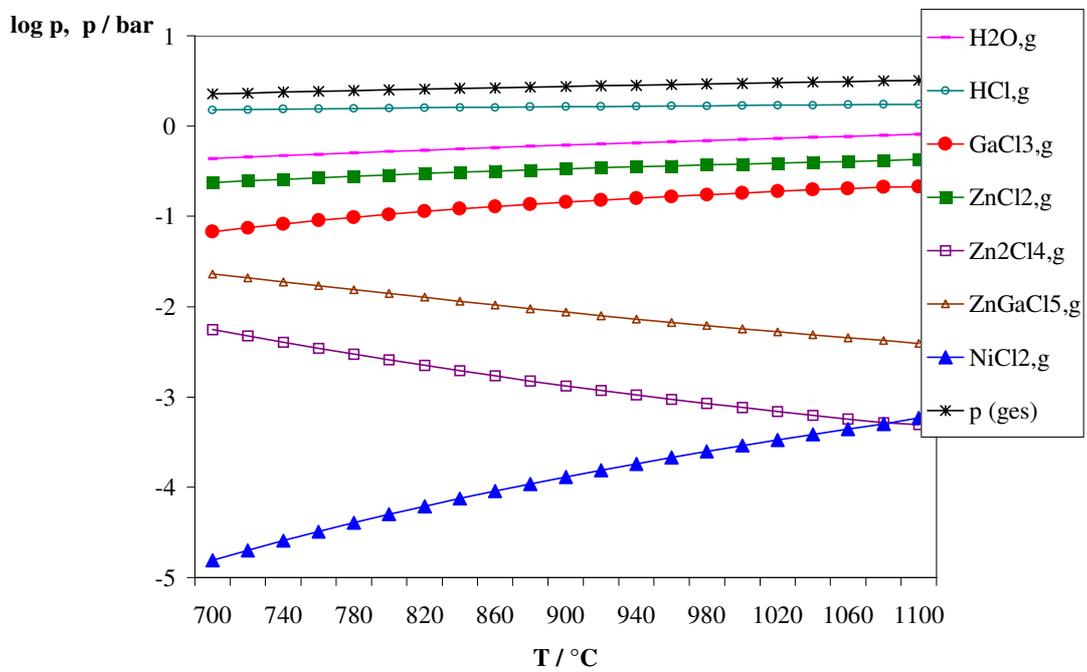
Das beschriebene Transportverhalten im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO wird jeweils nur für die Experimente 1 bis 6 (Transportmittel Cl<sub>2</sub>) bzw. 1 bis 5 (Transportmittel HCl) mit geringem NiO-Anteil in der Quelle und Spinellphasen im Senkenbodenkörper durch Rechnungen unter Verwendung des Programms CVTrans beschrieben. Als zusätzliche Startparameter dienten die nach vollständigem Austausch von Zn<sup>2+</sup> gegen Ni<sup>2+</sup> vorliegenden quaternären Spinellmischphasen, die in der Quelle vorgegeben und als weitere mögliche Produkte neben den binären und ternären Festphasen berücksichtigt wurden. Im Falle der jeweils ersten Experimente mit sehr geringem Nickelgehalt wurde keine Mischphase modelliert, sondern das Verhältnis der abgeschiedenen Mengen von ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf der Senkenseite als Vergleichsmaßstab für den experimentell ermittelten Austausch benutzt.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind Tabelle 21 sowie Tabelle 22 zu entnehmen. Die Hauptprodukte der Transportreaktionen (fett gedruckt) werden korrekt wiedergegeben, desgleichen die Transportraten für die Experimente 1. Insbesondere die mit HCl erzielten geringeren experimentellen Transportraten werden auch rechnerisch vorausgesagt. Der Transport der Spinelle mit höherem Nickelgehalt wird durch die Rechnungen als so begünstigt beschrieben, daß die Angabe einer Transportrate aufgrund einer sehr raschen Abscheidung entfällt. Im Falle der Experimente mit Cl<sub>2</sub> korrespondiert dies mit den durchweg hohen experimentell erhaltenen Transportraten

Ein repräsentativer Vergleich der berechneten Gasphasenzusammensetzungen für die Experimente 1 ist in Abbildung 34 und Abbildung 35 gezeigt. Dargestellt sind jeweils nur die wichtigsten Komponenten. Als transportrelevante Gasphasenspezies treten ZnCl<sub>2,g</sub>, GaCl<sub>3,g</sub> und NiCl<sub>2,g</sub> auf, deren ähnliches Steigungsverhalten in beiden Fällen einen simultanen Transport von ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiO erwarten läßt. Die bessere Eignung von Cl<sub>2</sub> als Transportmittel in diesem System läßt sich ebenfalls belegen: Sowohl die Absolutwerte als auch die Steigungen der berechneten Partialdruckkurven für die transportwirksamen Gasphasenspezies ZnCl<sub>2,g</sub>, GaCl<sub>3,g</sub> und NiCl<sub>2,g</sub> sind für die Verwendung von Cl<sub>2</sub> höher als bei Beteiligung von HCl.



**Abbildung 34** *Zusammensetzung der Gasphase über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO (Transportmittel Cl<sub>2</sub>)*



**Abbildung 35** *Gasphasenzusammensetzung über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO (Transportmittel HCl)*

---

### 5.7 Orientierende Experimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$ ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ )

Vor Beginn der detaillierten Versuchsreihen im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) wurde der Einfluß des gewählten Transportmittels auf das Transportverhalten der reinen Phasen des Typs  $\text{M}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnM}_2\text{O}_4$  untersucht. Die Ergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen zusammen mit dem Verhalten des Systems  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$  aufgeführt. Modellrechnungen unter Verwendung des Programms CVTrans bestätigen die experimentellen Beobachtungen. Die erhaltenen Phasen wurden röntgenographisch und EDX-spektroskopisch anhand ausgewählter angeschliffener Kristalle charakterisiert.

#### *Experimente mit $\text{Cl}_2$ als Transportmittel:*

Die Experimente wurden unter den im Abschnitt 3 beschriebenen Bedingungen im Temperaturgradienten von  $1000 \rightarrow 900$  °C durchgeführt.

Der Transport von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [73] und  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [89] mit Chlor ist bereits in der Literatur beschrieben und verläuft auch im Rahmen dieser Vorexperimente mit präparativ geeigneten Transportraten und guter Kristallqualität. Die Modellrechnungen geben diesen Sachverhalt recht genau wieder, die vorausgesagte zusätzliche Abscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beim Transport von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  ist so gering, daß sie unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten analytischen Methoden liegt.

Sowohl der Transport von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [73], [90] als auch der von  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  [91] mit  $\text{Cl}_2$  sind literaturbekannt. Im Falle der Experimente unter Verwendung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist im Rahmen der durchschnittlichen Transportzeit von 7 d jedoch kein Transport zu beobachten. Für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird bei der Modellrechnung mit CVTrans tatsächlich eine vernachlässigbar geringe Abscheidung des Oxids zu Beginn des Transportprozesses vorausgesagt; dieser wurde experimentell anscheinend nicht überschritten. Ein Hinweis auf die mögliche Ursache des fehlgeschlagenen Transportes von  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  ist in der Arbeit von *Piekarczyk* und *Toshev* [91] zu finden, die ein gutes Transportverhalten mit Chlor erst ab Transportmitteldrücken oberhalb von 2 bar, also weit außerhalb des hier gewählten Bereichs, berichten.

#### *Experimente mit $\text{HCl}$ als Transportmittel:*

Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie beim Einsatz von  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  können, wie in früheren Arbeiten erwähnt, mit  $\text{HCl}$  transportiert werden.[92], [89] Die Transportrate für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übersteigt sogar bei weitem die zu erwartende Größenordnung. Für die analogen Chromverbindungen konnte wiederum kein Transport beobachtet werden.

---

---

Dennoch wurde eine Versuchsreihe im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Transportmittel  $\text{HCl}$ ) mit steigendem Chromanteil im Quellenbodenkörper durchgeführt, deren Endglieder in Tabelle 25 wiedergegeben sind (Experimente 8 und 9). Der erhaltene Transport konnte erst nach der Verdopplung der durchschnittlichen Transportzeit auf 14 Tage erzielt werden und ging mit einem merklichen Angriff der Ampullenwand einher. Die in Experiment 9 erhaltenen Verbindungen wurden zusätzlich durch Mikrosonde-Untersuchungen charakterisiert.

Es konnten zwei Phasen im Senkenbodenkörper charakterisiert werden: Der chromhaltige Mischspinell mit der Zusammensetzung  $\text{ZnGa}_{1,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_4$  lag isoliert in Form *roter*, nadelförmiger Kristalle von max. 3 mm Länge vor. Die Mischphase der Zusammensetzung  $\text{Ga}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3(\text{ZnO})$  mit einem geringen Zinkgehalt (deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze von  $\text{ZnO}$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) kristallisierte insbesondere in Experiment 9 nicht in isolierter Form, sondern als deutlich zu erkennender *grüner* Randbereich in Kompaktkristallen von unregelmäßigem Habitus mit *rotem* Spinell-Zentralbereich (mittlere Größe ca. 4 mm) aus. Der Zusammenhang zwischen Farbe und Zonarbau konnte anhand einer linearen Verfolgung der Zusammensetzung vom Rand bis ins Innere eines ausgewählten Kristalls (Experiment 9) durch Mikrosondeanalysen bestätigt werden. Es wurde eine scharf ausgeprägte Phasengrenze ermittelt, nach deren Überschreitung ein Wechsel in der Zusammensetzung von  $\text{Ga}_{1,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3(\text{ZnO})$  nach  $\text{ZnGa}_{1,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_4$  erfolgte.

Das beobachtete Farbverhalten steht im Einklang mit der Ergebnissen der optischen Spektroskopie an  $\text{ZnGa}_{1,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_4$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ ) und wird in Abschnitt 5.9.2 näher erläutert.

---

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten			V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				a (pm)	b (pm)	c (pm)		$\beta$ (°)
1	--	22.5	--	ZnO	0.33	0.56	324.95(5)		520.42(9)		47.592(11)
2	--	--	12.1	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.17	9.01	1222.9(2)	303.85(5)	580.54(10)	103.839(17)	209.45(5)
3	12.5	--	--	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.76	7.11	503.40(6)		1374.09(14)		301.56(6)
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
4	13.2	--	--	kein Transport	--	1.13	--	--	--	--	--
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
5	--	7.6	7.4	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.28	8.00	833.82(4)				579.71(5)
				Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1222.53(17)	303.72(5)	580.86(10)	103.833(14)	209.42(5)
6	6.0	6.0	--	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.75	0.52	844.6(4)				602.5(9)
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )						(+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
7	6.0	6.0	--	kein Transport	--	3.66	--	--	--	--	--
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )						(+ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					

**Tabelle 24** Orientierende Experimente in Systemen der Form ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr; Transportmittel Cl<sub>2</sub>, 1000 → 900 °C)

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten			$\beta$ (°)	V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				a (pm)	b (pm)	c (pm)		
1	--	22.5	--	kein Transport	---	0.51	---	---	---	---	---
2	--	--	12.1	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.69	9.07	1222.56(14)	303.82(3)	580.43(5)	103.84(6)	209.34(6)
3	12.5	--	--	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.38	0.93	503.44(9)		1374.87(14)		301.78(8)
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
4	13.2	--	--	kein Transport	--	$9 \cdot 10^{-3}$	--	--	---	---	--
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
5	--	7.6	7.4	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.20	9.13	832.96(3)				577.93(6)
6	6.0	6.0	--	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.18	0.27	844.0(5)				601(1)
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )											
7	6.0	6.0	--	kein Transport	--	$2 \cdot 10^{-4}$	---	---	---	---	---
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )						(+ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
8	0.7	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.94</sub> Cr <sub>0.06</sub> O <sub>4</sub> / Ga <sub>1.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)	0.30		832.82(5)				577.64(1)
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )							1223.7(8)	304.0(2)	581.0(4)	103.82(5)	209.9(3)
9	1.0	6.0	6.0	Ga <sub>1.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)/ ZnGa <sub>1.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	2.0	keine					577.66(2)
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )							832.83(2)				

**Tabelle 25** Orientierende Experimente in Systemen der Form ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr; Transportmittel HCl, 1000 → 800 °C)

## 5.8 Das System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Das System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde unter analogen experimentellen Bedingungen und Fragestellungen wie die Systeme der Form  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) untersucht: Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt in Quellen- und Senkenbodenkörper festgestellt sowie ein deutlicher Einfluß des Transportmittels gezeigt. Ausgewählte Mischphasen wurden anschließend einer zusätzlichen physikochemischen Charakterisierung unterzogen.

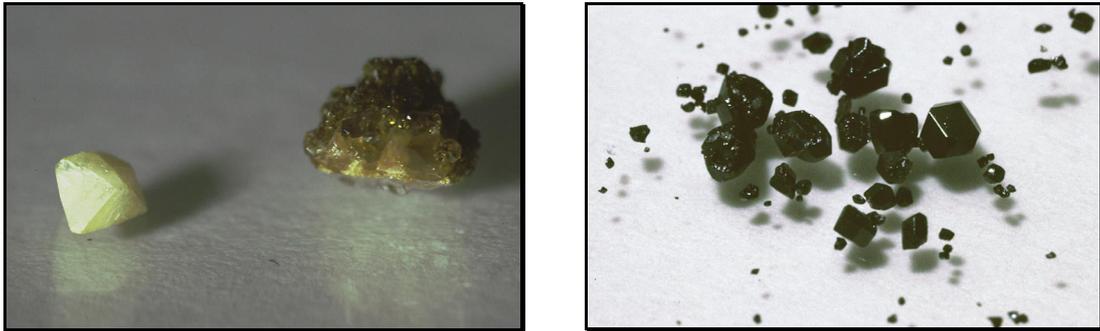
### 5.8.1 Experimentelle Aspekte

#### *Experimente mit dem Transportmittel $\text{Cl}_2$ :*

Die Experimente im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  wurden im Temperaturgradienten  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgeführt. Genaue Resultate sind Tabelle 26 zu entnehmen. Basis für die angegebenen Zusammensetzungen sind EDX-Analysen an ausgewählten angeschliffenen Kristallen, die durch Mikrosondeanalysen ergänzt wurden. Innerhalb der jeweils charakterisierten Phasen konnte eine homogene Verteilung der einzelnen Atomsorten ermittelt werden. Die röntgenographische Analyse erfolgte ausschließlich anhand von Pulveraufnahmen.

Es wurden jeweils Kristalle abgestufter Größe erhalten, von oktaedrischen Kompaktkristallen mit einer Kantenlänge von 3 mm bis hin zu Einkristallen. Im Falle der Experimente 3 bis 5 wurden geringe Mengen einer zweiten Mischphase des Typs  $(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  – Struktur gefunden; teilweise konnte noch eine Dotierung mit  $\text{ZnO}$  ermittelt werden (Experiment 4). Die Anteile dieser Phase in Experiment 5 sind sehr gering und wurden erst im Rahmen der mössbauerspektroskopischen Analyse (Abschnitt 5.8.3) entdeckt. Den Hauptanteil im Senkenbodenkörper stellt jedoch stets die Mischspinellphase der Form  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ . Anhand der steigenden Eisengehalte in den Spinellphasen wird der Einfluß der Eisenanreicherung in der Quelle deutlich. In Experiment 7 ist der Zusammenhang besonders evident: Es wurde nahezu vollständig der zum Austausch gegen  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  angebotene Anteil von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in den Spinell eingebaut, der zudem noch vollkommen phasenrein transportiert werden konnte. Der Transport mit  $\text{Cl}_2$  im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist also besonders zur gezielten Darstellung von eisenreichen Mischspinellen geeignet.

Die Korrelation von vorgelegtem und transportiertem Eisen/Gallium-Verhältnis ist ähnlich wie bei den Systemen des Typs  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) optisch gut anhand der Farbvertiefung der erhaltenen Kristalle zu verfolgen. Die Abfolge reicht von zitronengelben Oktaedern (Experiment 1) bis hin zu solchen mit dunkelbraunem, metallischem Glanz. (Experimente 6 und 7). Die linke Abbildung zeigt zusätzlich einen Kristall der  $\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ -Mischphase, die infolge ihres unregelmäßigen Habitus von den regelmäßig ausgebildeten Spinellkristallen gut zu unterscheiden ist.



**Abbildung 36**  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$  sowie  $\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$  (links) im Vergleich mit  $\text{ZnFe}_{1.21}\text{Ga}_{0.79}\text{O}_4$  (rechts)

#### *Experimente mit dem Transportmittel HCl:*

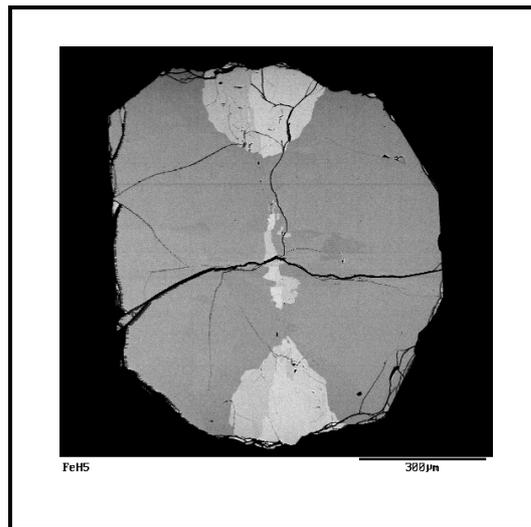
Die experimentellen und analytischen Parameter wurden bei Durchführung dieser Versuchsreihe konstant gehalten; lediglich die Temperatur der Senkenseite wurde um  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erniedrigt ( $1000 \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Der wichtigste Trend – zunehmender Eisengehalt in den transportierten Spinellmischphasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers – wird auch hier realisiert. Darüber hinaus sind zwei weitere Phänomene innerhalb dieser Ansatzreihe (Tabelle 27) durchgängig zu bemerken:

- Genau wie im Falle der Experimente mit  $\text{Cl}_2$  wird die Abscheidung einer Mischphase der Form  $(\text{Ga, Fe})_2\text{O}_3$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur bei mittleren Eisengehalten in der Quelle beobachtet. Der Eisengehalt in dieser Phase nimmt genau wie in der entsprechenden Spinellphase mit dem Eisengehalt in der Quellenzusammensetzung zu. Jedoch tritt die Mischphase – ebenfalls analog zum Verhalten des Systems unter dem Einfluß von  $\text{Cl}_2$  – in den Experimenten 6 und 7 nicht mehr auf.

Einen interessanten Hinweis auf die zeitliche Abfolge des Transportgeschehens liefern die Mikrosondeanalysen am Senkenbodenkörper aus Experiment 5. Das Elektronenrückstreubild eines ausgewählten angeschliffenen Kristalls zeigt, daß die Spinellphase (helle Bereiche) im zentralen Bereich des Kristalls vorliegt und somit eindeutig zuerst abgeschieden wurde.

Die Verteilung der Phasen ist von ungewöhnlicher Symmetrie:



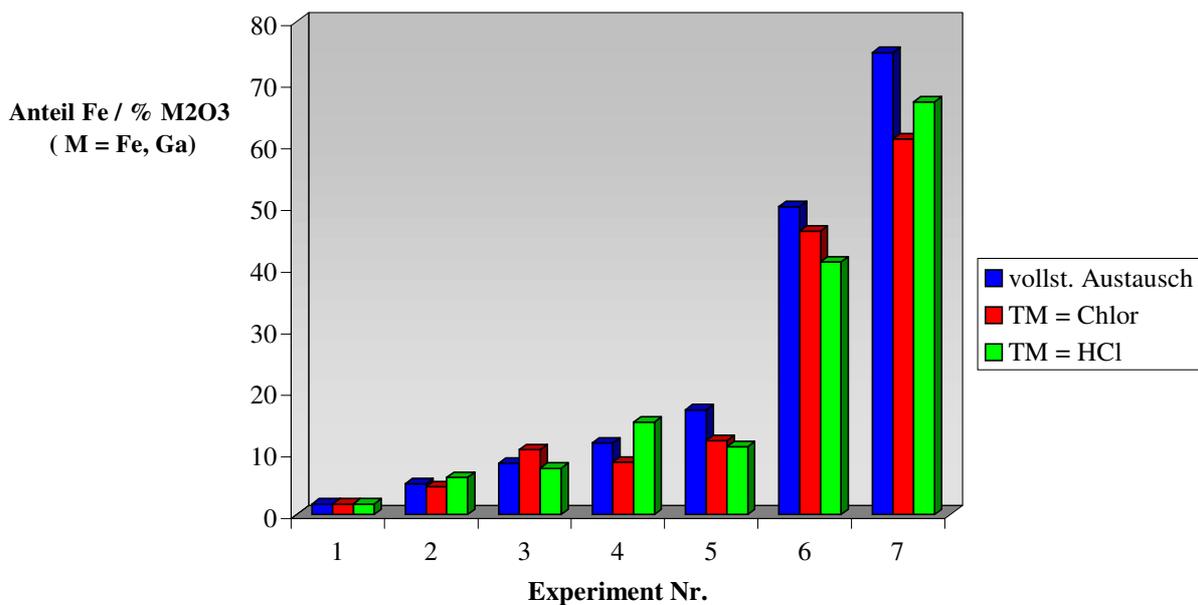
**Abbildung 37** *Elektronenrückstreubild:  $ZnGa_{1.79}Fe_{0.21}O_4$  (helle Bereiche) und  $Ga_{1.48}Fe_{0.52}O_3$  (dunkle Bereiche)*

- Die Transportraten und Kristallgrößen, die mit dem Transportmittel HCl erreicht werden, sind sehr viel geringer als die entsprechenden Parameter mit  $Cl_2$ . Es tritt eine Farbabstufung der Senkenbodenkörper von Experiment 1 bis Experiment 7 - ähnlich wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben - von hellgelb nach dunkelbraun ein. Die Kristallgröße bleibt hingegen deutlich geringer: Es werden oktaedrische Kristalle mit einer maximalen Kantenlänge von 1.5 mm neben Einkristallen erhalten. Die röntgenographische Charakterisierung der Phasen vom Typ  $(Ga, Fe)_2O_3$  erfolgte daher anhand von Einkristallen. Hier wurden stets Verzwillingungen beobachtet: Während die Einkristalle aus Experiment 2 und 5 eine pseudo-hexagonale Zelle erkennen ließen, wurde im Falle der Phase aus Experiment 4 eine orthorhombische Zelle mit ähnlichen Gitterkonstanten wie  $GaFeO_3$  (orthorhombisch, Raumgruppe  $Pc2_1n$ ,  $a = 873.70$  pm,  $b = 938.51$  pm,  $c = 507.84$  pm) ermittelt.[53] Anscheinend ist durch den chemischen Transport in diesem Falle ausschließlich die Bildung verzwillingter Einkristalle zu erreichen – ein Effekt, der auch bei der Kristallstrukturbestimmung von  $In_2Si_2O_7$  in Erscheinung tritt (vgl.

Abschnitt 7.3) und beim Transport von elementarem Nickel mit HCl in Form verzwilligter Einkristalle als Nebenprodukt im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO bereits beschrieben wurde.

Als **Fazit** ergibt sich, daß für präparative Zwecke im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chlor das geeignetere Transportmittel ist.

Abschließend ist in der folgenden Grafik der Zusammenhang zwischen den Eisengehalten in Quelle und Senke für die erhaltenen Mischspinelle dargestellt. Als Basis für den Vergleich dient der Eisengehalt, der bei vollständigem Austausch von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch das angebotene Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Senkenbodenkörper zu erwarten wäre. Die Angaben beziehen sich auf die dreiwertigen Komponenten (*Bsp.: Ein Fe-Anteil von 50 % entspräche dem Mischspinell der Form ZnGaFeO<sub>4</sub>*).



**Abbildung 38** Vergleichende Darstellung des Transportverhaltens im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für zwei Transportmittel

Im folgenden werden ausgewählte, mit Cl<sub>2</sub> transportierte Mischspinelle der allgemeinen Zusammensetzung Zn(Ga, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mittels optischer und Mössbauer-Spektroskopie charakterisiert; es folgt eine Betrachtung der Ergebnisse aus thermodynamischer Sicht.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten				V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	0.1	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.97</sub> Fe <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	> 10.80	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Ga <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> )	7.93	833.24(5)				578.51(7)
2	0.3	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.91</sub> Fe <sub>0.09</sub> O <sub>4</sub>	12.90			833.53(2)				579.12(2)
3	0.5	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.79</sub> Fe <sub>0.21</sub> O <sub>4</sub> [Ga <sub>1.72</sub> Fe <sub>0.28</sub> O <sub>3</sub> ]	>13.30			833.53(1) 1225.5(4)	304.41(6)	581.0(3)	103.79(2)	579.11(1) 210.50(8)
4	0.7	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.83</sub> Fe <sub>0.17</sub> O <sub>4</sub> [Ga <sub>1.78</sub> Fe <sub>0.22</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)]	7.40			834.26(19) 1223.2(1)	303.8(3)	580.9(11)	104.0(3)	580.63(2) 209.4(4)
5	1.0	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.76</sub> Fe <sub>0.24</sub> O <sub>4</sub> [wenig (Ga, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	4.20	ZnGa <sub>1.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> O <sub>4</sub> ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ga <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	7.68	834.68(6)				581.51(7)
6	6.0	6.0	1.5	ZnFe <sub>1.21</sub> Ga <sub>0.79</sub> O <sub>4</sub>	0.46	ZnFe <sub>1.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.19	837.12(5)				586.63(6)
7	6.0	6.0	3.0	ZnFe <sub>0.91</sub> Ga <sub>1.09</sub> O <sub>4</sub>	2.79	ZnFeGaO <sub>4</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.81	840.24(2)				593.22(2)

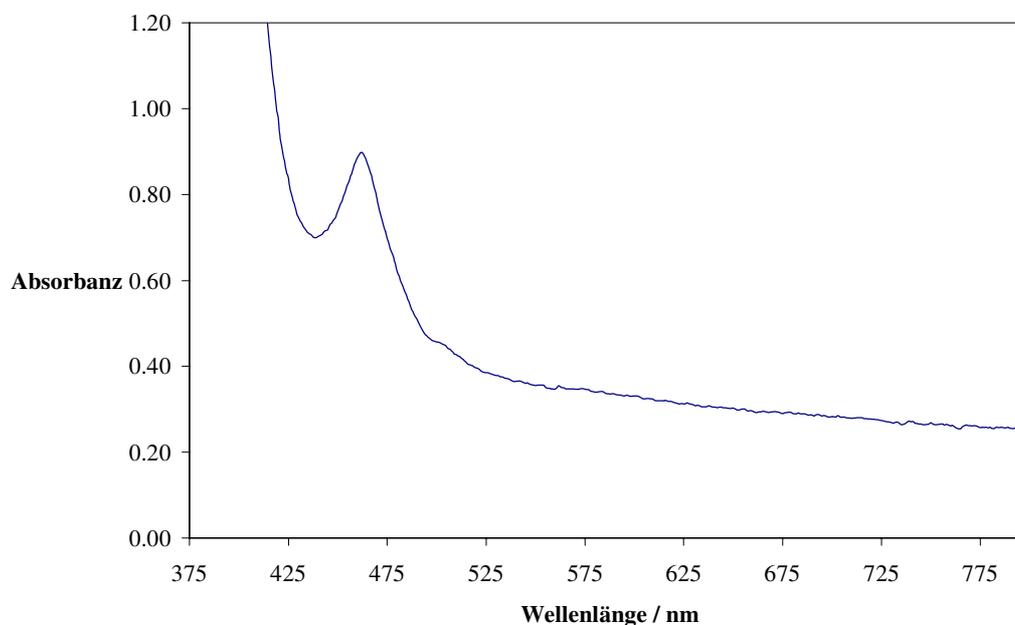
**Tabelle 26** Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C)

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten			V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					a (pm)	b (pm)	c (pm)	
1	0.1	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.97</sub> Fe <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	3.30	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> )	2.10	833.06(2)			578.13(5)
2	0.3	6.0	6.0	Ga <sub>1.76</sub> Fe <sub>0.24</sub> O <sub>3</sub> ZnGa <sub>1.88</sub> Fe <sub>0.12</sub> O <sub>4</sub>	0.02			1006.55(8)	1006.55(8)	932.88(7)	818.52(12)
								$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			
3	0.5	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.85</sub> Fe <sub>0.15</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>1.84</sub> Fe <sub>0.16</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)	0.40			833.87(1)			579.82(3)
4	0.7	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.70</sub> Fe <sub>0.30</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>1.64</sub> Fe <sub>0.36</sub> O <sub>3</sub>	0.10				830.0(8)		572(1)
								870.61(16)	931.58(18)	505.98(9)	410.37(13)
								$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
5	1.0	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.79</sub> Fe <sub>0.21</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>1.48</sub> Fe <sub>0.52</sub> O <sub>3</sub>	0.29	ZnGa <sub>1.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.25		834.7(1)		571.8(9)
								1009.23(16)	1009.75(15)	934.06(9)	824.6(2)
								$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 119.96(1)$			
6	6.0	6.0	1.5	ZnFe <sub>1.33</sub> Ga <sub>0.67</sub> O <sub>4</sub>	1.22	ZnFe <sub>1.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.43	840.8(3)			594.3(6)
7	6.0	6.0	3.0	ZnFe <sub>0.81</sub> Ga <sub>1.19</sub> O <sub>4</sub>	0.33	ZnFeGaO <sub>4</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.40	837.1(1)			586.5(3)

**Tabelle 27** *Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel HCl, Temperaturgradient 1000 → 800 °C)  
(kursiv = Gitterkonstantenbestimmung an Einkristallen)*

### 5.8.2 Optische Spektroskopie

Das Spektrum eines angeschliffenen und polierten Kristalls der Phase  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$  wurde im Bereich von 375 bis 2000 nm nach dem Durchstrahlprinzip aufgenommen.



**Abbildung 39**      *Optisches Spektrum der Phase  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_4$*

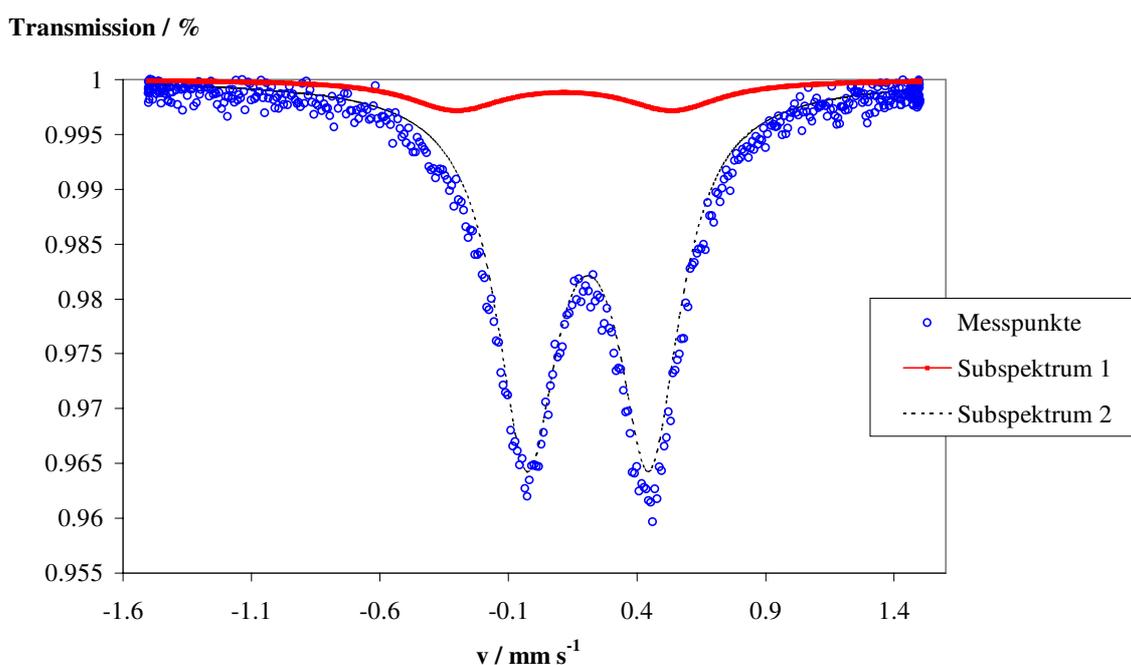
Das im Spinellgitter eingebaute dreiwertige Eisen ist oktaedrisch koordiniert.[63] *Jørgensen et al.* untersuchten das Absorptionsverhalten von Spinellen des Typs  $\text{ZnFe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 1$ ) im Bereich von 220 bis 1000 nm.[64] Für die Zusammensetzung  $\text{ZnGa}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  zeigt das erhaltene Literaturspektrum einige Übergänge geringer Intensität, auf die ein ausgeprägter Übergang bei 463 nm folgt. Es schließt sich ein steiler Anstieg der Absorption oberhalb 463 nm mit weiteren Banden an. Im hier vorgestellten Spektrum ist ausschließlich eine Bande bei 464 nm zu erkennen; zu kleineren Wellenlängen hin endet der Meßbereich, so daß nur noch die Flanke des folgenden Absorptionsmaximums sichtbar ist. Die Genauigkeit der Messung reicht für eine Detektion der Übergänge oberhalb von 464 nm nicht aus. Eine prinzipielle Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen ist jedoch deutlich zu erkennen, und der gemessene Übergang bei 464 nm läßt sich demgemäß wie folgt zuordnen:



Das Ergebnis zeigt, daß die bekannten Koordinationsverhältnisse ( $\text{Fe}_{\text{oct.}}^{3+}$ ) [62] in Zink-Gallium-Spinell durch den chemischen Transport keiner Veränderung unterworfen werden.

### 5.8.3 Mössbauer-Spektroskopie

Das Mössbauer-Spektrum der Phase  $\text{ZnGa}_{1.76}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_4$  (Experiment 5, Tabelle 26) wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Quelle wurde  $^{57}\text{Co}$  in einer Rhodium-Matrix verwendet. Das Spektrum kann mit zwei Subspektralen angepaßt werden, von denen das intensivere aufgrund der beobachteten Isomerieverschiebung  $\text{Fe}^{3+}$  in der Spinellphase zugeordnet werden muß. Das zweite, schwächere Subspektrum ist auf das Vorliegen geringer Anteile einer galliumreichen Mischphase der Form  $(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur zurückzuführen. In den Experimenten 3 u. 4 (Tabelle 26) konnte bereits eine analoge Phase der Zusammensetzung  $(\text{Ga}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_3$  mittels Mikrosondeanalysen und röntgenographischer Untersuchungen charakterisiert werden.



**Abbildung 40** *Mössbauer-Spektrum der Phase  $\text{ZnGa}_{1.76}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_4$  mit geringem Anteil  $\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$*

In der folgenden Tabelle sind die Mössbauer-Parameter zusammengefaßt.

Phase	Linie	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$I/I_0 / \%$
$\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$	1	0.84	0.23	0.45	11
$\text{ZnGa}_{1.76}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_4$	2	0.48	0.32	0.29	89
$\text{ZnGaFeO}_4$	Lit. [62]	0.44	0.34	0.14	

**Tabelle 28** *Mössbauer-Parameter im System ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Unter der Voraussetzung, daß der Flächenanteil I mit dem Anteil der entsprechenden Kerne n über den Debye-Waller-Faktor f in der Form  $I \sim n \cdot f$  verknüpft ist, kann unter der Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren für beide Subspektren das Verhältnis der Flächenanteile als Verhältnis der beiden Phasen aufgefaßt werden.[93] Die Spinellphase überwiegt also bei weitem.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit dem von *Riedel et al.* [62] bei Raumtemperatur aufgenommenen Mössbauerspektrum für  $\text{ZnGaFeO}_4$  zeigt eine gute Übereinstimmung der Isomerieverschiebungen beider Spinellphasen. Die Angaben bewegen sich an der unteren Grenze des zu erwartenden Wertebereichs für oktaedrisch koordiniertes, dreiwertiges Eisen.[94] Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der optischen Spektroskopie an  $\text{Zn(Fe, Ga)}_2\text{O}_4$ -Mischphasen (vgl. Abschnitt 5.8.2), mittels derer  $\text{Fe}^{3+}$  in oktaedrischer Koordination nachgewiesen wurde, sowie mit der Tatsache, daß bei Spinellen dieses Typs stets eine reguläre Kationenverteilung vorliegt.[63]

Schwieriger ist die Deutung des Subspektrums der  $\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ -Mischphase. Die gemessene Isomerieverschiebung weist auf dreiwertiges Eisen in tetraedrischer Koordination hin. Als Erklärung bietet sich an, daß die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der Mischphase die  $\text{Ga}^{3+}$ -Plätze mit verzerrt tetraedrischer Koordination einnehmen. Referenzdaten existieren in Form von Messungen an einem  $\alpha\text{-(Ga}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{O}_3/\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$ -Gemisch unbekanntes Verhältnisses mit undefinierter Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase.[95] Es wird insgesamt eine Dublettstruktur beobachtet, die aus der Überlagerung zweier Subspektren entsteht, deren jeweilige Zugehörigkeit allerdings nicht näher spezifiziert wird.

#### 5.8.4 Diskussion

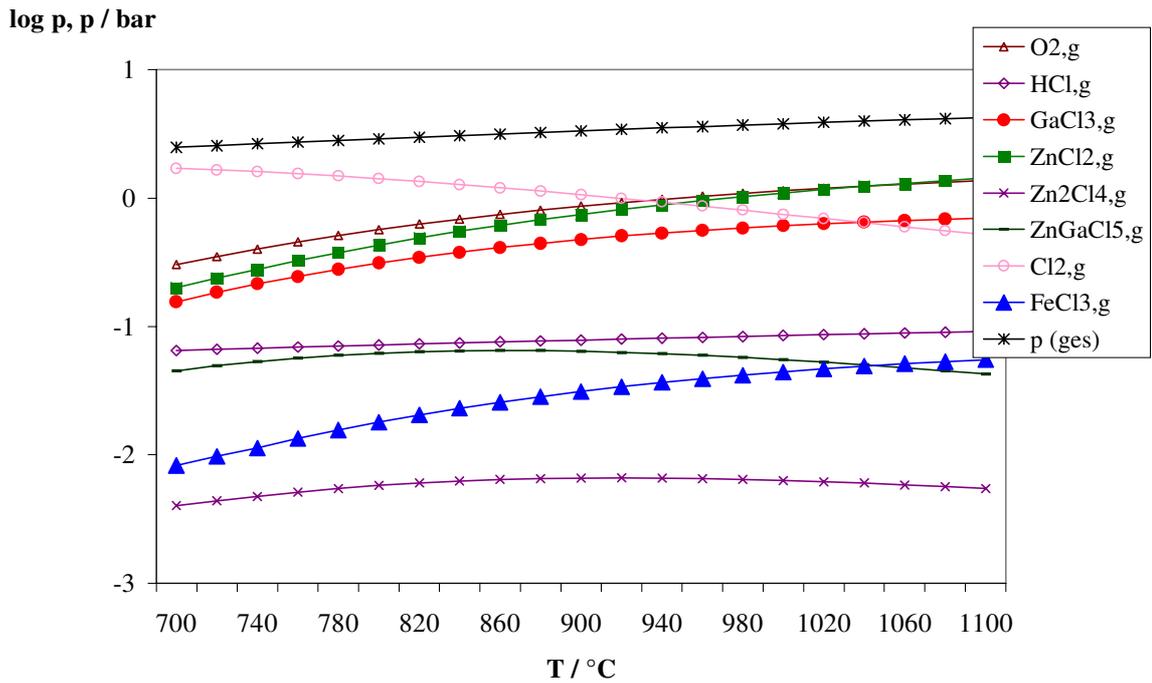
Das experimentell beobachtete Verhalten im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird anhand von Modellrechnungen unter Verwendung des Programms CVTrans verständlich. Die Rechnung wurde unter Einbeziehung der bei vollständigem Eisen-Gallium-Austausch vorliegenden Spinellphasen als Ausgangsbodenkörper und mögliche Produkte neben den reinen binären und ternären oxididischen Phasen durchgeführt. Die erhaltene Abscheidung galliumreicher Mischphasen des Typs  $(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  wurde durch Vorgabe der Zusammensetzung  $\text{Ga}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  als weiteres in Frage kommendes Transportprodukt berücksichtigt.

Alle beobachteten Trends werden durch die Simulationen korrekt wiedergegeben (Tabelle 26, Tabelle 27):

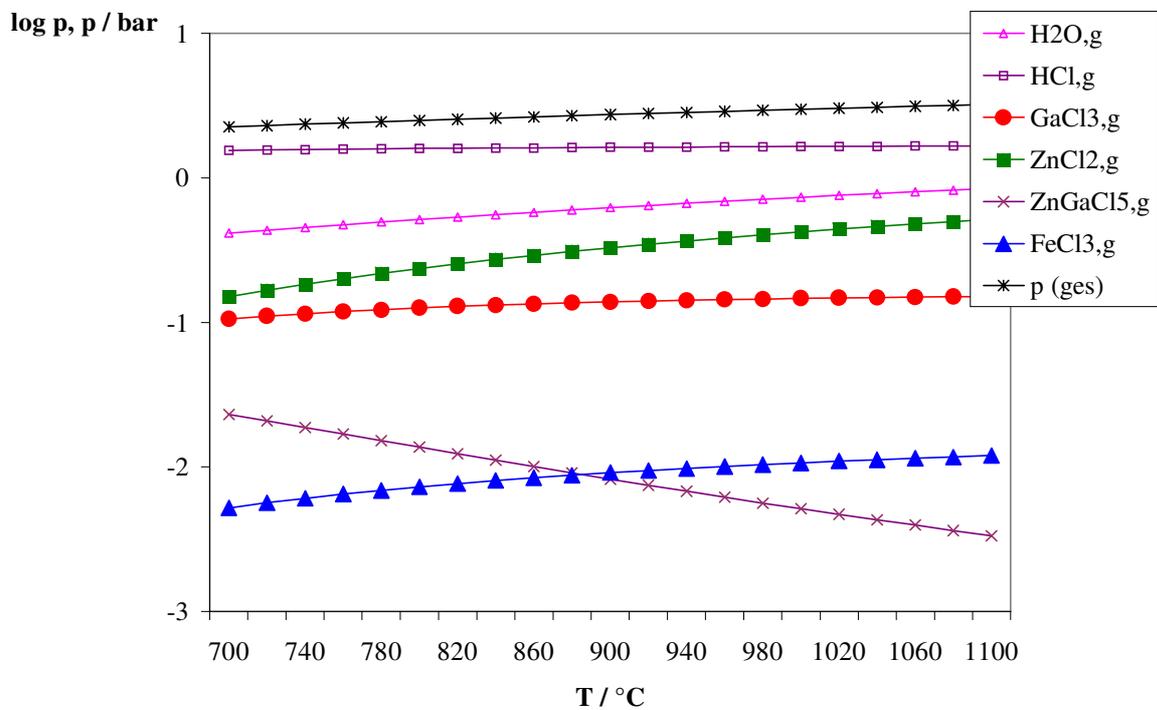
- Die dominante Phase auf der Senkenseite ist stets der  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ -Mischspinell. Die zusätzliche Abscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in den Experimenten 6 und 7 ist vernachlässigbar gering.
- In den Experimenten mit geringem und mittlerem Eisenoxidanteil wird auf der Senkenseite zutreffend das Auftreten der  $(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ -Mischphase vorausgesagt.
- Die Größenordnungen der Transportraten stimmen für Experiment und Theorie überein. Insbesondere die geringer ausfallenden Transportraten bei Verwendung von HCl als Transportmittel werden durch die Modellierungen erfaßt.
- Speziell für die zu Experiment 5 (Transportmittel HCl) durchgeführte Rechnung wird die richtige Transportreihenfolge angegeben: Die Spinellphase wird im Experiment *vor* der zugehörigen  $(\text{Ga}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ -Mischphase (vgl. Abbildung 37) abgeschieden – diese Abfolge wird auch in der Rechnung beschrieben.

Die Betrachtung der berechneten Partialdruckkurven für die Experimente 5 (Transportmittel  $\text{Cl}_2$  bzw. HCl) zeigt, daß  $\text{ZnCl}_{2,g}$ ,  $\text{GaCl}_{3,g}$  und  $\text{FeCl}_{3,g}$  als wichtigste transportwirksame Gasphasenspezies auftreten. Alle drei zeigen negative Steigungen im experimentell gewählten Temperaturintervall, was den gemeinsamen Transport ermöglicht. Die präparative Unterlegenheit des Transportmittels HCl gegenüber  $\text{Cl}_2$  wird durch den flacheren Verlauf der Partialdruckkurven sowie geringere Absolutwerte für alle drei oben erwähnten Gasphasenspezies verständlich.

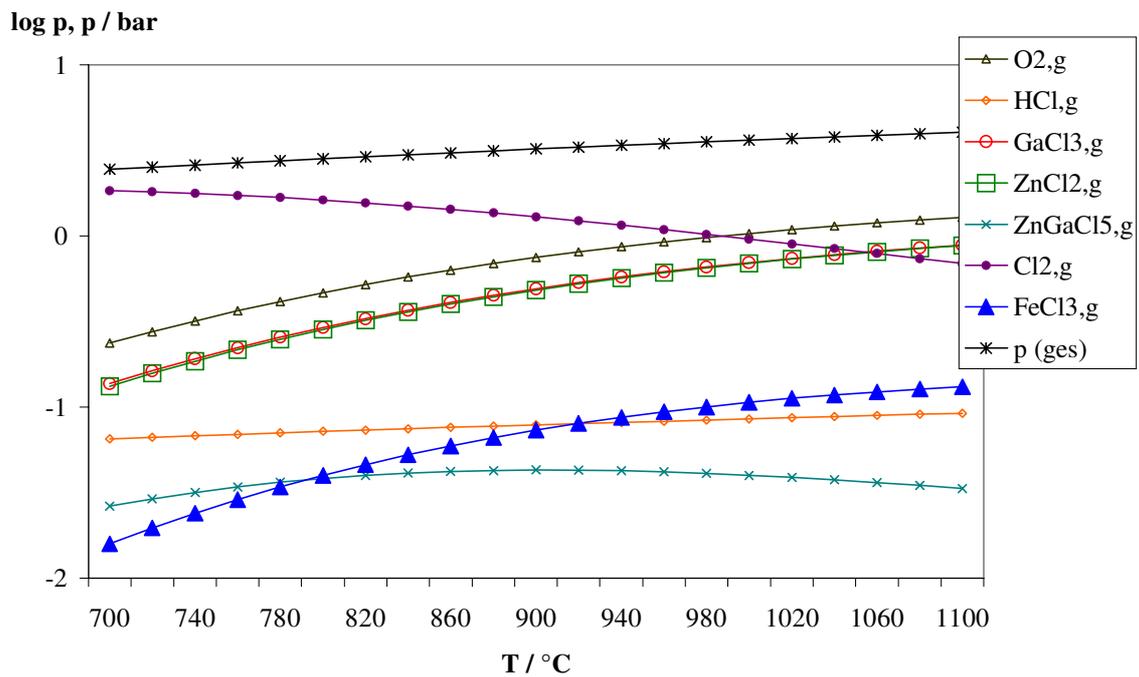
Ein Blick auf die Partialdruckkurven für Experiment 7 (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ ) zeigt, daß hier die Kurven für  $\text{ZnCl}_{2,g}$  und  $\text{GaCl}_{3,g}$  nahezu identisch verlaufen. Dies erklärt die Tatsache, daß der Transport in den Experimenten mit höherem Eisengehalt unter ausschließlicher Abscheidung der Spinellphase verläuft.



**Abbildung 41** *Zusammensetzung der Gasphase über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>; Experiment 5)*



**Abbildung 42** *Zusammensetzung der Gasphase über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel HCl; Experiment 5)*

**Abbildung 43**

Zusammensetzung der Gasphase über dem System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(Transportmittel Cl<sub>2</sub>; Experiment 7)

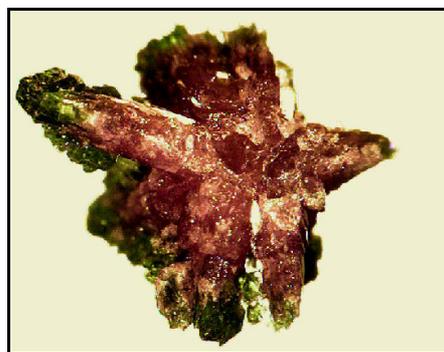
## 5.9 Das System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$

Das Transportverhalten im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurde mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel untersucht. Es erfolgte eine Abscheidung von Spinellmischphasen des Typs  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  neben galliumreichen Mischphasen der Form  $(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur. Höhere Chromanteile im Quellenbodenkörper begünstigen die Bildung von  $\text{CrGaO}_3$  mit Korund-Struktur. Die Farbigkeit der erhaltenen Produkte wird auf der Grundlage optischer Spektren diskutiert.

### 5.9.1 Experimentelle Aspekte

Die Transportexperimente im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurden unter Verwendung von  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel im Temperaturgradienten von  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Alle angegebenen Zusammensetzungen basieren auf EDX-Analysen an ausgewählten, angeschliffenen Kristallen, die zusätzlich selektiv durch Mikrosondeanalysen überprüft wurden. Die röntgenographische Untersuchung der Produkte erfolgte anhand von Pulveraufnahmen. Detaillierte Angaben sind Tabelle 29 zu entnehmen.

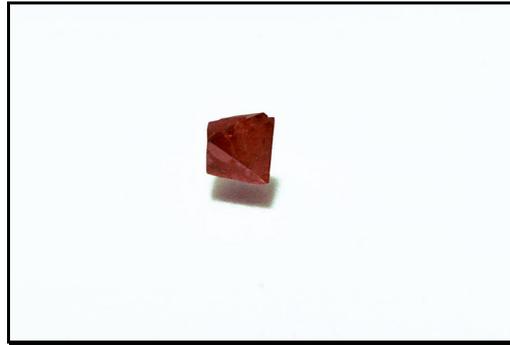
- Eine Anreicherung von Chrom in den im Senkenbodenkörper vorliegenden Spinellen konnte prinzipiell beobachtet werden: Die Zusammensetzungen reichen von sehr chromarmem  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$  (Experiment 1) bis hin zu  $\text{ZnGa}_{1.82}\text{Cr}_{0.18}\text{O}_4$  (Experiment 5).
- Im Rahmen der Experimente 1 bis 5 wurden z. T. zweiphasige Senkenbodenkörper mit optisch erkennbarem Zonarbau erhalten: Grüne, galliumreiche Kompaktkristalle vom  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Typ und hellrote (Exp. 1) bis dunkelrote (Exp. 4)  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ -Mischspinelle treten nebeneinander auf.



**Abbildung 44**

$\text{Ga}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$  (grüner Rand) und  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$  (rotes Zentrum)

Die unterschiedliche Farbe der Kristalle erlaubt Rückschlüsse auf die Transportreihenfolge: Da die Zentren der Kompaktkristalle rot, ihre Ränder aber grün gefärbt sind, wurde die Spinellphase zuerst abgeschieden. Zur Zuordnung der Farbigkeiten und Phasen sei auf Mikrosondeanalysen an ähnlichen zonar gebauten Kristallen (Transportmittel HCl) in Abschnitt 5.7 verwiesen.



**Abbildung 45** *Rotgefärbter Mischspinell der Zusammensetzung  $ZnGa_{1.97}Cr_{0.03}O_4$*

- Mit zunehmendem Chromgehalt im Senkenbodenkörper nehmen die Transportraten stark ab. Dieses Verhalten kann anhand der schlechten Transporteigenschaften von  $Cr_2O_3$  in den orientierenden Experimenten gedeutet werden.
- Im Zuge der Experimente 6 und 7 findet schließlich nur noch der Transport einer Mischphase der angenäherten Zusammensetzung  $GaCrO_3$  statt, das aufgrund des höheren Chromgehaltes nicht mehr in der  $\beta$ - $Ga_2O_3$ -, sondern in der Korundstruktur vorliegt. Es werden gut ausgebildete, flache hexagonale Kristalle von maximal 6 mm Kantenlänge erhalten.

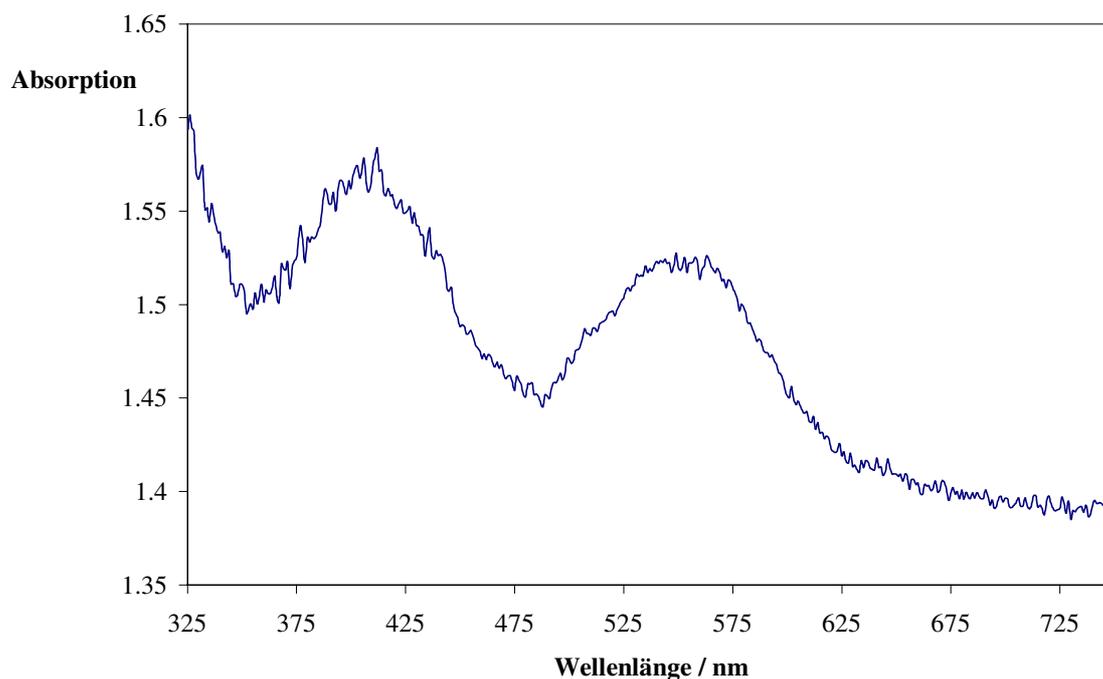
Das Transportverhalten ist also deutlich komplexer als in dem unter gleichen Gesichtspunkten bearbeiteten System  $ZnO/Ga_2O_3/Fe_2O_3$ .

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterkonstanten				V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	0.1	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	7.70	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.3, 0.75	833.32(3)				578.68(3)
2	0.3	6.0	6.0	Ga <sub>1.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub> auf ZnGa <sub>1.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>1.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	14.22 5.65			833.05(2) 1223.1(5)	303.86(7)	580.72(9)	103.84(3)	578.12(2) 209.57(9)
3	0.5	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.97</sub> Cr <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	8.90			833.37(3)				578.78(3)
4	0.7	6.0	6.0	ZnGa <sub>1.91</sub> Cr <sub>0.09</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>1.94</sub> Cr <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> auf ZnGa <sub>1.82</sub> Cr <sub>0.18</sub> O <sub>4</sub>	3.84 3.21	1. ZnGa <sub>1.67</sub> Cr <sub>0.33</sub> O <sub>4</sub> ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2. CrGaO <sub>3</sub>	0.66 8.39 2.30	833.26(4) 1224.2(7)	303.94(8)	580.81(10)	103.85(5)	578.55(4) 209.83(10)
5	1.0	6.0	6.0	Ga <sub>1.96</sub> Cr <sub>0.04</sub> O(ZnO) Ga <sub>1.94</sub> Cr <sub>0.06</sub> O <sub>4</sub>	2.73			1224.0(2)	304.19(5)	580.93(9)	103.80(2)	210.05(4)
6	6.0	6.0	1.5	Ga <sub>0.92</sub> Cr <sub>1.08</sub> O <sub>3</sub>	1.13			497.71(4)	1349.47(10)			289.50(3)
7	6.0	6.0	3.0	Ga <sub>1.1</sub> Cr <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	0.39	ZnGaCrO <sub>4</sub> , CrGaO <sub>3</sub>		497.7(4)	1350.0(9)			290.29(19)

**Tabelle 29** Transportexperimente im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C)

### 5.9.2 Optische Spektroskopie

Die dargestellten Spinelle der Form  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  zeigen eine mit zunehmendem Chromgehalt intensiver werdende Rotfärbung, nicht unähnlich der Farbe des Rubins. Das optische Spektrum eines chromhaltigen Zink-Gallium-Spinellkristalls der Zusammensetzung  $\text{ZnGa}_{1.93}\text{Cr}_{0.07}\text{O}_4$  ist im folgenden gezeigt; es wurde nach dem Durchstrahlprinzip an einem geschliffenen und polierten Kristall aufgenommen.



**Abbildung 46** *Optisches Spektrum von  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$*

Die Zuordnung der beiden Übergänge ist der folgenden Tabelle zu entnehmen; zusätzlich sind Literaturdaten für chromdotiertes  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  zu Vergleichszwecken angegeben.

$\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$	synth. Rubin [96]	Übergang	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1 Gew. % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [97]
412	410	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$	440
553	556	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	605

**Tabelle 30** *Vergleichende Zuordnung der Absorptionsbanden von  $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$*

Die rote Farbe des Rubins, die mit steigendem Chromgehalt in die intensive Grünfärbung des Chrom(III)-oxids übergeht, rührt von einer Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen her, die auf einer Kompression des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions beruht. Diese tritt ein, wenn das größere  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion den Platz des kleineren  $\text{Al}^{3+}$ -Ions in der Korundstruktur einnimmt ( $r(\text{Cr}^{3+}) = 61.5 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Al}^{3+}) = 53 \text{ pm}$ , Werte nach *Shannon* [98]). Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die abgeschiedenen Mischphasen der Form  $(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  ausschließlich grün gefärbt sind, was sich mit den Ergebnissen von *Neuhaus* [97] vereinbaren läßt. Betrachtet man nun die Gallium-Sauerstoff-Abstände in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  und in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (vgl. Abschnitt 5.3), so ergibt sich für den Spinell ein Wert von  $199.3(2) \text{ pm}$ . Die mittleren Gallium-Sauerstoff-Abstandswerte für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  liegen bei  $199.9(4) \text{ pm}$  für die verzerrte oktaedrische und bei  $184.2(4) \text{ pm}$  für die verzerrte tetraedrische Koordination (Werte aus der Kristallstrukturanalyse von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  in Abschnitt 5.3.2). Unter der plausiblen Annahme, daß das dreiwertige Chrom in der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur die oktaedrische Koordination einnimmt, lassen sich die unterschiedlichen Farben von  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_4$  und  $(\text{Ga}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  *nicht* auf einfachem Wege anhand der im System  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  geltenden Überlegungen erklären.

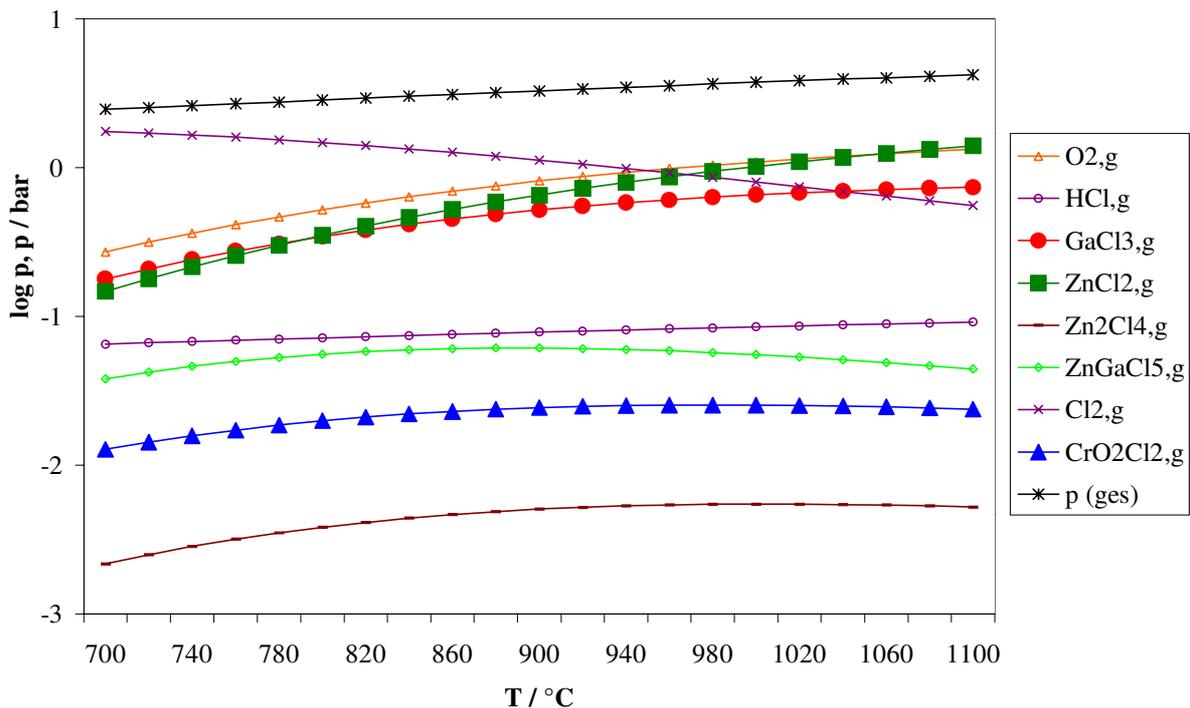
### 5.9.3 Diskussion

Prinzipiell kann das ermittelte Transportverhalten im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  anhand von Modellrechnungen mit dem Programm CVTrans verstanden werden. Die Rechnungen wurden für die Experimente 5 und 7 unter Vorgabe der bei vollständigem Austausch von Gallium gegen Chrom erhaltenen Spinellphase im Quellenbodenkörper durchgeführt; im Falle des Experimentes 1 wurde die Mischphasenmodellierung durch Vorgabe der reinen Spinelle ersetzt. Zusätzlich wurde  $\text{GaCrO}_3$  als mögliche weitere feste Mischphase auf der Senkenseite in die Rechnung einbezogen. Die Ergebnisse sind Tabelle 29 zu entnehmen.

- Die Rechnung für Experiment 1 liefert eine nahezu vollständig einphasige Spinellabscheidung mit einer Transportrate in der richtigen Größenordnung und zeichnet somit ein zutreffendes Bild des experimentell beobachteten Prozesses.
- Im Falle von Experiment 5 trifft die Rechnung eher auf das in der Quellenzusammensetzung nur wenig abweichende Experiment 4 zu. Bemerkenswert ist hier, daß die Rechnung die richtige Transportreihenfolge, d. h. die Abscheidung des Mischspinells vor dem Gallium-Chrom-Mischoxid, wiedergibt.

• Experiment 7 schließlich weicht in den Phasenverhältnissen dahingehend von der Rechnung ab, daß diese den Transport der Mischphase  $\text{ZnGaCrO}_4$  als dominierend voraussagt. Beobachtet wird hingegen nur der – ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, berechnete – Transport von  $\text{CrGaO}_3$ .

Repräsentativ wird im folgenden die Zusammensetzung der Gasphase über dem System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  für Experiment 5 dargestellt.



**Abbildung 47** *Zusammensetzung der Gasphase über dem System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ )*

Als transportrelevante Gasphasenspezies fungieren in erster Linie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Der sehr flache Verlauf der Partialdruckkurve für  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  im Temperaturbereich zwischen 1000 und 900 °C läßt die beobachtete zögerliche Anreicherung von Chrom in den transportierten Phasen verständlich werden.

### **5.10 Systeme des Typs $ZnO/Ga_2O_3/Ln_xO_y$ : Zink-Gallium-Spinell und Seltenerdoxide**

Dieser letzte Abschnitt zum Themenkomplex der substituierten Zink-Gallium-Spinelle ist Arbeiten in Systemen der Form  $ZnO/Ga_2O_3/Ln_xO_y$  gewidmet. Es wurde ein Einbau von Seltenerdionen in die Zink-Gallium-Spinell-Matrix angestrebt, der sich allerdings mit der Methode des chemischen Transportes als nicht durchführbar erwies. Stattdessen wurden als Transportprodukte in einigen Fällen Seltenerd-Gallium-Granate erhalten. Auf die Bedeutung dieser Verbindungen wird im folgenden kurz eingegangen.

#### 5.10.1 Bedeutung von Seltenerd-Gallium-Granaten ( $Ln_3Ga_5O_{12}$ )

Das **Anwendungspotential** von Seltenerd-Gallium-Granaten ist beträchtlich. Gadolinium-Gallium-Granat (GGG) ist die meistbenutzte Verbindung dieses Typs und wird in erster Linie in der adiabatischen Entmagnetisierungstechnik verwendet.[99] Dysprosium-Gallium-Granat (DGG) weist noch bessere diesbezügliche Eigenschaften als GGG auf und kann daher als Material in der Produktion von flüssigem und superfluidem Helium eingesetzt werden.[100] Als schwierig erweist es sich dabei jedoch, Kristalle geeigneter Größe mit der konventionellen Czochralski-Technik zu züchten (Minstdurchmesser für technische Anwendungen: 50 mm).[101] Daher sind in neuerer Zeit zahlreiche Arbeiten zur Optimierung des Kristallwachstums von DGG in reiner und dotierter Form erschienen.[102], [103], [104] Auch die Züchtung optisch homogener  $Ln_3Ga_5O_{12}$ -Einkristalle für anspruchsvolle Laseranwendungen wurde vielfach angestrebt.[105]

Die **theoretischen Arbeiten** auf dem Gebiet der Seltenerd-Gallium-Granate sind ebenfalls vielfältig. Die Zahl der alleine in jüngerer Zeit erschienenen Arbeiten zum magnetischen Verhalten dieser Substanzen ist beträchtlich.[106], [107], [108] Auch strukturelle Arbeiten auf diesem Gebiet sind in großem Umfang veröffentlicht worden.[109], [110], [111] Dennoch fehlten bislang Einkristalluntersuchungen an DGG sowie an  $Ho_3Ga_5O_{12}$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie neu bestimmt.[112]

Der **chemische Transport** von Granaten ist bislang nur wenig untersucht worden. Der Transport von  $Ln_3Fe_5O_{12}$  ( $Ln = Y, Gd$ ) wurde ausführlich betrachtet [113], [114], [115], [116], [117]; darüber hinaus wurde der Transport von  $Gd_{2,66}Tb_{0,34}Fe_5O_{12}$  [118] und Cr-dotiertem  $Y_3Fe_5O_{12}$  [119] beschrieben. Zum Transportverhalten von Seltenerd-Gallium-

Granaten ist hingegen nur sehr wenig bekannt. Erste Beispiele werden im folgenden Abschnitt angegeben.

### 5.10.2 Experimentelle Aspekte

Die Transportexperimente im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ln}_x\text{O}_y$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) wurden mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel im Temperaturgradienten  $1050 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Transportdauer wurde (abgesehen von den Experimenten 1, 2 und 8) auf 18 Tage erhöht. Im Falle der Verwendung von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  scheiterten die Experimente an einem extrem starken Angriff der Ampullenwand. Die Ergebnisse der übrigen Experimente sind in Tabelle 31 aufgeführt. Die angegebenen Phasen wurden anhand von EDX-Analysen, Mikrosondeanalysen, Pulverdiffraktometrie sowie Einkristallstrukturanalysen charakterisiert. Der angestrebte Einbau von Seltenerdionen in die Spinellstruktur konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Während die Experimente 1 – 4 lediglich die Abscheidung von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  oder  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  neben  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erkennen lassen, hat die Zugabe von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  zum  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ -haltigen Quellenbodenkörper u. a. den chemischen Transport von Seltenerd-Gallium-Granaten des Typs  $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  als Nebenprodukte zur Folge. Die Granate liegen einkristallin vor und sind von durchweg sehr guter Kristallqualität. Als Hauptprodukte dieser Transportreaktionen treten wiederum  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  auf. Das Phasendiagramm des Systems  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  gibt eine Phasenbreite von  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  an.[120] Die Ergebnisse von Mikrosondeanalysen an ausgewählten Kristallen von  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  bestätigten jedoch die stöchiometrische Zusammensetzung der abgeschiedenen Kristalle und ergaben keine Hinweise auf Phasenbreiten oder Inhomogenitäten.

Im Falle von  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (DGG) konnte der gezielte Transport dieser Phase durch Einsatz eines stöchiometrisch zusammengesetzten Quellenbodenkörpers erzielt werden. Im Zuge des Transportes werden die Verhältnisse auf der galliumreichen Seite des Phasendiagramms des Systems  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$  wiedergegeben:[120] Es erfolgt die Abscheidung von  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  neben  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Laut Phasendiagramm weist auch  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  eine Phasenbreite mit Tendenz zum Dysprosiumüberschuß auf. Mikrosondeanalysen an ausgewählten Kristallen zeigten jedoch stets eine stöchiometrische Zusammensetzung, und es konnte keine deutliche Phasenbreite festgestellt werden. Die erhaltenen Kristalle liegen einkristallin mit ausgeprägtem Habitus oder in Form von Nadeln mit einer maximalen Länge von 10 mm vor.

**Abbildung 48**

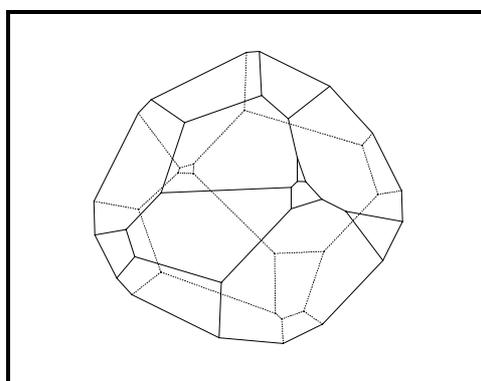
*Kristalle von  $Dy_3Ga_5O_{12}$  mit variierendem Habitus (rechts oben: REM-Aufnahme, unten: Digitalkameraaufnahme)*

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterk.				V <sub>Zelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ln-Oxid			a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.0	833.46(6)				578.97(8)
(Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> )										
2	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.6	833.31(5)				578.65(6)
(Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )										
3	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.5	833.20(3)				578.43(3)
(CeO <sub>2</sub> )				Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1217(2)	303.8(3)	581.1(3)	104.43(9)	208.2(3)
4	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.0	832.79(2)				577.57(2)
(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1223.1(4)	303.68(12)	580.91(17)	103.85(5)	209.49(13)
5	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.4	833.50(6)				579.05(8)
(Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1221.0(7)	304.2(3)	581.4(3)	104.02(9)	209.5(2)
				<b>Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>		<b>1235.1(7)</b>				<b>1884(2)</b>
6	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.4	832.50(2)				576.97(3)
(Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				<b>Ho<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>	0.1	<b>1229.0(2)</b>				<b>1856.3(5)</b>
7	6.0	6.0	0.3	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.8	833.29(3)				578.62(4)
(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				<b>Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>	0.1	<b>1229.8(1)</b>				<b>1859.9(3)</b>
8	---	4.0	2.4	<b>Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>	1.4	<b>1230.6(1)</b>				<b>1863.6(3)</b>
(Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	1222.5(2)	303.71(5)	580.32(8)	103.852(13)	209.20(4)

**Tabelle 31** *Transportexperimente in Systemen des Typs ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ln<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1050 → 800 °C, kursiv = Gitterkonstantenbestimmungen an Einkristallen)*

### 5.10.3 Kristallstrukturanalyse von $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

$\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  liegt in der Struktur vom YAG-Typ vor, wie auch viele weitere Seltenerd-Granate.[121] Aus Pulverdaten wurde eine Gitterkonstante von 1228.1 pm ermittelt.[122] Die zu Analyse verwendeten Einkristalle zeigten keine gut ausgebildeten Flächen; an einigen Kristallen konnten jedoch Flächen vom (211)-Typ beobachtet werden. Daher wurde die Kristallform mit Hilfe der {211}-Form approximiert. In der folgenden Abbildung ist die im Rahmen der numerischen Absorptionskorrektur (Programme X-SHAPE [123] und X-RED [124]) verwendete Form dargestellt:



**Abbildung 49** *Kristallform von  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$*

Der  $R_{\text{int}}$ -Wert ohne Absorptionskorrektur liegt bei 0.0761. Die numerische Absorptionskorrektur erwies sich als notwendig für die Ermittlung der anisotropen Auslenkungsparameter. Da diese stark von der Absorptionskorrektur abhängen, sind sie kritisch zu betrachten. Detaillierte Angaben zu Strukturbestimmung sind den folgenden Tabellen zu entnehmen:

Atom	Lage	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ho(1)	24c	0	1/4	1/8	61(2)	$U_{11}$	46(2)	7(2)	0	0
Ga(1)	16a	0	0	0	49(2)	$U_{11}$	$U_{11}$	-2(3)	$U_{12}$	$U_{12}$
Ga(2)	24d	0	1/4	3/8	45(3)	$U_{11}$	31(4)	0	0	0
O(1)	96h	-0.0274(3)	0.0552(3)	0.1502(3)	50(2)	97(18)	59(18)	-8(13)	9(12)	4(13)

**Tabelle 32** *Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$*

Ausgewählte Atome	Abstand	Auftreten
Ho-O	234.0(3)	4 ×
	243.7(4)	4 ×
Ga(1)-O	199.5(3)	6 ×
Ga(2)-O	184.5(3)	4 ×

**Tabelle 33** Ausgewählte Atomabstände für  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  in pm

Gitterkonstanten / pm	a = 1229.0(2)
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	Ia3d, Z = 8
röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	7.409
Zellvolumen / $\text{pm}^3$	$1856.3 \cdot 10^6$
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.088 · 0.107 · 0.132, hellgelb, ellipsoide Form
Diffraktometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71.073$ pm
Meßbereich	$8.1 \leq 2\Theta \leq 56.28$
Anzahl gemessener Reflexe	9501
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	197
h, k, l-Bereich	-16, -16, -16 bis 16, 16, 16
R <sub>int</sub>	0.0577
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	396.0
Absorptionskorrektur	X-SHAPE [123], X-RED [124]
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0.00079
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [146]
verfeinerte Parameter	18
R1 ( $F_o > 4\sigma$ )	0.0184
wR2 (alle Reflexe)	0.0197
GooF	1.200
$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0.01 P)^2)^{-1}$ ; $P = (F_o + 2 F_c^2) / 3$	

**Tabelle 34** Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

5.10.4 Kristallstrukturanalyse von  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 

$\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  liegt, wie auch  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , in der YAG-Struktur vor.[121] Anhand von Pulveraufnahmen wurde eine Gitterkonstante von  $a = 1230.7$  pm für  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ermittelt.[125] Der hier untersuchte Kristall wurde in seiner Form näherungsweise durch ein unregelmäßiges Polyeder mit 20 Flächen angeglichen (ohne Abbildung). Genauere Angaben zur Strukturbestimmung sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Gitterkonstanten / pm	$a = 1230.6(1)$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe, Z	Ia3d, Z = 8
röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	7.329
Zellvolumen / $\text{pm}^3$	$1863.6 \cdot 10^6$
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.08 \cdot 0.12 \cdot 0.18$ , hellbraun, unregelmäßige Form
Diffraktometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphit
Strahlung	Mo- $\text{K}_\alpha$ , $\lambda = 71.073$ pm
Meßbereich	$8.1 \leq 2 \Theta \leq 56.2$
Anzahl gemessener Reflexe	8422
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	197
h, k, l-Bereich	-16, -16, -16 bis 16, 16, 16
$R_{\text{int}}$	0.0698
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha) / \text{cm}^{-1}$	380.3
Absorptionskorrektur	X-SHAPE [123], X-RED [124]
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0.00041
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [146]
verfeinerte Parameter	18
R1 ( $F_o > 4 \sigma$ )	0.0166
wR2 (alle Reflexe)	0.0269
GooF	1.13
$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0.01 P)^2)^{-1}$ ; $P = (F_o + 2 F_c^2) / 3$	

**Tabelle 35** Daten zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Die Atomlagen und Auslenkungsparameter sind im folgenden angeführt:

Atom	Lage	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Dy(1)	24c	0	1/4	1/8	59(2)	U <sub>11</sub>	44(2)	8(1)	0	0
Ga(1)	16a	0	0	0	50(2)	U <sub>11</sub>	U <sub>11</sub>	-3(2)	U <sub>12</sub>	U <sub>12</sub>
Ga(2)	24d	0	1/4	3/8	47(2)	U <sub>11</sub>	32(3)	0	0	0
O(1)	96h	-0.0278(2)	0.0549(2)	0.1499(2)	62(1)	86(11)	62(12)	-14(8)	14(8)	4(8)

**Tabelle 36** Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter in  $\text{pm}^2$  für  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Die folgende Tabelle zeigt für die wichtigsten Dy-O-Abstände eine nur sehr geringe Abweichung im Sinne der Lanthanidenkontraktion von den Werten für  $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (234.0(3) pm bzw. 243.7(4) pm).

Ausgewählte Atome	Abstand	Auftreten
Dy-O	234.7(2)	4 ×
	244.4(2)	4 ×
Ga(1)-O	199.4(2)	6 ×
Ga(2)-O	184.5(2)	4 ×

**Tabelle 37** Ausgewählte Atomabstände für  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  in pm

## 6 Das System $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoGa}_2\text{O}_4$

### 6.1 Theoretische Grundlagen

Im Anschluß an die Bearbeitung von substituierten Zink-Gallium-Spinellen des Typs  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{Ga}_2\text{O}_4$  mit Cobalt in der Oxidationsstufe + 2 wurde die Fragestellung aufgeworfen, inwiefern auch der gezielte chemische Transport von Spinellen, die eine Komponente in mehreren Oxidationsstufen enthalten, durchführbar ist.

Das Ziel der hier zusammengefaßten Untersuchungen ist die Darstellung von gemischtvalenten Spinellen des Typs  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Co})_2\text{O}_4$ , die als feste Lösungen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  ineinander aufgefaßt werden können.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nimmt die normale Spinellstruktur ein und zersetzt sich an der Luft bei  $940^\circ\text{C}$  zu  $\text{CoO}$  und Sauerstoff. Cobalt-Gallium-Spinell,  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ , liegt als teilweise invertierter Spinell vor; 40 % der Cobaltionen besetzen Tetraederlücken.[84] Die Spinellbildung aus  $\text{CoO}$  und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  wurde bereits untersucht, desgleichen die Phasenbreite von  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ . [126], [127], [128] Im Rahmen einer Zusammenfassung aller vorangegangenen Arbeiten im System  $\text{CoO}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  wurde das Phasendiagramm von *Schönfeld* in der folgenden Form angegeben:[129]

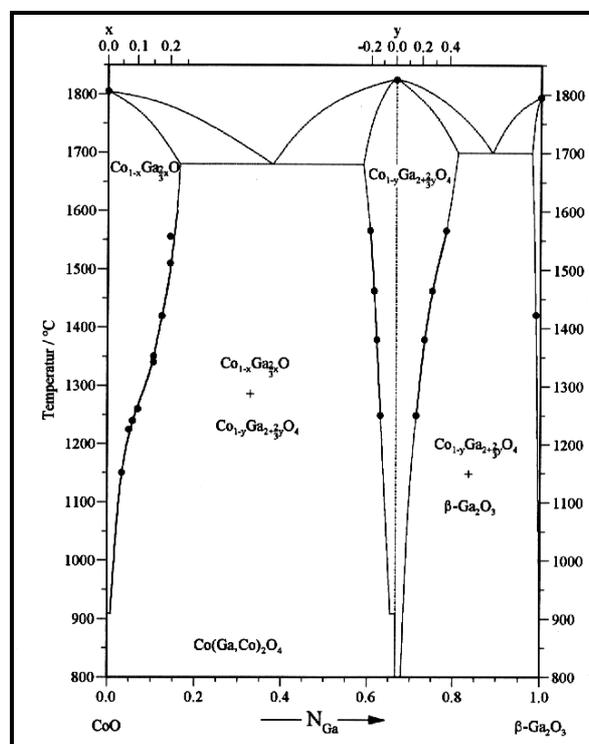


Abbildung 50

Phasendiagramm des Systems  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

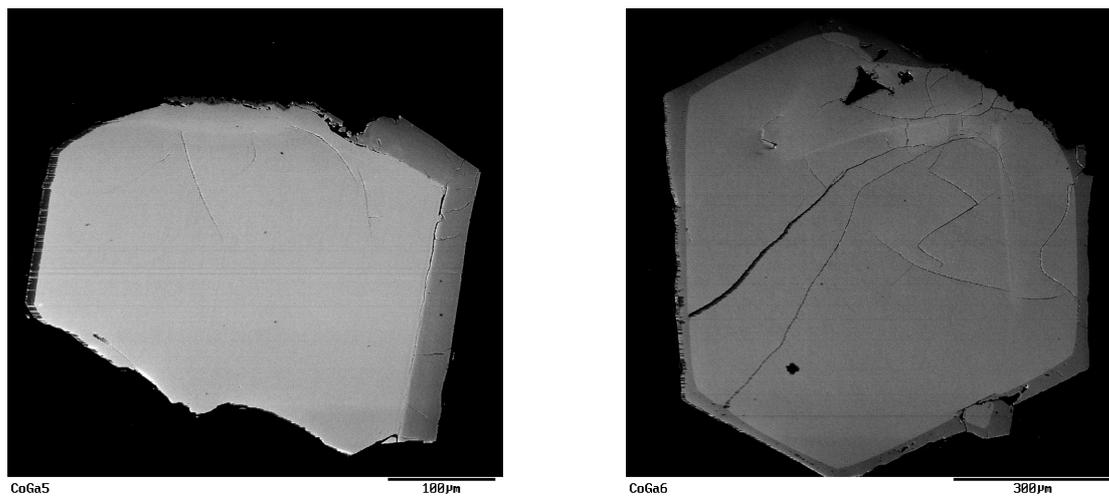
Auffällig ist an diesem Phasendiagramm insbesondere die Formulierung der Mischspinellreihe  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Co})_2\text{O}_4$  unter Beteiligung von  $\text{Co}^{3+}$ . *Schönfeld* postuliert eine mögliche Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  beim Einbau in das Spinellgitter. Voraussetzung dafür wäre, daß die Reaktionsenthalpie für die Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  durch die freiwerdende Enthalpie der Mischkristallbildung aufgebracht werden würde.[129] Es wäre demnach eine lückenlose Mischkristallreihe von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  zu erwarten, die Vegardsches Verhalten zeigen sollte. Die Gitterkonstante von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  liegt mit 808.4 pm [130] deutlich unter der von  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  (832.5 pm) [131], so daß eine Mischkristallbildung nachweisbare Veränderungen der Gitterkonstanten für die reinen Spinelle zur Folge haben sollte. Das Auftreten einer solchen Mischkristallreihe sowie ihre röntgenographischen Eigenschaften wurden nun mit Hilfe von Transportexperimenten im System  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoGa}_2\text{O}_4$  überprüft.

## 6.2 Experimentelle Ergebnisse

Der chemische Transport von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel wurde bereits von *Emmenegger* und *Petermann* im Temperaturgradienten  $980 \rightarrow 860$  °C durchgeführt.[73] Diese experimentellen Randbedingungen wurden für die in Tabelle 38 detailliert beschriebenen Transportexperimente im System  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoGa}_2\text{O}_4$  übernommen.  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  wurde durch dreitägiges Tempern eines gemörserten und gepreßten equimolaren Gemisches von  $\text{CoO}$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bei 980 °C in Luftatmosphäre dargestellt und anschließend röntgenographisch charakterisiert. Der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gehalt der Quellenbodenkörper wurde systematisch in 10 mol %-Schritten erhöht. Da in den vorliegenden Experimenten ein starker Angriff der Ampullenwand eintrat, der ebenfalls von *Emmenegger* beim Transport von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  beobachtet werden konnte [73], wurden die Transportzeiten – abweichend von den sonst gewählten Bedingungen – auf drei Tage herabgesetzt. Die angegebenen Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper beruhen auf Mikrosondeanalysen. Röntgenographische Untersuchungen erfolgten anhand von Pulveraufnahmen bzw. von Messungen an Einkristallen bei wenig Substanzmenge infolge sehr geringer Transportraten.

Die Existenz einer durchgängigen Mischkristallreihe der Form  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Co})_2\text{O}_4$  konnte gezeigt werden. Allerdings sind die Senkenbodenkörper teilweise zonar gebaut: So weisen die Kristalle aus den Experimenten 4 bis 7 und 10 schmale, diskrete Randbereiche auf, die deutlich galliumärmer als der übrige Bereich des Kristalls sind; meist sind diese Spinellphasen aufgrund ihres geringen Anteils röntgenographisch nicht nachweisbar. Umgekehrt kann aufgrund der ermittelten Gitterkonstanten in den Experimenten 2 und 3 auf

das mittels Mikrosondeanalysen nicht nachgewiesene Vorliegen einer cobaltreichen Spinellphase geschlossen werden. Ergänzende EDX-Untersuchungen (kursiv gesetzt in Tabelle 38) auf der Oberfläche entsprechender Kristalle bestätigten dies durch die Detektion einer cobaltreichen Spinellphase. Besonders anschaulich wird der beginnende Zonarbau anhand ausgewählter Elektronen-Rückstreubilder, in denen die cobaltreichen Bezirke durch ihre dunkle Färbung erkennbar sind.



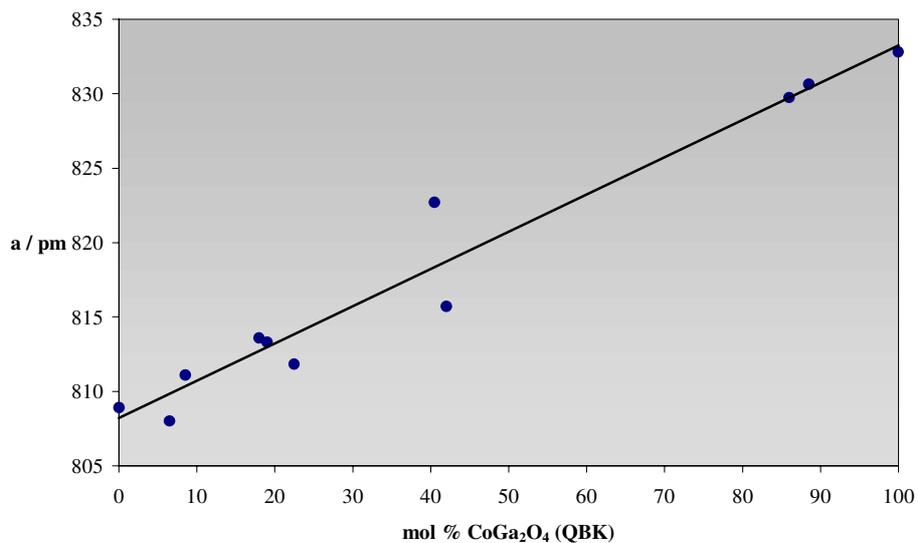
**Abbildung 51**

*Elektronen-Rückstreubilder von  $\text{Co}(\text{Ga}_{0.84}\text{Co}_{1.16})\text{O}_4/\text{Co}(\text{Ga}_{0.21}\text{Co}_{1.79})\text{O}_4$  (Kristallrand), linkes Bild; sowie von  $\text{Co}(\text{Ga}_{0.38}\text{Co}_{1.62})\text{O}_4/\text{Co}(\text{Ga}_{0.002}\text{Co}_{1.998})\text{O}_4$  (Kristallrand), rechtes Bild*

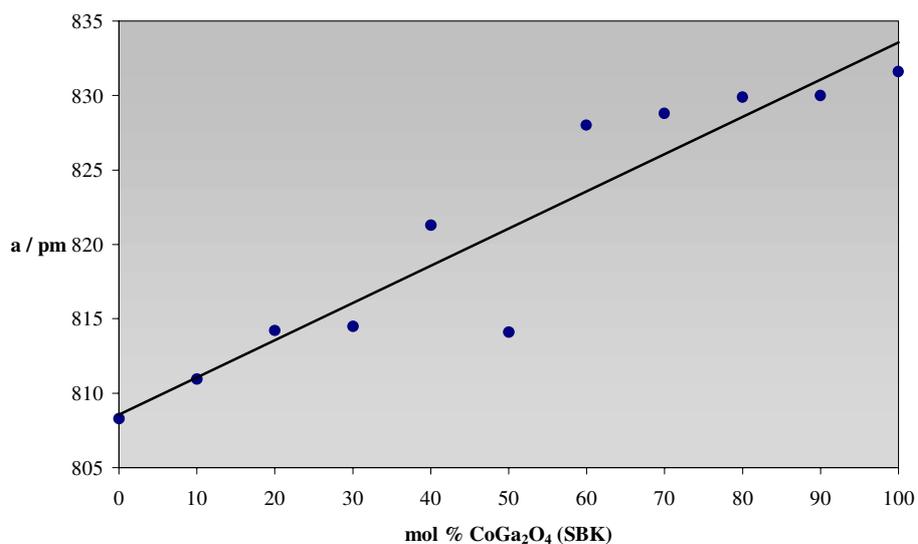
Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)		Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasenabfolge)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	a <sub>Senke</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Senke</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	a <sub>Quelle</sub> (pm)	V <sub>Zelle, Quelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
1	7.62	---	CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.20	CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13.43	<b>832.8(1)</b>	<i>577.59(12)</i>	831.5(2)	574.9(2)
2	6.92	0.77	<b>Co(Ga<sub>1.77</sub>Co<sub>0.23</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.30</sub>Co<sub>1.70</sub>)O<sub>4</sub></i>	3.22	Co(Ga <sub>0.51</sub> Co <sub>1.49</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>1.82</sub> Co <sub>0.18</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>830.64(12)</b> 810.7(8)	<b>573.125(14)</b> <i>532.9(9)</i>	830.02(11)	571.83(13)
3	6.20	1.55	<b>Co(Ga<sub>1.72</sub>Co<sub>0.28</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.21</sub>Co<sub>1.79</sub>)O<sub>4</sub></i>	4.61	Co(Ga <sub>0.28</sub> Co <sub>1.72</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>1.62</sub> Co <sub>0.38</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>829.72(8)</b> 808.51(18)	<b>571.21(9)</b> <i>528.5(2)</i>	829.9(2)	571.6(3)
4	5.48	2.34	<b>Co(Ga<sub>0.81</sub>Co<sub>1.19</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.18</sub>Co<sub>1.82</sub>)O<sub>4</sub></i>	5.90	Co(Ga <sub>0.19</sub> Co <sub>1.81</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>1.62</sub> Co <sub>0.38</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>822.7(4)</b> 809.86(10)	<b>556.8(4)</b> <i>531.16(11)</i>	828.8(3)	569.2(3)
5	4.73	3.15	<b>Co(Ga<sub>0.36</sub>Co<sub>1.64</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.04</sub>Co<sub>1.96</sub>)O<sub>4</sub></i>	5.01	Co(Ga <sub>0.15</sub> Co <sub>1.85</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>1.21</sub> Co <sub>0.79</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>813.57(9)</b>	<b>538.50(10)</b>	828.0(2)	567.7(3)
6	3.98	3.98	<b>Co(Ga<sub>0.84</sub>Co<sub>1.16</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.21</sub>Co<sub>1.79</sub>)O<sub>4</sub></i>	0.44	Co(Ga <sub>0.12</sub> Co <sub>1.88</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga,Co)O <sub>4</sub>	9.28	<b>815.71(17)</b>	<b>542.76(19)</b>	814.1(10)	539.6(12)
7	3.21	4.81	<b>Co(Ga<sub>0.38</sub>Co<sub>1.62</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.002</sub>Co<sub>1.998</sub>)O<sub>4</sub></i>	1.60	Co(Ga <sub>0.10</sub> Co <sub>1.90</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>0.81</sub> Co <sub>1.19</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>813.31(10)</b>	<b>537.99(12)</b>	821.3(3)	554.0(3)
8	2.42	5.66	<b>Co(Ga<sub>0.45</sub>Co<sub>1.55</sub>)O<sub>4</sub></b>	2.04	Co(Ga <sub>0.08</sub> Co <sub>1.92</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>0.60</sub> Co <sub>1.40</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>811.83(5)</b>	<b>535.05(6)</b>	814.5(3)	540.3(3)
9	1.63	6.53	<b>Co(Ga<sub>0.17</sub>Co<sub>1.83</sub>)O<sub>4</sub></b>	2.63	Co(Ga <sub>0.07</sub> Co <sub>1.93</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>0.40</sub> Co <sub>1.60</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>811.09(9)</b>	<b>533.58(10)</b>	814.2(2)	539.7(3)
10	0.82	7.41	<b>Co(Ga<sub>0.13</sub>Co<sub>1.87</sub>)O<sub>4</sub></b> <i>Co(Ga<sub>0.002</sub>Co<sub>1.998</sub>)O<sub>4</sub></i>	0.19	Co(Ga <sub>0.06</sub> Co <sub>1.94</sub> )O <sub>4</sub> ⇒ Co(Ga <sub>0.20</sub> Co <sub>1.80</sub> )O <sub>4</sub>	9.28	<b>808.0(2)</b>	<i>527.5(2)</i>	810.95(11)	533.31(13)
11	---	8.31	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	< 0.10	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	21.1	<b>808.9(1)</b>	<i>529.28(11)</i>	808.28(11)	528.06(12)

**Tabelle 38** Transportexperimente im System Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, 980 → 860 °C); kursiv = Gitterkonstanten am Einkristall

Das zu erwartende Vegardsche Verhalten kann im Senken- wie im Quellenbodenkörper prinzipiell erkannt werden. Im Falle der Senkenbodenkörper wurden bei der folgenden Auftragung lediglich die galliumreicheren Phasen berücksichtigt. Bei der Betrachtung der Gitterkonstanten der Quellenbodenkörper wurden Änderungen in der Zusammensetzung durch den Transportprozeß nicht berücksichtigt – dies ist begründet, da dieser nur über drei Tage hinweg mit kleinen bis mittleren Transportraten stattfand. Zur Orientierung wurde in die Darstellungen jeweils eine Trendlinie eingefügt.



**Abbildung 52** *Gitterkonstanten für Mischspinelle der Form  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Co})_2\text{O}_4$  (Senkenbodenkörper)*



**Abbildung 53** *Gitterkonstanten für Mischspinelle der Form  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Co})_2\text{O}_4$  (Quellenbodenkörper)*

Der vom Trend abweichende Wert bei 50 mol %  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  im Senkenbodenkörper (Abbildung 53) kann dahingehend gedeutet werden, daß im Quellenbodenkörper keine vollständige Mischspinellbildung eintrat. Im Röntgendiffraktogramm sind noch Reste von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  zu erkennen.

### 6.3 Diskussion

Die thermodynamische Diskussion der Ergebnisse erfolgt auf der Grundlage von Modellrechnungen unter Verwendung des Programms CVTrans. Als Quellenbodenkörper wurden die entsprechenden Anteile von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  vorgegeben. Auf die Formulierung möglicher Mischphasen als Produkte auf der Senkenseite wurde verzichtet. Die in Tabelle 38 angegebenen theoretisch ermittelten Senkenbodenkörper geben die gleichzeitig abgeschiedenen Anteile von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  als Spinellmischphase formuliert wieder. Die Pfeilrichtung symbolisiert dabei den Übergang von einem galliumärmeren zu einem galliumreicheren Senkenbodenkörper mit steigender Transportdauer. Folgende Trends können den Ergebnissen entnommen werden:

- In allen Fällen wird die Abscheidung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  neben  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  korrekt wiedergegeben. Die berechneten Transportraten liegen dabei in einigen Experimenten deutlich zu hoch, insbesondere beim alleinigen Transport von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , der aufgrund des starken Angriffs der Ampullenwand experimentell sehr viel geringere Transportraten liefert.
- Die ermittelten Zusammensetzungen der überwiegend im Senkenbodenkörper vorliegenden Mischphasen liegen in fast allen Fällen *zwischen* den zu Beginn und gegen Ende des gemeinsamen Transports vorausgesagten Verhältnissen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ . Aufgrund der kurzen Transportzeiten ist dies verständlich: Der Transportprozeß befand sich jeweils in einem Stadium, das zeitlich zwischen den angegebenen berechneten Stadien angesiedelt ist. Die Abscheidung geringer Mengen einer Mischphase mit überwiegendem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Anteil am Ende des experimentellen Transportprozesses könnte entweder den Beginn eines ausgeprägten Zonarbaus anzeigen oder interessante Aufschlüsse über den Wachstumsprozeß der Kristalle liefern.

Zusammenfassend läßt sich die Existenz einer Mischkristallreihe vom Typ  $\text{Co}(\text{Ga}, \text{Co})_2\text{O}_4$  im System  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoGa}_2\text{O}_4$  bestätigen. Der chemische Transport erweist sich hier als effiziente und schnelle Untersuchungsmethode.

---

## 7 Studien an Gallium-Indium-Mischoxiden

### 7.1 Zielsetzung

Als Ausgangspunkt für weitere Arbeiten auf dem Gebiet des chemischen Transportes oxidischer Mischphasen wurde das System  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgewählt. Dieses Modellsystem bietet mehrere Vorteile:

- Mischoxide der 3d-Übergangsmetalloxide mit Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind bereits im Zuge der oben diskutierten Untersuchungen an substituierten Zink-Gallium-Spinellen mehrfach als Nebenprodukte aufgetreten und lassen sich gut transportieren [132], wie auch reines Indiumoxid. In präparativer Hinsicht sind also keine größeren Schwierigkeiten zu erwarten.
- Das System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in materialtechnischer Hinsicht als Grundlage für eine Reihe neuer transparenter, leitender Oxide (TCO's) von Bedeutung. Insbesondere der Ersatz von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch SnO<sub>2</sub> bzw. GeO<sub>2</sub> hat die Bildung von Verbindungen wie GaIn<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  oder Ga<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>InO<sub>3- $\delta$</sub>  zur Folge, die sich aufgrund ihrer besseren Transparenz als überlegen im Vergleich mit etablierten Substanzen wie In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SnO<sub>2</sub>) (ITO, vgl. Abschnitt 8.1) erweisen könnten.[133], [134] Das System Ga-In-Sn-O wird diesbezüglich derzeit intensiv untersucht.[135] Im Rahmen dieser neueren Arbeiten wurden im Temperaturbereich um 1200 °C bisher unbekannte Phasen entdeckt, so z. B. Ga<sub>3-x</sub>In<sub>5+x</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>16</sub> mit einer vom Fluorit-Typ abgeleiteten Struktur.[136]
- Zum Phasendiagramm des Systems Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existiert eine Reihe z. T. widersprüchlicher Angaben, die im folgenden Abschnitt kurz diskutiert werden. Der chemische Transport als eine Methode zur effizienten Darstellung kristallin vorliegender Phasen bietet sich daher als Untersuchungsverfahren zur Ermittlung der Phasenverhältnisse an; zudem ist über den chemischen Transport dieses Systems und seiner Erweiterungsmöglichkeiten um ein drittes Oxid nur sehr wenig bekannt.

Die folgende experimentelle Strategie wurde daher gewählt:

1. Untersuchung des Transportverhaltens im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
2. Transportexperimente in materialwissenschaftlich relevanten Systemen der Form Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO<sub>2</sub> (M = Sn, Ge)
3. Chemischer Transport von Mischphasen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO (M = Ni, Co) sowie Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr) als abschließendes Analogon zu den Experimenten an substituierten Zink-Gallium-Spinellen, die unter Verwendung der gleichen 3d-Metalloxide durchgeführt wurden.

## 7.2 Das System $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$

Die Strukturen von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (vgl. Abschnitt 5.3.2) und  $\text{In}_2\text{O}_3$  sind recht unterschiedlich: Während ersteres in einer stark verzerrten Struktur vorliegt (monoklin, Raumgruppe C 2/m), kristallisiert  $\text{In}_2\text{O}_3$  im C- $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Typ (Bixbyit-Struktur), bei dem es sich um eine Variante der Fluorit-Struktur handelt. Das Phasendiagramm dieser beiden Oxide wurde schon häufig und mit unterschiedlichen Ergebnissen untersucht, deren wichtigste im folgenden chronologisch wiedergegeben sind:

- **1925:** *Goldschmidt* ermittelt erstmals, daß  $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ -Mischoxide sowohl in der C- $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - als auch in der Korund- und der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur auftreten können und setzt die Löslichkeitsgrenze für Mischoxide der Form  $\beta\text{-Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$  im Bereich von 800 – 1300 °C mit  $x = 1$  an.[137]
- **1961:** *Schneider et al.* veröffentlichen das Phasendiagramm des Systems  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  und finden unter anderem eine Verbindung mit unbekannter Struktur.[138]
- **1968:** *Shannon* und *Prewitt* ermitteln eine maximale Löslichkeit von 48 mol %  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . [139]
- **1997:** *Edwards, Folkins* und *Mason* untersuchen mittels Temperexperimenten an Pulvern erneut das Phasendiagramm im Bereich von 1000 bis 1400 °C. Sie berichten deutlich niedrigere Löslichkeiten von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Bsp.: 42.4 mol % bei 1400 °C) als *Shannon* [140] sowie Löslichkeiten von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$  im Bereich unterhalb 10 mol %. Die Experimente waren durch sehr lange Reaktionszeiten bei tieferen Temperaturen um 800 °C nur schwer durchführbar.

Daher wurden zwei Isothermen (800 °C, 900 °C) des Phasendiagramms von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (im folgenden auch lediglich als  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bezeichnet) und  $\text{In}_2\text{O}_3$  durch den chemischen Transport von Quellenbodenkörpern kontinuierlich abnehmenden  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses untersucht.

### 7.2.1 Experimentelle Resultate

Die Experimente im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  wurden mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel in den Temperaturgradienten 1000 → 900 °C bzw. 1000 → 800 °C durchgeführt. Alle erhaltenen Phasen wurden durch Mikrosondeanalysen charakterisiert. Zusätzlich wurden Pulveraufnahmen zur röntgenographischen Untersuchung durchgeführt. Auf Messungen an

Einkristallen mußte verzichtet werden, da die abgeschiedenen Kristalle stets polykristallin vorlagen. Detaillierte Angaben sind den Tabellen am Ende dieses Abschnitts zu entnehmen. Die erhaltenen Phasen können bereits anhand des Kristallhabitus unterschieden werden: Reines  $\text{In}_2\text{O}_3$  kristallisiert in Form großer (max. 9 mm Kantenlänge), gelbgrüner transparenter Kristalle mit ausgeprägten Flächen.  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Ga}_2\text{O}_3)$  liegt in würfelförmigen, gelben Kristallen von max. 3 mm Kantenlänge vor. Die Kristalle von  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{In}_2\text{O}_3)$  im Bereich der Löslichkeitsgrenze von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sind meist gut ausgebildete weiße bis bläuliche Nadeln von max. 10 mm Länge. Nimmt der Galliumgehalt im Quellenbodenkörper zu, so beobachtet man eine signifikante Verschlechterung der Kristallqualität hin zu amorphem Habitus bei einer durchschnittlichen Kristallgröße von 3 – 6 mm.

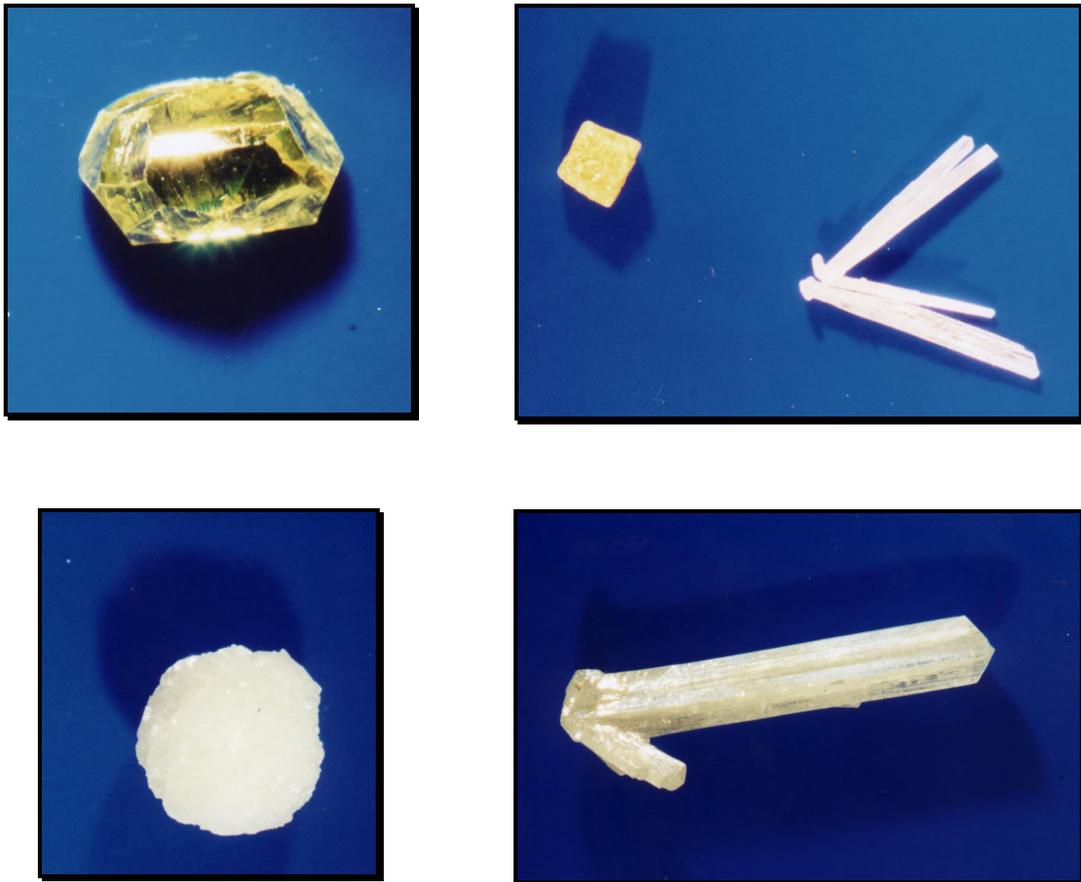
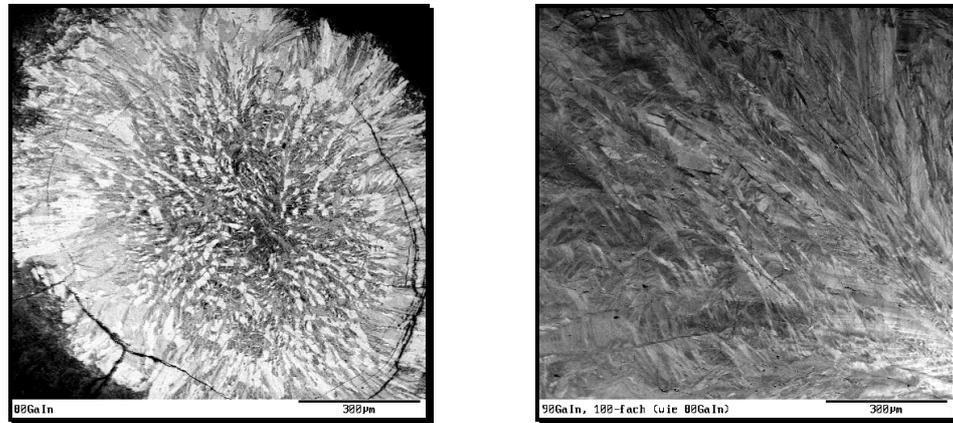


Abbildung 54

**Oben links:**  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; **oben rechts:**  $\text{In}_{1.88}\text{Ga}_{0.12}\text{O}_3$  (kubisch, gelb) neben  $\text{Ga}_{1.08}\text{In}_{0.92}\text{O}_3$  (weiße Nadeln); **unten rechts:** 10 mm langer nadelförmiger Kristall von  $\text{Ga}_{1.07}\text{In}_{0.93}\text{O}_3$ ; **unten links:**  $\text{Ga}_{1.23}\text{In}_{0.77}\text{O}_3(\text{Ga}_{1.47}\text{In}_{0.53}\text{O}_3)$ : Kristall von amorphem Habitus; Transportmittel  $\text{Cl}_2$  (1000  $\rightarrow$  900 °C)

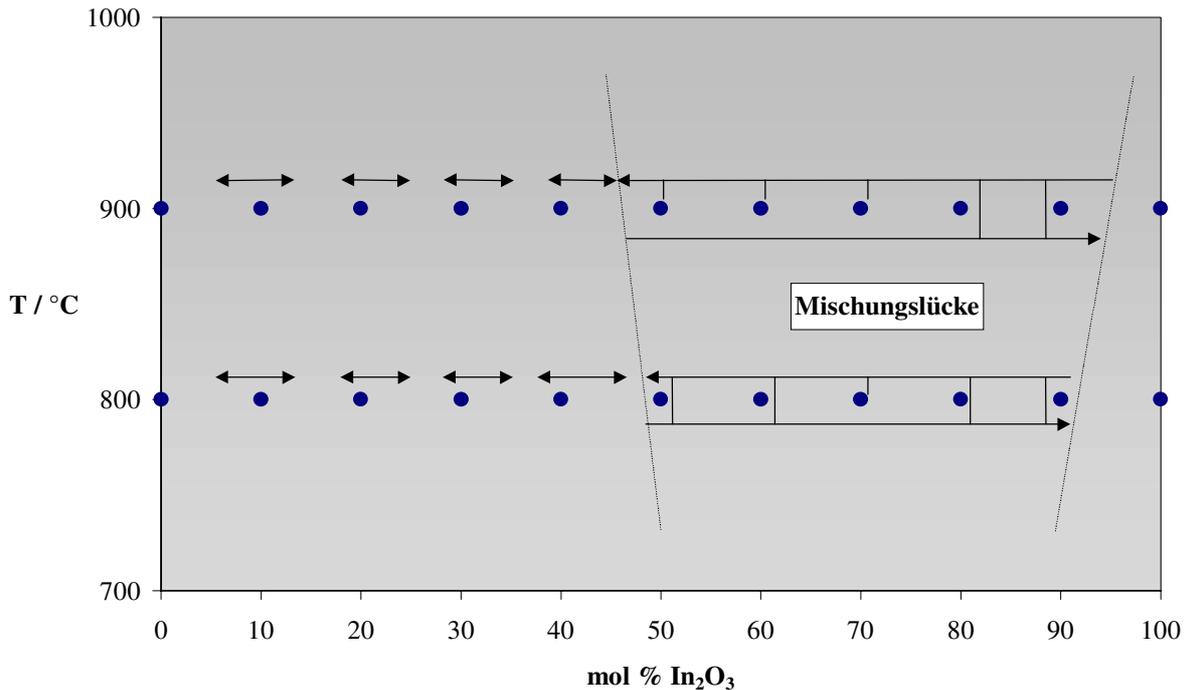
Hier handelt es sich um galliumreiche Phasen unterhalb der Löslichkeitsgrenze von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , die teilweise inhomogene Zusammensetzungen aufweisen. Dieses Phänomen läßt sich sehr deutlich anhand von Rückstreubildern zeigen:



**Abbildung 55** Rückstreubilder von  $\text{Ga}_{1.23}\text{In}_{0.77}\text{O}_3$  ( $\text{Ga}_{1.47}\text{In}_{0.53}\text{O}_3$ ) (80 mol %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  im QBK), links, und  $\text{Ga}_{1.85}\text{In}_{0.15}\text{O}_3$  ( $\text{Ga}_{1.68}\text{In}_{0.32}\text{O}_3$ ) (90 %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  im QBK); Transportmittel  $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$

Es ist erkennbar, daß die Homogenität der erhaltenen Mischphasen mit steigendem Galliumgehalt wieder zunimmt. Diese Tatsache wird in beiden Versuchsreihen durch die Reflexbreite in den Pulverdiffraktogrammen der Produkte untermauert, die jeweils bei einer Quellenbodenkörperzusammensetzung um 70 – 80 mol %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ein Maximum durchläuft und dann bei 90 mol %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  wieder abnimmt. Ausgewählte Röntgendiffraktogramme sind in Abschnitt 10.8 dargestellt. Es läßt sich anhand der röntgenographischen Daten eindeutig erkennen, daß der Einbau von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in die  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur von einer deutlichen Vergrößerung der Gitterparameter a, b und c sowie einer Verringerung des Winkels  $\beta$  begleitet wird. Der Einbau der kleineren  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen in das  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Wirtsgitter hingegen hat eine Abnahme der Gitterkonstanten a zu Folge.

Die Verhältnisse auf der Senkenseite lassen sich für beide Isothermen graphisch anschaulich darstellen. Die experimentell ermittelten Löslichkeitsgrenzen sind als vertikale Linien angedeutet:



**Abbildung 56** *Phasenverhältnisse im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
*(Punkte = Experimente; Doppelpfeile = Mischphasen innerhalb des Löslichkeitsbereiches; Pfeile mit Abzweigungen = Abscheidung einer oder beider Randphasen)*

Liegt die Quellenbodenkörperzusammensetzung innerhalb der Mischungslücke, die anhand der gefundenen Grenzzusammensetzungen definiert wurde, werden die jeweiligen Randphasen abgeschieden. Bei einem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil oberhalb von 60 mol % im Quellenbodenkörper tritt der Transport der oben beschriebenen galliumreichen Mischphasen innerhalb des Löslichkeitsbereiches ein (Doppelpfeile). Die Pfeilrichtung und Pfeillänge symbolisieren einen höheren Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder (Ga, In)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil.

Der Verlauf der Löslichkeitsgrenze von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stimmt nicht mit den Ergebnissen von *Edwards et al.* [140] überein; auch liegen die hier gefundenen Werte für die Löslichkeit von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 6.5 mol % (900 °C) und 9 mol % (800 °C) über dem für 1000 °C angegebenen Wert von 4.8 mol %.

Genauer bestimmt wurde hingegen die gesuchte maximale Löslichkeit von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hier wird ebenfalls eine zunehmende Löslichkeit mit sinkender Temperatur beobachtet, die deutlich über den Literaturwerten für den Temperaturbereich von 1000 – 1400 °C liegt.[140] Berücksichtigt man nun noch die Tatsache, daß die von *Shannon* [139] ermittelte Löslichkeitsgrenze für 700 °C gilt, so ergibt ein Vergleich aller ermittelten Werte für die Löslichkeitsgrenze einen gemeinsamen Trend:

---

T / °C	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / mol %	Lit.
700	47.5	[139]
800	48	diese Arbeit
900	46	diese Arbeit
1000	44.0	[140]
1250	42.4	[140]
1400	41.4	[140]

---

**Tabelle 39** *Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den Literaturangaben zur Löslichkeit von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Im betrachteten Temperaturbereich ist also eine Zunahme der Löslichkeit von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit sinkender Temperatur zu verzeichnen. In dieses Bild fügen sich alle ermittelten Werte sinnvoll ein. Auf die Existenz der eingangs erwähnten Phasen unbekannter Zusammensetzung [138] konnten keine Hinweise gefunden werden. Der gezielte Einsatz des chemischen Transportes hat sich hier also als geeignetes Mittel zur Aufklärung von Phasenverhältnissen erwiesen.

Diese Methode erfordert nur relativ kurze Reaktionszeiten, die geeignetes kristallines Material für eine umfangreiche Analytik liefern. Darüber hinaus ist sie in einem durch konventionelle Temperexperimente nicht zugänglichen Temperaturbereich gut anwendbar.

---

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)		Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	--	7.2	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.31	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35
2	0.7	6.7	<b>In<sub>1.88</sub>Ga<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub></b> Ga <sub>1.08</sub> In <sub>0.92</sub> O <sub>3</sub>	5.32	1. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.15/0.35 <b>1.35</b>
3	1.5	6.2	In <sub>1.87</sub> Ga <sub>0.13</sub> O <sub>3</sub> <b>Ga<sub>1.08</sub>In<sub>0.92</sub>O<sub>3</sub></b>	4.03	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> /GaInO <sub>3</sub> 2. GaInO <sub>3</sub>	<b>1.15</b> /0.35 0.79
4	2.4	5.6	Ga <sub>1.07</sub> In <sub>0.93</sub> O <sub>3</sub>	6.27	1. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>GaInO<sub>3</sub></b>	1.15/0.35 <b>0.79</b>
5	3.3	5.0	Ga <sub>1.08</sub> In <sub>0.92</sub> O <sub>3</sub>	3.05	1. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>GaInO<sub>3</sub></b>	1.15/0.35 <b>0.79</b>
6	4.3	4.3	Ga <sub>1.07</sub> In <sub>0.93</sub> O <sub>3</sub>	2.42	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>GaInO<sub>3</sub></b>	0.86/1.70 <b>1.96</b>
7	5.4	3.6	Ga <sub>1.21</sub> In <sub>0.79</sub> O <sub>3</sub>	2.02	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / <b>GaInO<sub>3</sub></b> 2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86/ <b>1.70</b> 1.20
8	6.5	2.8	Ga <sub>1.23</sub> In <sub>0.77</sub> O <sub>3</sub>	3.20	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / <b>GaInO<sub>3</sub></b> 2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86/ <b>1.70</b> 1.20
9	7.8	2.0	Ga <sub>1.23</sub> In <sub>0.77</sub> O <sub>3</sub> (Ga <sub>1.47</sub> In <sub>0.53</sub> O <sub>3</sub> )	3.95	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.86/1.70 <b>1.20</b>
10	9.2	1.0	Ga <sub>1.85</sub> In <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub> (Ga <sub>1.68</sub> In <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub> )	9.67	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.86/1.70 <b>1.20</b>
11	10.7	--	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.60	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.07

**Tabelle 40** *Transportexperimente im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C)*

Nr.	Gitterkonstanten (Senke)				$V_{\text{Zelle, Senke}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ )	Gitterkonstanten (Quelle)				$V_{\text{Zelle, Quelle}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ )
	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)		a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	1011.74(5)				1035.12(5)	1011.66(2)				1035.38(4)
2	1007.30(9)				1022.05(16)	1009.02(11)				1072.31(19)
	1289.2(2)	320.69(4)	599.19(11)	102.179(14)	242.14(10)					
3	1286.3(3)	320.11(7)	598.47(14)	102.235(15)	240.83(13)	1009.83(11)				1029.8(2)
4	1285.3(9)	320.1(3)	598.0(7)	102.4(5)	239.9(5)	1009.30(6)				1028.16(10)
5						1010.92(19)				1033.1(3)
	1286.31(13)	319.84(4)	598.05(9)	102.250(10)	240.44(4)	1283.6(8)	320.3(3)	597.1(5)	102.28(9)	239.8(3)
6	1286.8(5)	319.67(9)	597.5(3)	102.29(3)	240.2(3)	1286.8(5)	320.18(17)	598.0(3)	102.20(2)	240.8(2)
7						1011.1(2)				1033.8(4)
	1274.1(10)	317.4(4)	592.8(7)	102.61(7)	234.0(6)	1285.1(8)	318.6(3)	597.8(6)	102.43(11)	239.0(3)
8	1275.7(13)	317.1(4)	595.6(7)	102.42(10)	235.3(3)	Reflexverbreiterung				
9	Reflexverbreiterung					1284.5(6)	317.0(5)	599.6(7)	102.18(8)	238.7(4)
10	1240.9(13)	306.1(4)	582.9(8)	103.5(2)	215.3(4)	1225.0(1)	303.8(4)	582.0(8)	103.87(15)	210.2(4)
						1286.5(15)	322.8(5)	597.8(8)	102.7(2)	242.2(5)
11	1222.9(2)	303.85(5)	580.54(10)	103.839(17)	209.45(5)	1223.59(15)	304.17(3)	581.05(6)	103.838(10)	209.98(3)

**Tabelle 41** Röntgenographische Daten im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient  $1000 \rightarrow 900$  °C)

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)		Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	--	7.2	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 13.34	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23
2	0.7	6.7	<b>In<sub>1.82</sub>Ga<sub>0.18</sub>O<sub>3</sub></b> Ga <sub>1.03</sub> In <sub>0.97</sub> O <sub>3</sub>	5.70	1. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.84/0.66 <b>3.23</b>
3	1.5	6.2	<b>In<sub>1.83</sub>Ga<sub>0.17</sub>O<sub>3</sub></b> Ga <sub>1.03</sub> In <sub>0.97</sub> O <sub>3</sub>	>13.41	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> /GaInO <sub>3</sub> 2. GaInO <sub>3</sub>	<b>2.84</b> /0.66 1.90
4	2.4	5.6	Ga <sub>1.07</sub> In <sub>0.93</sub> O <sub>3</sub>	1.96	1. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>GaInO<sub>3</sub></b>	2.84/0.66 <b>1.90</b>
5	3.3	5.0	In <sub>1.81</sub> Ga <sub>0.19</sub> O <sub>3</sub> <b>Ga<sub>1.04</sub>In<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub></b>	>13.30	1. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GaInO <sub>3</sub> 2. <b>GaInO<sub>3</sub></b>	2.84/0.66 <b>1.90</b>
6	4.3	4.3	In <sub>1.78</sub> Ga <sub>0.22</sub> O <sub>3</sub> <b>Ga<sub>1.04</sub>In<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub></b>	>12.92	1. <b>GaInO<sub>3</sub></b> 2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4.31</b> 2.73
7	5.4	3.6	Ga <sub>1.16</sub> In <sub>0.84</sub> O <sub>3</sub>	>10.41	1. <b>GaInO<sub>3</sub></b> 2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4.21</b> 2.63
8	6.5	2.8	<b>Ga<sub>1.14</sub>In<sub>0.86</sub>O<sub>3</sub></b> (Ga <sub>1.43</sub> In <sub>0.57</sub> O <sub>3</sub> )	>11.01	1. <b>GaInO<sub>3</sub></b> 2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4.31</b> 2.73
9	7.8	2.0	<b>Ga<sub>1.15</sub>In<sub>0.85</sub>O<sub>3</sub></b> (Ga <sub>1.45</sub> In <sub>0.55</sub> O <sub>3</sub> )	10.00	1. GaInO <sub>3</sub> 2. <b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.21 <b>2.64</b>
10	9.2	1.0	Ga <sub>1.77</sub> In <sub>0.23</sub> O <sub>3</sub>	>16.18	1. GaInO <sub>3</sub> 2. <b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.21 <b>2.64</b>
11	10.7	--	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 13.99	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23

**Tabelle 42** *Transportexperimente im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 800 °C)*

Nr.	Gitterkonstanten (Senke)				$V_{\text{Zelle, Senke}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )
	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	1012.03(3)				1036.52(5)
2	1005.40(4)				1016.30(7)
	1288.12(10)	320.51(2)	598.88(4)	102.182(7)	241.69(2)
3	1004.70(6)				1014.17(10)
	1289.7(2)	320.78(5)	599.54(10)	102.15(2)	242.48(6)
4	1285.8(3)	319.70(6)	598.06(15)	102.25(2)	240.25(8)
5	1004.51(4)				1013.59(8)
	1288.3(2)	320.50(4)	599.12(8)	102.186(16)	241.81(5)
6	1006.2(11)				1018.6(19)
	1287.94(13)	320.33(3)	598.84(6)	102.215(10)	241.47(3)
7	1279.3(11)	318.14(17)	596.4(3)	102.52(6)	237.0(2)
8	1235.1(6)	307.05(11)	582.96(18)	103.65(5)	214.84(12)
9	1278.9(13)	317.7(3)	596.8(8)	102.42(15)	236.8(4)
10	1232.0(3)	306.18(6)	582.71(17)	103.69(3)	213.56(7)
11	1223.05(12)	303.92(3)	580.58(5)	103.850(7)	209.53(2)

**Tabelle 43** Röntgenographische Daten im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient  $1000 \rightarrow 800$  °C)

## 7.2.2 Thermodynamische Diskussion

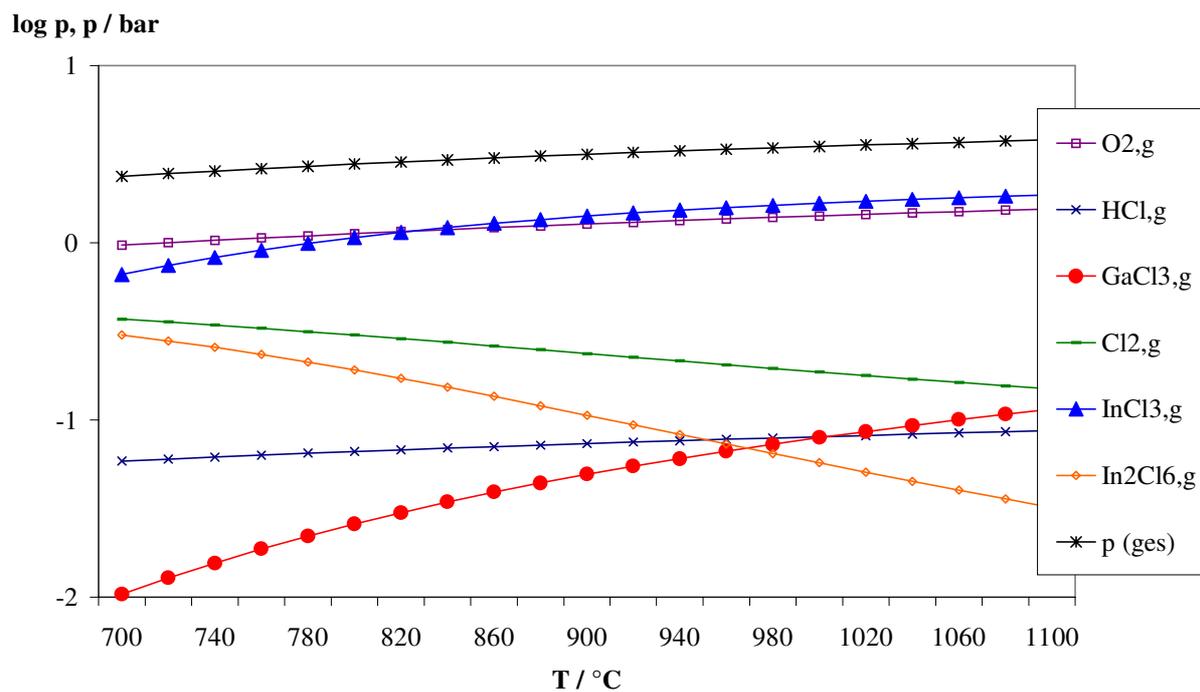
Zur Deutung des beobachteten Transportverhaltens mittels Modellrechnungen (Programm CVTrans) wurden folgende Näherungen für die Rechnung gewählt: Die geringe Löslichkeit von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$  wurde vernachlässigt, und die Daten für reines  $\text{In}_2\text{O}_3$  wurden verwendet. Um den Transport einer galliumreichen Phase zu simulieren, wurde  $\text{GaInO}_3$  als zusätzliche feste Phase auf der Senkenseite einbezogen.

Das *Transportverhalten* wird durch diese Art der Simulation recht genau wiedergegeben. In den ersten Experimenten mit  $\text{In}_2\text{O}_3$ -reichem Quellenbodenkörper dominiert zunächst, wie experimentell beobachtet, die Abscheidung von  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Sinkt der  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Gehalt auf mittlere Werte, überwiegt experimentell wie theoretisch die Abscheidung von  $\text{GaInO}_3$ . Mit weiter steigendem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Gehalt werden auch die vorausgesagten Produkte galliumreicher; dies ist anhand der inhomogen zusammengesetzten Kristalle aus den jeweils zugehörigen Experimenten 8 bis 10 auch nachzuvollziehen.

Die berechneten *Transportraten* liegen für den Temperaturgradienten  $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$  in der richtigen Größenordnung, allerdings geben sie die weitaus höheren Werte für das Temperaturgefälle  $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht richtig wieder.

Die *Reihenfolge des Transports* wird im Falle der Experimente 2 korrekt wiedergegeben. Wie bereits erwähnt, sind  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Ga}_2\text{O}_3)$  und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{In}_2\text{O}_3)$  anhand von Farbe und Habitus deutlich zu unterscheiden. Die kubischen Kristalle von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Ga}_2\text{O}_3)$  sind häufig auf den Spitzen der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\text{In}_2\text{O}_3)$ -Nadeln aufgewachsen und wurden somit, wie in der Rechnung ermittelt, nach diesen transportiert.

Die repräsentativ für die Experimente 6 berechnete *Zusammensetzung der Gasphase* läßt erkennen, daß ein gemeinsamer Transport von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  über die transportrelevanten Gasphasenspezies  $\text{GaCl}_{3,\text{g}}$  und  $\text{InCl}_{3,\text{g}}$  möglich ist. In der folgenden Abbildung sind die wichtigsten Partialdruckkurven in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt.



**Abbildung 57** *Zusammensetzung der Gasphase über dem System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>)*

### 7.3 Systeme des Typs $Ga_2O_3/In_2O_3/MO_2$ ( $M = Sn, Ge$ )

Zunächst wurde die Eignung von HCl als weiteres Transportmittel im System  $\beta-Ga_2O_3/In_2O_3$  überprüft. Als Hauptprodukt der Reaktion entstand  $In_2Si_2O_7$  auf der Senkenseite, dessen Kristallstrukturanalyse am Ende dieses Abschnitts vorgestellt wird.

Im Hinblick auf die einleitend erwähnten Anwendungsmöglichkeiten der Systeme des Typs  $Ga_2O_3/In_2O_3/MO_2$  ( $M = Sn, Ge$ ) wurden orientierende Transportexperimente durchgeführt. Zum Transport im System  $Ga_2O_3/GeO_2$  existieren Untersuchungen, darüber hinaus ist jedoch wenig über das Transportverhalten in den betrachteten Systemen bekannt.[141] Es konnte im Rahmen dieser Arbeit  $\beta-(Ga, In)_2O_3$  mit einem geringen Anteil von  $Sn^{4+}$  dargestellt werden; eine analoge Substitution dreiwertiger Ionen durch  $Ge^{4+}$  wurde nicht erreicht.

#### 7.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Experimente 1 – 11 (Tabelle 44) wurden mit  $Cl_2$  als Transportmittel im Temperaturgradienten  $1000 \rightarrow 900$  °C durchgeführt. Für die Sondierungsexperimente im System  $Ga_2O_3/In_2O_3$  mit dem Transportmittel HCl wurde der Temperaturgradient  $1000 \rightarrow 800$  °C gewählt. Die aufgeführten Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper basieren auf EDX-Untersuchungen; für die Experimente 1 und 2 wurden ergänzende Mikrosondeanalysen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Zusatz von  $SnO_2$  zu Quellenbodenkörpern im Bereich von 50 – 60 mol %  $Ga_2O_3$  und 40 – 50 mol %  $In_2O_3$  führt zu einer Substitution dreiwertiger Ionen durch  $Sn^{4+}$ , die allerdings nur in geringem Ausmaß (deutlich unter 1 at % Sn) stattfindet. Die Zusammensetzung der zugehörigen  $\beta-(Ga, In)_2O_3$ -Matrix stimmt mit den Transportbeobachtungen bei 900 °C im System  $Ga_2O_3/In_2O_3$  (vgl. Abschnitt 7.2) überein.
- Analoge Experimente mit steigenden Anteilen von  $GeO_2$  im Quellenbodenkörper führen zum Transport von  $Ga_{1,1}In_{0,9}O_3$  ohne EDX-spektroskopisch nachweisbaren Ge-Anteil. Es wird das unveränderte Transportverhalten des Systems  $Ga_2O_3/In_2O_3$  beobachtet. Im Quellenbodenkörper konnte die Umsetzung des eingesetzten  $GeO_2$  zu Indiumgermanat,  $In_2Ge_2O_7$ , röntgenographisch festgestellt werden. Interessant ist dabei, daß die in der Literatur

---

beschriebene Synthese von  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  aus den Oxiden bei deutlich höherer Temperatur (1300 °C) durchgeführt wird. Die experimentell gefundenen Werte (Tabelle 45) stimmen recht gut mit den Literaturwerten für die Gitterkonstanten von  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  überein ( $a = 665.8 \text{ pm}$ ,  $b = 102.48 \text{ pm}$ ,  $c = 492.66 \text{ pm}$ ,  $\beta = 102.48^\circ$ ).[142], [143]

- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  werden unabhängig voneinander transportiert. Es konnten keine Hinweise auf Verbindungsbildungen oder Randphasenlöslichkeiten im Senkenbodenkörper gefunden werden.
  - Der Transport im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  mit HCl hat einen extrem starken Angriff der Ampullenwand zur Folge, der zur Bildung von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in einkristalliner Form führt. Möglicherweise ist der chemische Transport unter Einsatz eines chemisch aggressiven Transportmittels eine Möglichkeit zur Darstellung von Silicaten in einkristalliner Form. Die Bildung von  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  im System  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  – ebenfalls mit HCl als Transportmittel – weist zusätzlich darauf hin (Abschnitt 5.6). Die erhaltenen Einkristalle von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dienen als Ausgangspunkt für eine Neubestimmung der Kristallstruktur.
-

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Quelle <sub>exp.</sub> (Phasen)
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>			
1 (SnO <sub>2</sub> )	4.29	3.86	0.86	(Ga <sub>1.129</sub> In <sub>0.869</sub> Sn <sub>0.002</sub> )O <sub>3+δ</sub>	4.60	GaInO <sub>3</sub>
2 (SnO <sub>2</sub> )	4.29	3.43	1.71	(Ga <sub>1.153</sub> In <sub>0.846</sub> Sn <sub>0.001</sub> )O <sub>3+δ</sub>	4.02	GaInO <sub>3</sub>
3 (GeO <sub>2</sub> )	4.34	4.12	0.43	Ga <sub>1.1</sub> In <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	3.69	GaInO <sub>3</sub>
4 (GeO <sub>2</sub> )	4.38	3.94	0.88	Ga <sub>1.1</sub> In <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	5.53	In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , GaInO <sub>3</sub>
5 (GeO <sub>2</sub> )	4.42	3.75	1.32	Ga <sub>1.1</sub> In <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	4.67	In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , GaInO <sub>3</sub>
6 (GeO <sub>2</sub> )	4.46	3.57	1.78	Ga <sub>1.1</sub> In <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	4.87	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7 (SnO <sub>2</sub> )	3.71	---	8.66	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 2.20	SnO <sub>2</sub>
8 (SnO <sub>2</sub> )	5.91	---	5.91	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 2.20	SnO <sub>2</sub>
9 (SnO <sub>2</sub> )	6.94	---	4.63	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	> 2.40	SnO <sub>2</sub>
10 (SnO <sub>2</sub> )	7.62	---	3.81	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	5.58	SnO <sub>2</sub>
11 (SnO <sub>2</sub> )	8.89	---	2.22	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	> 4.31	---
12 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.39	5.59	---	In <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	< 0.10	GaInO <sub>3</sub>
13 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.31	4.97	---	In <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.33	GaInO <sub>3</sub>
14 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.37	3.58	---	In <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.18	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**Tabelle 44** Experimente in Systemen der Form Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO<sub>2</sub> (M = Sn, Ge) mit Cl<sub>2</sub> als Transportmittel (1000 → 900 °C) sowie Experimente im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit HCl als Transportmittel (Exp. 12 – 14; 1000 → 800 °C)

Nr.	Gitterkonstanten (Senke)					Gitterkonstanten (Quelle)				
	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	$V_{\text{Zelle, Senke}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	$V_{\text{Zelle, Quelle}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )
1	1284.2(5)	319.69(15)	597.9(4)	102.38(5)	239.75(15)	1284.21(19)	319.41(6)	597.61(14)	102.430(17)	239.47(5)
2	1281.8(8)	319.2(3)	597.5(5)	102.28(7)	238.90(19)					
	473.87(6)		318.52(4)		71.526(13)	473.520(13)		318.495(13)		71.413(3)
3	1285.96(12)	319.60(3)	597.79(9)	102.283(9)	240.06(3)	1284.1(1)	319.9(3)	597.8(4)	102.45(6)	239.8(2)
4	1305.5(7)	321.1(3)	573.6(5)	98.41(7)	237.9(3)	1283.6(7)	318.78(15)	597.5(3)	102.08(9)	239.8(2)
						<b>665.1(4)</b>	<b>877.8(6)</b>	<b>492.5(3)</b>	<b>102.45(5)</b>	<b>280.8(2)</b>
5	1280.4(3)	318.12(7)	596.20(14)	102.52(3)	237.07(7)	1285.0(13)	319.8(3)	598.3(6)	102.38(13)	240.2(4)
						<b>664.71(14)</b>	<b>876.81(16)</b>	<b>491.85(8)</b>	<b>102.54(2)</b>	<b>279.83(7)</b>
6	1281.9(10)	318.8(3)	597.0(3)	102.32(3)	238.4(2)	1231.4(3)	306.09(6)	583.07(12)	103.72(3)	213.50(6)
7	1223.7(3)	304.08(7)	581.17(15)	103.81(3)	209.99(7)	473.95(2)	318.76(2)			71.604(5)
8	1223.4(3)	303.83(7)	580.90(13)	103.82(2)	209.68(6)	473.71(4)		318.68(4)		71.513(10)
						1223.2(6)	304.03(11)	581.13(14)	103.92(5)	209.78(10)
9	473.63(7)		318.54(6)		71.457(15)	473.2(4)		318.7(2)		71.36(10)
	1223.40(17)	303.85(4)	580.78(7)	103.834(9)	209.63(3)					
10	1223(4)	303.9(8)	582(2)	104.1(4)	209.8(9)	473.587(8)		318.560(7)		71.4481(18)
	473.2(4)		318.7(2)		71.38(11)					
11	473.66(6)		318.61(7)		71.481(11)	----				----
	1225.0(12)	303.92(19)	581.1(3)	104.13(6)	209.78(19)					
12	<b>662.66(17)</b>	<b>859.60(17)</b>	<b>471.99(13)</b>	<b>102.95(3)</b>	<b>262.02(12)</b>	1283.7(10)	319.3(3)	598.3(5)	102.37(9)	239.5(3)
13	<b>662.60(13)</b>	<b>860.41(12)</b>	<b>470.70(10)</b>	<b>102.40(2)</b>	<b>262.09(9)</b>	1286.9(2)	320.12(6)	598.72(14)	102.281(17)	241.01(5)
14	<b>662.52(14)</b>	<b>859.46(14)</b>	<b>470.90(10)</b>	<b>102.80(2)</b>	<b>261.47(9)</b>	1230.9(4)	306.01(8)	582.85(17)	103.76(2)	213.24(7)

**Tabelle 45** Röntgenographische Daten der o. g. Transportexperimente (fett:  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , Exp. 4 - 5;  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , Exp. 12 - 14)

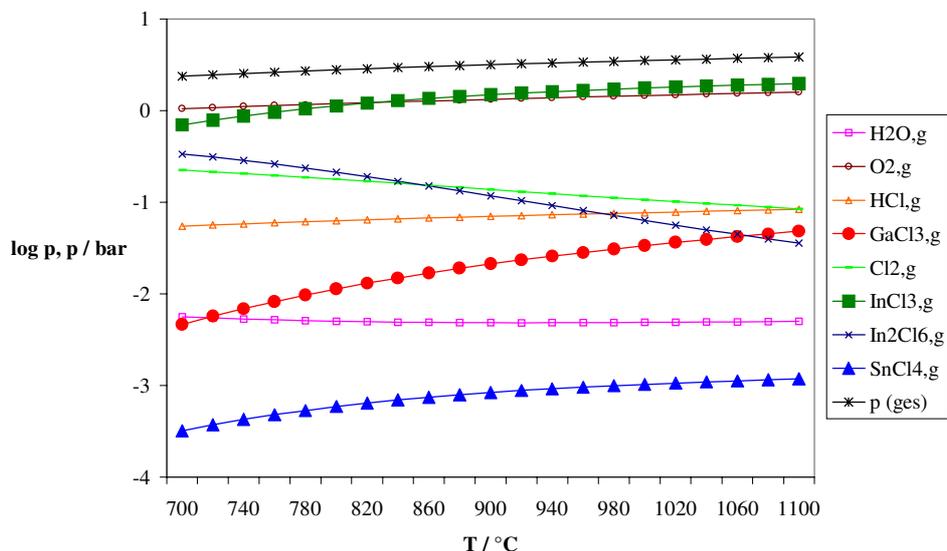
## 7.3.2 Vergleichende Diskussion

Die variierenden Transportbeobachtungen im vorausgegangenen Abschnitt lassen sich mit Hilfe stark vereinfachender Rechnungen in einen Zusammenhang bringen. Für die Experimente 2, 6, 7, 11 und 13 (Tabelle 44) wurde das simultane Transportverhalten der eingesetzten Oxide mit dem Programm CVTrans betrachtet, ohne daß zusätzliche ternäre Phasen berücksichtigt wurden. In der folgenden Tabelle sind die experimentellen Parameter den theoretisch ermittelten gegenübergestellt.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO <sub>2</sub>				
2 (SnO <sub>2</sub> )	4.29	3.43	1.71	(Ga <sub>1.153</sub> In <sub>0.846</sub> Sn <sub>0.001</sub> )O <sub>3+δ</sub>	4.02	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	0.67 2.24 0.02
						2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	1.30 0.06
						3. SnO <sub>2</sub>	0.16
6 (GeO <sub>2</sub> )	4.46	3.57	1.78	GaInO <sub>3</sub>	4.87	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67 2.26
						2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GeO <sub>2</sub>	1.30 0.04
						3. GeO <sub>2</sub>	0.27
7 (SnO <sub>2</sub> )	3.71	---	8.66	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 2.20	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.69
						2. SnO <sub>2</sub>	10.95
11 (SnO <sub>2</sub> )	8.89	---	2.22	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	> 4.31	1. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.69
						2. SnO <sub>2</sub>	10.95
13 (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.31	4.97	---	In <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.33	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17

**Tabelle 46** Theoretisch ermitteltes und experimentell gefundenes Transportverhalten in verschiedenen Systemen auf  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis

1. Eine genaue Betrachtung der verschiedenen Transportabschnitte in den Systemen  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$  zeigt, daß zu Beginn des Transportprozesses, der experimentell anscheinend nicht überschritten worden ist, eine *simultane* Abscheidung der drei Oxide bei Beteiligung von  $\text{SnO}_2$  möglich sein sollte, *nicht* jedoch bei  $\text{GeO}_2$  als dritter Komponente. Dieses Verhalten wurde auch beobachtet. Die Tatsache, daß  $\text{SnO}_2$  in nur geringem Maße transportiert wird, stimmt mit der niedrigen errechneten Transportrate überein. In beiden Fällen ist die Größenordnung der zu erwartenden Transportraten zutreffend. Die folgende Darstellung der Gasphasenzusammensetzung über dem System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  zeigt, daß die Partialdruckkurve für die transportwirksame Gasphasenspezies  $\text{SnCl}_{4,g}$  zwar das richtige Steigungsverhalten aufweist, aber bei deutlich niedrigeren Werten als diejenigen von  $\text{InCl}_{3,g}$  und  $\text{GaCl}_{3,g}$  liegt.



**Abbildung 58** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (Exp. 2)

2. Der ermittelte separate Transport von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  ist aufgrund der orientierenden Rechnungen zu erwarten. Der bereitwillige Transport der beiden Oxide wird durch die hohen berechneten Transportraten erfaßt.

3. Schließlich wird anhand der Rechnungen für den Transport im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  unter dem Einfluß von  $\text{HCl}$  als Transportmittel offensichtlich, daß ein gemeinsamer Transport beider Komponenten in diesem Falle nicht möglich ist. Dies deckt sich mit dem beobachteten, stark von den Experimenten mit  $\text{Cl}_2$  abweichenden Transportverhalten.

7.3.3 Kristallstrukturanalyse von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 

$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Raumgruppe  $C2/m$ ,  $Z = 2$ ) ist strukturell eng mit Thortveitit verwandt. Die Kristallstruktur von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  wurde von *Hagenmuller et al.* [144] mittels Rietveld-Pulverdiagramm-Methoden bestimmt, deren Anwendung sich allerdings als problematisch erwies. Insofern ist von einer erneuten Bestimmung der genauen Struktur am Einkristall eine Verbesserung der Strukturdaten zu erwarten. Die zur Strukturbestimmung von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  verwendeten Kristalle lagen stets verzwillingt vor, wie auch im vorliegenden Falle. Genauere Daten zur Strukturbestimmung sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Gitterkonstanten / pm	$a = 662.6(1)$ , $b = 860.4(1)$ , $c = 470.7(1)$ , $\beta = 102.94(2)^\circ$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, $Z$	$C2/m$ , $Z = 2$
röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.052
Zellvolumen / $\text{pm}^3$	$261.53 \cdot 10^6$
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	$0.04 \cdot 0.07 \cdot 0.17$
Diffraktometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphit
Strahlung	$\text{Mo-K}\alpha$ , $\lambda = 71.073$ pm
Meßbereich	$7.9 \leq 2\Theta \leq 56.1$
Anzahl gemessener Reflexe	1296 nach TWIN-Integration [145]
Anzahl symmetrieunabh. Reflexe	298
$h, k, l$ -Bereich	-8, -11, -6 bis 8, 11, 6
$R_{\text{int}}$	0.0633
$\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{cm}^{-1}$	92.6
Absorptionskorrektur	sphärisch, $\mu \cdot R = 0.45$
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0.03572
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 [146]
verfeinerte Parameter	32
$R1 (F_o < 4\sigma)$	0.0255
$wR2$ (alle Reflexe)	0.0592
GooF	1.164
$w = (\sigma^2(F_o^2) + (0.0044 P)^2)^{-1}$ , $P = (F_o^2 + 2 F_c^2) / 3$	

**Tabelle 47** Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Die Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Atom	x	y	z	Lage	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>eq</sub>
In(1)	0	0.30771(4)	0.5	4 h	59(3)	40(4)	44(4)	0	8(2)	0	48(3)
Si(1)	0.2203(2)	0	-0.0899(3)	4 i	49(7)	48(8)	16(8)	0	7(5)	0	38(3)
O(1)	0	0	0	2 a	70(25)	197(36)	146(32)	0	47(23)	0	134(13)
O(2)	0.3902(6)	0	0.2177(9)	4 i	94(18)	66(22)	27(19)	0	-9(15)	0	66(8)
O(3)	0.2348(5)	0.1564(4)	-0.2817(7)	8 j	76(12)	58(14)	57(14)	34(12)	24(11)	20(12)	62(6)

**Tabelle 48** Atomkoordinaten, Lagen und Auslenkungsparameter in  $\text{pm}^2$  für  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Ausgewählte Atomabstände für die oktaedrische  $\text{InO}_6$ -Einheit sowie die tetraedrische  $\text{SiO}_4$ -Baugruppe gibt die folgende Tabelle wieder. Vergleichend sind die Literaturwerte für den mittleren In-O- bzw. Si-O-Abstand angegeben.

Ausgewählte Atome	Abstand / pm	Auftreten
In(1) – O(2)	214.5(3)	2 ×
In(1) – O(3)	211.1(3)	2 ×
In(1) – O(3)	224.7(3)	2 ×
mittlerer Abstand	216.8	
Lit. [144]	219.8	
Si(1) – O(1)	160.8(1)	1 ×
Si(1) – O(2)	162.3(4)	1 ×
Si(1) – O(3)	163.5(3)	2 ×
mittlerer Abstand	162.5	
Lit. [144]	158.1	

**Tabelle 49** Ausgewählte Atomabstände in pm für  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Die wichtigsten Bindungswinkel sind schließlich im folgenden tabellarisch aufgelistet:

Ausgewählte Atome	Bindungswinkel / °
O(3) <sup>i</sup> - In - O(2) <sup>g</sup>	93.63(13)
O(3) <sup>i</sup> - In - O(2) <sup>e</sup>	152.66(14)
O(3) <sup>i</sup> - In - O(3) <sup>h</sup>	103.83(18)
O(3) <sup>i</sup> - In - O(3)	115.40(14)
O(3) <sup>i</sup> - In - O(3) <sup>g</sup>	74.97(13)
O(3) <sup>d</sup> - In - O(3) <sup>k</sup>	164.20(18)
O(2) <sup>e</sup> - In - O(3) <sup>k</sup>	78.60(13)
O(2) <sup>e</sup> - In - O(3) <sup>d</sup>	89.18(15)
O(2) <sup>e</sup> - In - O(2) <sup>g</sup>	79.04(17)
O(1) - Si - O(2)	104.72(18)
O(1) - Si - O(3)	108.32(12)
O(2) - Si - O(3)	112.20(15)
O(3) - Si - O(3) <sup>j</sup>	110.8(3)

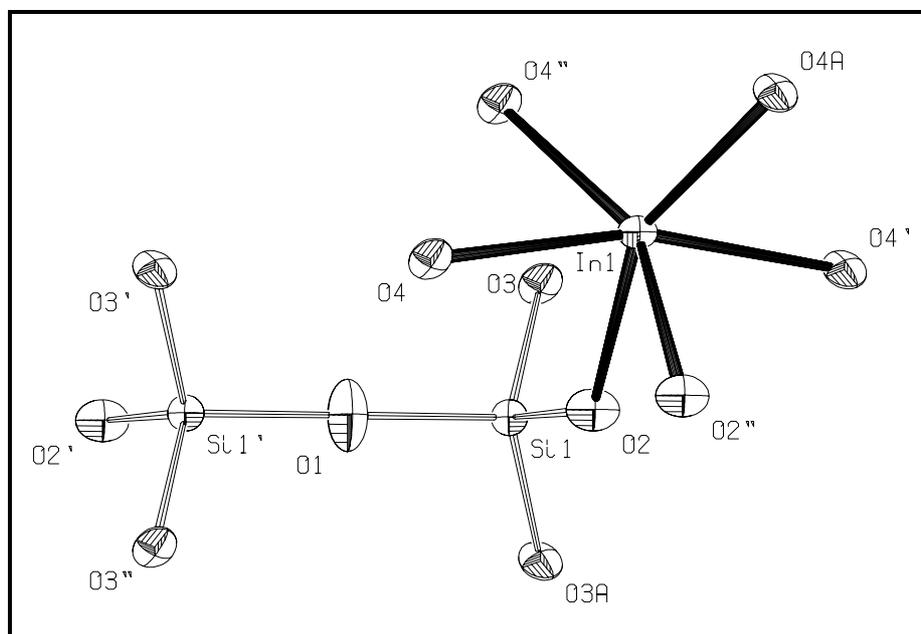
**Tabelle 50** Ausgewählte Bindungswinkel für  $In_2Si_2O_7$

Symmetrieabkürzungen:

(a)	x,	y,	z
(b)	$x + \frac{1}{2}$ ,	$y - \frac{1}{2}$ ,	z
(c)	-x,	-y + 1	-z + 1
(d)	$-x + \frac{1}{2}$ ,	$-y + \frac{1}{2}$ ,	-z
(e)	$-x + \frac{1}{2}$ ,	$-y + \frac{1}{2}$ ,	-z + 1
(f)	-x,	-y,	-z
(g)	$x - \frac{1}{2}$ ,	$y + \frac{1}{2}$ ,	z
(h)	x,	y,	z + 1
(i)	-x,	y,	-z
(j)	x,	-y,	z
(k)	$x - \frac{1}{2}$ ,	$-y + \frac{1}{2}$ ,	z + 1

Die Startparameter für den Thortveitit-Typ wurden der Typix-Datenbank [147] entnommen, so daß gegenüber den von *Hagenmuller* [144] angegebenen Werten eine  $0\ 0\ \frac{1}{2}$ -Nullpunktverschiebung eintritt. In der folgenden Abbildung ist die charakteristische  $Si_2O_7$ -Einheit in Verbindung mit einem  $InO_6$ -Oktaeder dargestellt. Das Gitter kann als Stapelfolge alternierender parallel verlaufender Schichten von  $InO_6$ -Oktaedern bzw. isolierten  $Si_2O_7$ -Gruppen aufgefaßt werden. Strukturell interessant ist die lineare Si-O-Si-Brücke in der  $Si_2O_7$ -

Einheit. Die gefundenen Si-O-Abstände (Tabelle 49) liegen alle deutlich höher als die von *Hagemuller* angegebenen Werte und bewegen sich daher im Rahmen der für diese anionische Einheit zu erwartenden Bindungslängen.[148], [149], [150]



**Abbildung 59**  $Si_2O_7^-$ - und  $InO_6$ -Einheit in  $In_2Si_2O_7$

Die Lageparameter der dargestellten Atome sind im folgenden angegeben:

Atom	x	y	z
In1	0.66000	0.55115	0.62500
Si1	0.52014	0.45500	0.33004
Si1'	0.29985	0.45500	0.41996
O1	0.41000	0.45500	0.37500
O2	0.60508	0.45500	0.48384
O2'	0.21492	0.45500	0.26616
O2''	0.71493	0.45500	0.76616
O3	0.52739	0.53320	0.23414
O3'	0.29261	0.53320	0.51587
O3''	0.29261	0.37680	0.51587
O3A	0.52739	0.37680	0.23414
O4	0.52739	0.53320	0.73413
O4'	0.79261	0.53320	0.51587
O4''	0.54261	0.62680	0.51587
O4A	0.77739	0.62680	0.73413

**Tabelle 51** Lageparameter der dargestellten Atome

#### 7.4 Systeme der Form $Ga_2O_3/In_2O_3/M_2O_3$ ( $M = Fe, Cr$ )

Die Untersuchung der Phasenverhältnisse im System  $\beta$ - $Ga_2O_3/In_2O_3$  mit Hilfe des chemischen Transportes zeigt, daß  $In_2O_3$  im Bereich von 800 – 900 °C eine sehr ausgedehnte Löslichkeit in  $\beta$ - $Ga_2O_3$  aufweist. Die Struktur des  $\beta$ - $Ga_2O_3$  bleibt dabei erhalten. Da in früheren Arbeiten Mischphasen dieses Typs auch die Korundstruktur zugewiesen wurde [137], erheben sich nun zwei Fragen: Können durch chemischen Transport feste Lösungen einer dritten Komponente  $M_2O_3$  vom Korund-Typ in  $\beta$ -(Ga, In) $_2O_3$ -Mischoxiden hergestellt werden? Welcher Strukturtyp wird gegebenenfalls dominieren, oder wird sich z. B. beim Zusatz von  $Fe_2O_3$  der orthorhombische  $GaFeO_3$ -Typ ausbilden? Die folgenden Experimente gehen von  $Cr_2O_3$  bzw.  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  als zusätzlicher Komponente aus und liefern einige Ansatzpunkte zu dieser Problematik.

##### 7.4.1 Experimentelle Aspekte

Die Transportexperimente wurden unter Verwendung von  $Cl_2$  als Transportmittel im Temperaturgradienten 1000  $\rightarrow$  900 °C durchgeführt. Um den Einfluß der Matrixzusammensetzung zu untersuchen, wurden Mischungen von 60 mol %  $Ga_2O_3$  und 40 mol %  $In_2O_3$  sowie equimolare Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen von  $Cr_2O_3$  oder  $Fe_2O_3$  als Quellenbodenkörper vorgelegt. Alle angegebenen Zusammensetzungen wurden anhand von Mikrosondeanalysen ermittelt. Ergänzend wurden Quellen- und Senkenbodenkörper der Transportexperimente röntgenographisch charakterisiert. Im Falle beider Oxide ist die Löslichkeit in einer galliumreichen  $\beta$ -(Ga, In) $_2O_3$ -Matrix gewährleistet.

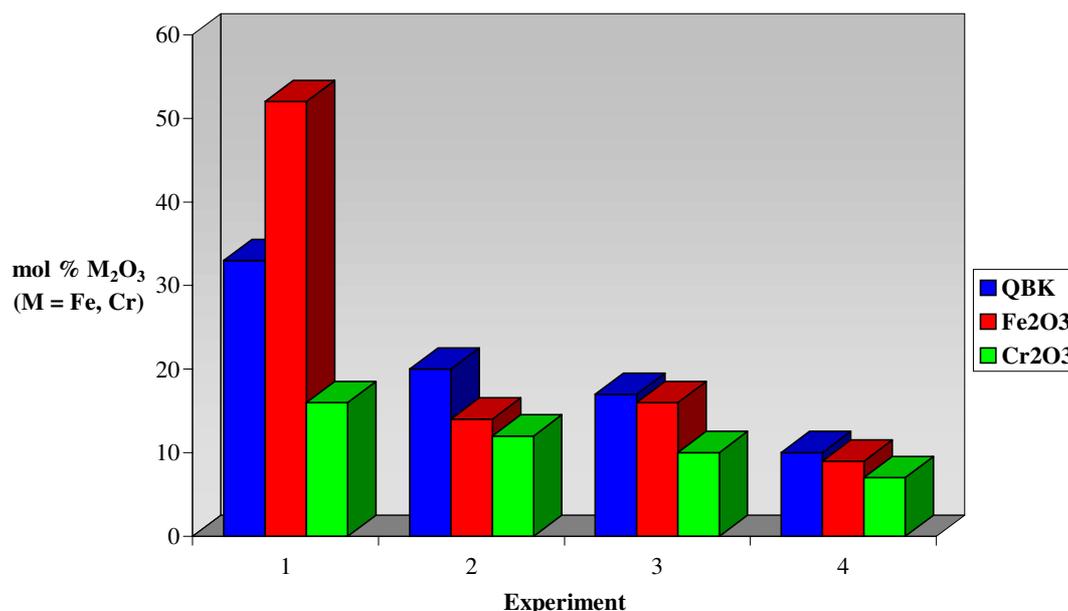
Ähnlich wie im Falle der Mischspinelle vom Typ  $Zn(Ga, M)_2O_4$  ( $M = Fe, Cr$ ) zeigt  $Fe_2O_3$  auch hier deutlich bessere Transporteigenschaften als  $Cr_2O_3$ . Die in Tabelle 52 und Tabelle 53 aufgelisteten Ergebnisse zeigen dies deutlich anhand dreier Kriterien:

1. Die erhaltenen eisenhaltigen Mischoxide weisen *homogene Zusammensetzungen* auf und liegen in Form dunkelbrauner Kristalle von 1 – 2 mm Kantenlänge vor. Ihre chromhaltigen Analoga hingegen sind inhomogen zusammengesetzt und weisen chromärmere und –reichere Zonen auf, deren Zusammensetzungen jeweils in Tabelle 52 angegeben sind. Zusätzlich treten in den Experimenten 1 b und 2 b noch sehr geringe Anteile eines (Cr, Ga) $_2O_3$ -Mischoxides mit Korundstruktur in einkristalliner Form auf.

2. Die übrigen Senkenbodenkörper treten stets in der *monoklinen*  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur auf. Die Kristallqualität einiger chromhaltiger Senken- und Quellenbodenkörper ist jedoch so schlecht, daß sich keine genauen Gitterkonstanten oder nur die einer Komponente (Experiment 3 b) angeben lassen. Im Falle der eisenhaltigen Phasen tritt dieses Problem nicht auf.

3. Die nach Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als dritter Komponente erhaltenen *Transportraten* sind *höher* als die bei Beteiligung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erzielten.

Bemerkenswert ist ferner das Auftreten unterschiedlicher Phasen in Quellen- und Senkenbodenkörper. Insbesondere in den Experimenten 1 und 2 tritt im Quellenbodenkörper eine hexagonale Phase auf, deren Gitterkonstanten nahezu mit denen für die hexagonale Mischphase  $(\text{In}_{0.66}\text{Fe}_{0.66}\text{Ga}_{0.66})\text{O}_3$  (hexagonal, Raumgruppe  $P63/mmc$ ,  $a = 332.1$  pm,  $c = 1211.0$  pm) identisch sind.[151] Interessant ist hier, daß der erhaltene zugehörige Senkenbodenkörper der Form  $(\text{Fe}_{1.04}\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.22})\text{O}_3$  trotz eines höheren Eisenanteils in der monoklinen  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  - Struktur vorliegt.  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erweist sich hier also als eindeutig strukturbestimmende Komponente, und der chemische Transport ist eine geeignete Methode, um Mischphasen der Form  $(\text{Ga}, \text{In}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  mit monokliner Struktur darzustellen. Die Verteilung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der Struktur konnte mittels Mössbauerspektroskopie geklärt werden (Abschnitt 7.4.2). Hinweise auf das Auftreten von Phasen des  $\text{GaFeO}_3$ -Typs im Senkenbodenkörper ergaben sich nicht. Abschließend kann die Korrelation zwischen  $\text{M}_2\text{O}_3$ -Anteil in Quellen- und Senkenbodenkörper graphisch dargestellt werden.



**Abbildung 60**

*Abhängigkeit des Eisen- bzw. Chromgehaltes in den Senkenbodenkörpern von der Quellenzusammensetzung*

Der im Quellenbodenkörper vorgelegte Stoffmengenanteil von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird jeweils dem im Senkenbodenkörper ermittelten Anteil des Oxids gegenübergestellt.

Bis auf das strukturechemisch interessante Experiment 1 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) liegt der in der Senke gefundene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil stets etwas niedriger als der im Ausgangsbodenkörper vorgegebene. Für die erhaltenen Mischphasen der Form  $(\text{Ga}, \text{In}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  ist im Falle inhomogener Zusammensetzungen (Experimente 1 b bis 3 b) stets der *höchste* gefundene Chromgehalt dargestellt. Auch dieser liegt stets unter den Werten für die Quellenzusammensetzung. Die am Ende des Abschnittes diskutierte rechnerische Erfassung des Transportprozesses kann diesen Sachverhalt deuten.

---

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.3	4.3	4.3	(Fe <sub>1.04</sub> Ga <sub>0.74</sub> In <sub>0.22</sub> )O <sub>3</sub>	3.10	(Fe <sub>0.69</sub> Ga <sub>0.68</sub> In <sub>0.63</sub> )O <sub>3</sub>	1.89
2 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.3	4.3	2.2	(Fe <sub>0.28</sub> Ga <sub>1.04</sub> In <sub>0.68</sub> )O <sub>3</sub>	2.55	(Fe <sub>0.39</sub> Ga <sub>0.84</sub> In <sub>0.77</sub> )O <sub>3</sub>	1.89
3 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.4	3.6	1.8	(Fe <sub>0.31</sub> Ga <sub>1.04</sub> In <sub>0.65</sub> )O <sub>3</sub>	2.21	(Fe <sub>0.34</sub> Ga <sub>1.03</sub> In <sub>0.63</sub> )O <sub>3</sub>	1.89
4 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.4	3.6	0.9	(Fe <sub>0.17</sub> Ga <sub>1.14</sub> In <sub>0.69</sub> )O <sub>3</sub>	4.24	(Fe <sub>0.18</sub> Ga <sub>1.13</sub> In <sub>0.69</sub> )O <sub>3</sub>	1.89
1 b (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.3	4.3	4.3	(Cr <sub>0.18</sub> Ga <sub>1.09</sub> In <sub>0.73</sub> )O <sub>3</sub> (Cr <sub>0.31</sub> Ga <sub>1.21</sub> In <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub> (Cr, Ga) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49	(Ga <sub>1.04</sub> In <sub>0.96</sub> )O <sub>3</sub> (< 1 at % Cr) ↓ (Cr <sub>0.68</sub> Ga <sub>0.69</sub> In <sub>0.63</sub> )O <sub>3</sub>	1.87
2 b (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.3	4.3	2.2	(Cr <sub>0.09</sub> Ga <sub>1.08</sub> In <sub>0.83</sub> )O <sub>3</sub> (Cr <sub>0.24</sub> Ga <sub>1.17</sub> In <sub>0.59</sub> )O <sub>3</sub> (Cr, Ga) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	(Ga <sub>1.04</sub> In <sub>0.96</sub> )O <sub>3</sub> (< 1 at % Cr) ↓ (Cr <sub>0.42</sub> Ga <sub>0.82</sub> In <sub>0.76</sub> )O <sub>3</sub>	1.87
3 b (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.4	3.6	1.8	(Cr <sub>0.12</sub> Ga <sub>1.08</sub> In <sub>0.80</sub> )O <sub>3</sub> (Cr <sub>0.18</sub> Ga <sub>1.15</sub> In <sub>0.67</sub> )O <sub>3</sub>	0.71	(Ga <sub>1.24</sub> In <sub>0.76</sub> )O <sub>3</sub> (< 1 at % Cr) ↓ (Cr <sub>0.34</sub> Ga <sub>1.03</sub> In <sub>0.63</sub> )O <sub>3</sub>	1.87
4 b (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.4	3.6	0.9	(Cr <sub>0.13</sub> Ga <sub>1.11</sub> In <sub>0.76</sub> )O <sub>3</sub>	1.95	(Ga <sub>1.24</sub> In <sub>0.76</sub> )O <sub>3</sub> (< 1 at % Cr) ↓ (Cr <sub>0.18</sub> Ga <sub>1.12</sub> In <sub>0.70</sub> )O <sub>3</sub>	1.87

**Tabelle 52** *Transportexperimente in Systemen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr): Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C*

Nr.	Gitterkonstanten (Senke)				$V_{\text{Zelle, Senke}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )	Gitterkonstanten (Quelle)				$V_{\text{Zelle, Quelle}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )
	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)		a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	1277.2(1)	317.52(17)	596.4(3)	102.67(13)	236.0(3)	<b>332.3(2)</b>	<b>1210.9(6)</b>		<b>115.80(8)</b>	
						(vgl. $(\text{Ga}_{0.66}\text{In}_{0.66}\text{Fe}_{0.66})\text{O}_3$ )				
2	1279.9(9)	317.80(14)	599.6(2)	102.67(6)	236.76(19)	<b>332.0(2)</b>	<b>1211.8(6)</b>	<b>115.71(9)</b>		
						1279.3(2)	320.0(4)	597.4(2)	101.69(19)	239.5(5)
3	1275.8(1)	317.23(18)	595.3(3)	102.74(9)	235.0(3)	1271.8(13)	316.8(4)	595.0(12)	103.13(16)	233.5(5)
4	1276.4(7)	317.5(2)	594.7(3)	102.69(6)	235.12(17)	1277.4(8)	317.3(2)	596.6(2)	102.69(4)	235.87(16)
1 b	Reflexverbreiterung					498.21(3)		1352.90(8)		290.82(2)
	<i>498(1)</i>		<i>1335(2)</i>		<i>286.7(9)</i>					
2 b	Reflexverbreiterung					1285(2)	319.5(6)	597.6(8)	102.56(11)	239.4(5)
3 b	<i>498(1)</i>		<i>1347(4)</i>		<i>289(1)</i>	1010.59(7)				1032.11(13)
	1279.6(10)	318.0(3)	596.9(3)	102.47(8)	237.1(2)					
4 b	1279.9(8)	318.20(11)	595.3(3)	102.46(5)	236.72(15)	Reflexverbreiterung				

**Tabelle 53** *Röntgenographische Daten in Systemen des Typs  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ); kursiv gesetzte Werte: Gitterkonstantenbestimmungen an Einkristallen*

### 7.4.2 Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer - Spektren der Phasen  $\text{Ga}_{1.04}\text{In}_{0.65}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.22}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_3$  wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Quelle wurde  $^{57}\text{Co}$  in einer Rhodium-Matrix verwendet. Die Spektren können jeweils mit zwei Dubletts angepaßt werden. Die Mössbauer-Parameter sind im folgenden zusammengefaßt und werden den Werten für  $\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$  aus Abschnitt 5.8.3 gegenübergestellt.

Phase	Linie	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$I/I_0 / \%$
$\text{Ga}_{1.04}\text{In}_{0.65}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_3$	1	1.15	0.08	0.33	32
	2	0.49	0.27	0.32	68
$\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.22}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_3$	1	1.13	0.12	0.39	36
	2	0.53	0.26	0.35	64
$\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$	1	0.84	0.12	0.45	(10)

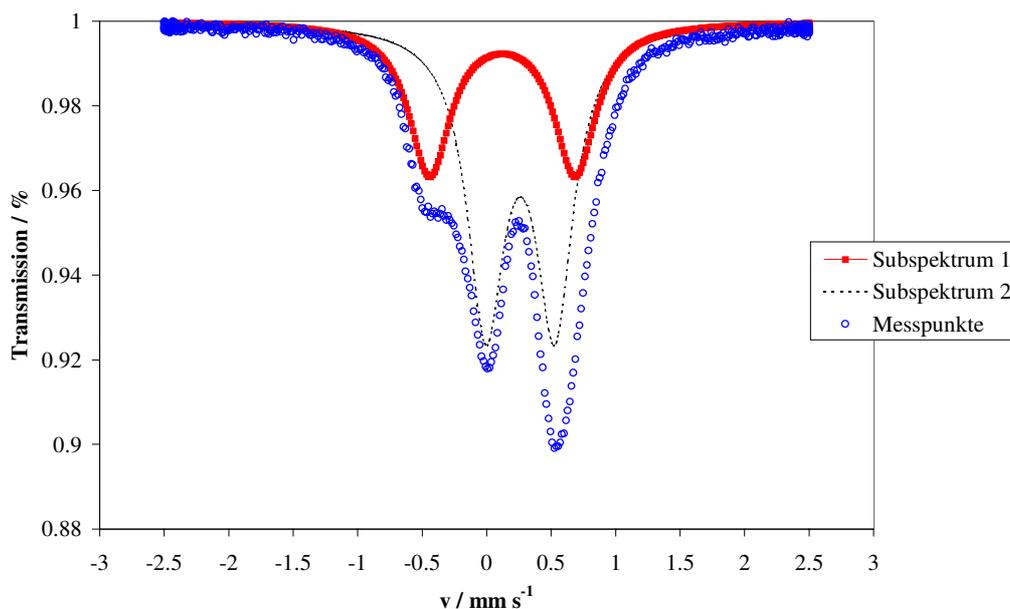
**Tabelle 54** Mössbauer-Parameter für  $\text{Ga}_{1.04}\text{In}_{0.65}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.22}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_3$

Die Zuordnung der Subspektren kann anhand der Literaturwerte für die Isomerieverschiebungen von  $\text{Fe}^{3+}$  in tetraedrischer und oktaedrischer Koordination eindeutig erfolgen:[94]

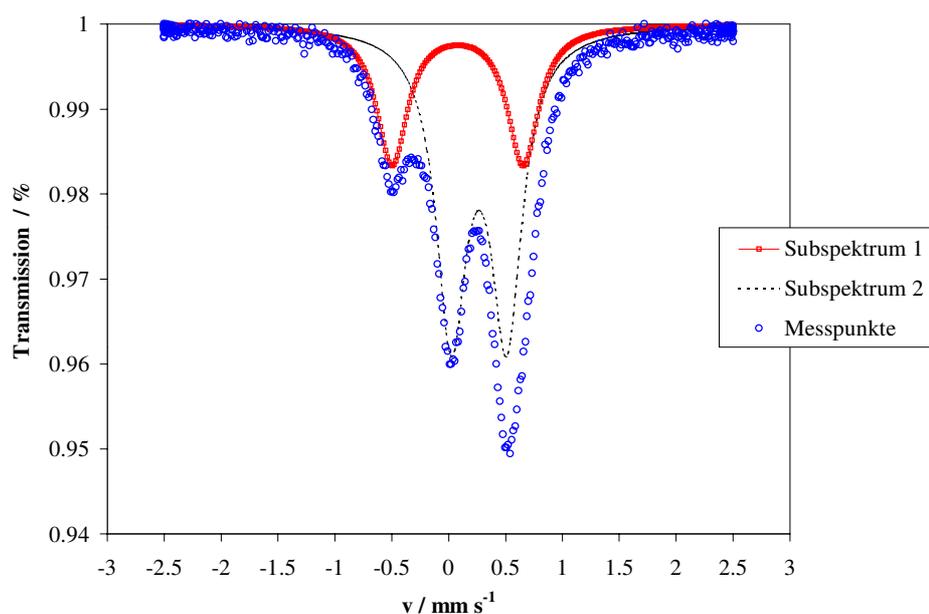
- Die Subspektren 1 (Tabelle 54) zeigen  $\text{Fe}^{3+}$  in tetraedrischer Koordination an, die Subspektren 2 werden durch  $\text{Fe}^{3+}$  in oktaedrischer Koordination verursacht.

Alle drei angeführten Phasen liegen in der  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Struktur mit verzerrter oktaedrischer und tetraedrischer Koordination der Galliumatome vor. Im Falle des Einbaus von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in diese Struktur tritt nun eine starke zusätzliche Aufweitung des Gitters ein, wie bereits einleitend erwähnt. Erfolgt nun eine Substitution von  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$  durch  $\text{Fe}^{3+}$ , so besetzen in den untersuchten Phasen jeweils zwei Drittel der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verzerrt koordinierte Oktaederplätze, das restliche Drittel nimmt Tetraederlücken mit ebenfalls verzerrter Koordinationsumgebung ein. Die teilweise nicht optimale Anpassung der erhaltenen Spektren (Abweichung von der Lorentz-Form) kann auf diese strukturellen Unregelmäßigkeiten zurückgeführt werden. Eine Verbreiterung der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen beider Phasen bestätigt diese Aussage. Ein Vergleich der Isomerieverschiebungen für  $\text{Fe}^{3+}$  in tetraedrischer

Koordinationsumgebung in  $\text{Ga}_{1.04}\text{In}_{0.65}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.22}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_3$  mit der bereits untersuchten Phase des Typs  $\beta\text{-(Ga, Fe)}_2\text{O}_3$  bestätigt, daß das beobachtete Subspektrum dieser Phase  $\text{Fe}^{3+}$  in tetraedrischer Koordination zugeordnet werden muß. Ein gegebenenfalls auftretendes zusätzliches Dublett des eventuell vorliegenden oktaedrisch koordinierten Eisens könnte vom entsprechenden Signal der Hauptkomponente  $\text{ZnGa}_{1.76}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_4$  überlagert sein (vgl. Abbildung 40, Abschnitt 5.8.3).



**Abbildung 61** Mössbauer-Spektrum der Phase  $\text{Ga}_{1.04}\text{In}_{0.65}\text{Fe}_{0.31}\text{O}_3$



**Abbildung 62** Mössbauer-Spektrum der Phase  $\text{Ga}_{0.74}\text{In}_{0.22}\text{Fe}_{1.04}\text{O}_3$

### 7.4.3 Diskussion

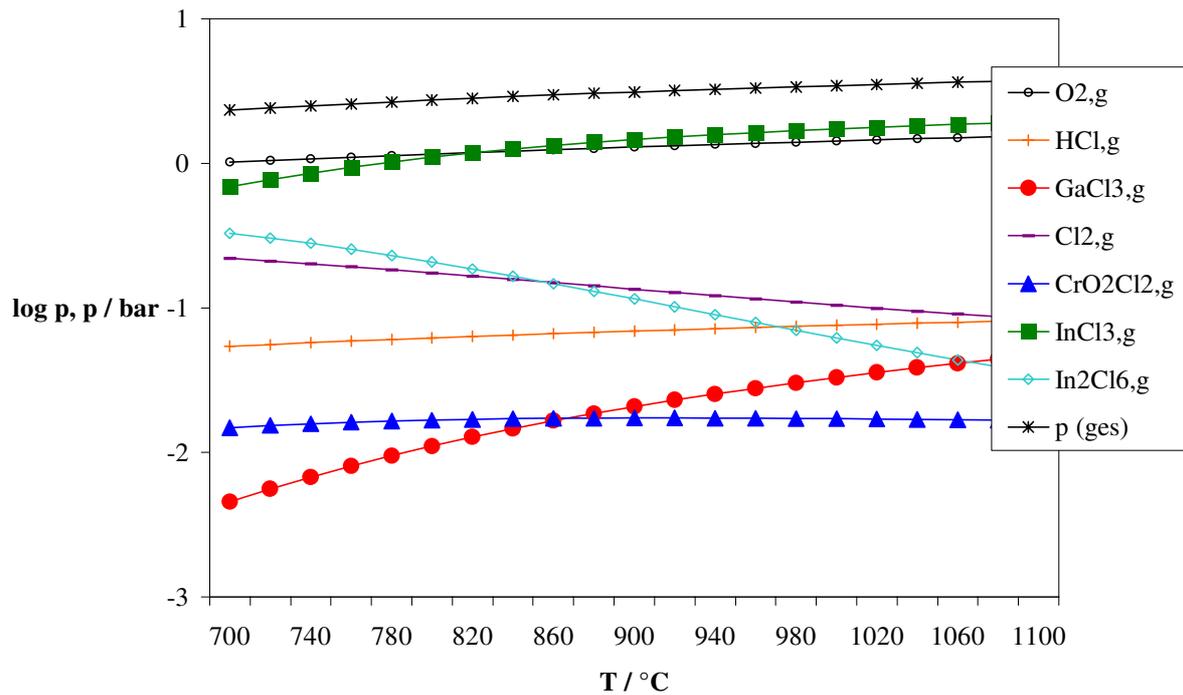
Das unterschiedliche Verhalten der  $\beta$ -(Ga, In)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischoxide unter dem Einfluß von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann mit Hilfe von Rechnungen unter Verwendung des Programms CVTrans gedeutet werden. Die Ergebnisse sind Tabelle 52 zu entnehmen. Als feste Phasen wurden ausschließlich Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf der Quellen- und Senkenseite vorgegeben, so daß die angegebenen berechneten Mischphasen rückwirkend aus den Verhältnissen der transportierten Oxide formuliert wurden.

Für die eisenhaltigen Mischphasen stimmen die Ga/In/Fe-Verhältnisse in (Ga, In, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Durchlaufen des letzten theoretischen Transportabschnittes recht gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Betrachtet man hingegen die Rechnungen für (Ga, In, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so liegen die in der Senke gefundenen schwankenden Chromgehalte zwischen den recht niedrigen zu Beginn des Transportgeschehens errechneten und den am Ende des Transportprozesses vorliegenden hohen theoretischen Chromanteilen (in der Tabelle ist diese Zunahme des Chromgehaltes durch Pfeile symbolisiert). Der experimentelle Transportprozeß erreichte augenscheinlich also noch nicht die Endstufe. Lediglich Experiment 4 a, dessen Senkenbodenkörper *homogen* zusammengesetzt ist, verhält sich ähnlich wie die Mischphasen der Form (Ga, In, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

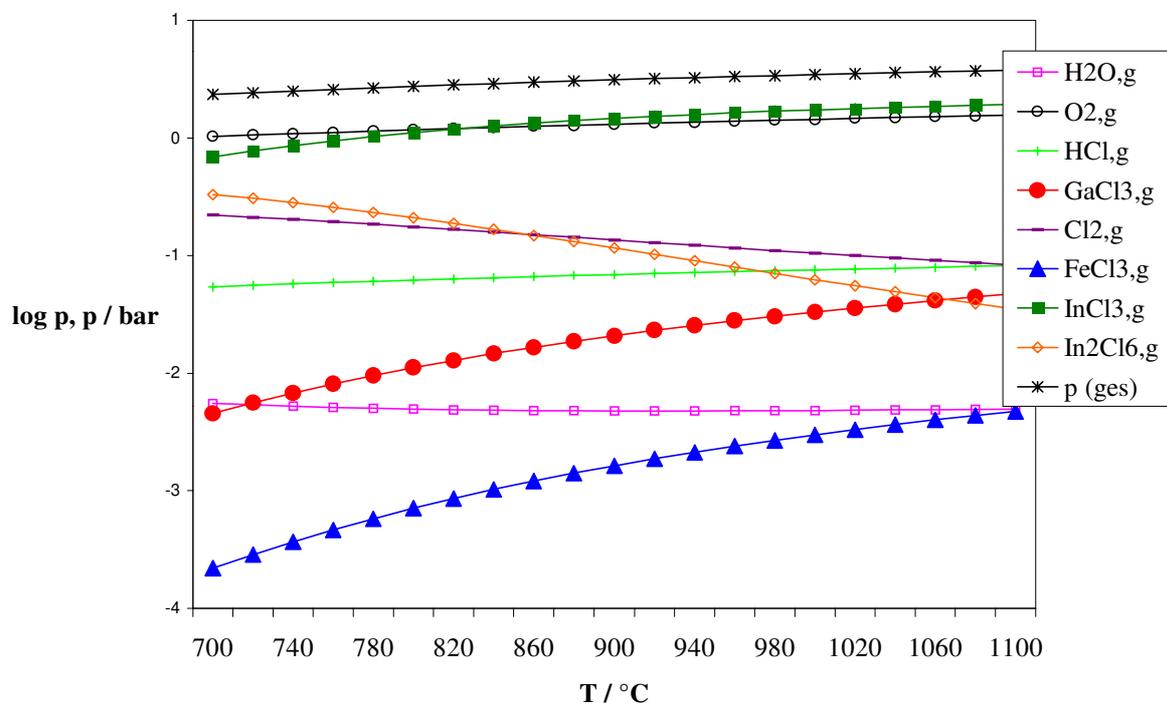
Die berechneten zusammengefaßten Transportraten sind in der Größenordnung richtig. Lediglich die Experimente 1 b und 2 b liegen infolge des ungünstigen Transportverhaltens deutlich unter den theoretischen Werten.

Ein Vergleich der Gasphasenzusammensetzungen über eisen- bzw. chromhaltigen Senkenbodenkörpern untermauert die Beobachtung, daß Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schlechter für den Transport von Mischphasen der Form (Ga, In, M)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geeignet ist. Die vergleichende Betrachtung der transportwirksamen Gasphasenspezies InCl<sub>3,g</sub>, GaCl<sub>3,g</sub> und FeCl<sub>3,g</sub> bzw. CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2,g</sub> läßt erkennen, daß einzig die Partialdruckkurve für CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2,g</sub> im interessanten Temperaturintervall von 1000 → 900 °C nahezu parallel zur x-Achse verläuft. Dies erklärt, daß der Transport von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Gegenwart von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zögerlich verläuft.

Abschließend sind die Gasphasenzusammensetzungen für die Experimente 2 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 4 b (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) repräsentativ graphisch dargestellt.



**Abbildung 63** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $Ga_2O_3/In_2O_3/Cr_2O_3$  (Transportmittel  $Cl_2$ )



**Abbildung 64** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $Ga_2O_3/In_2O_3/Fe_2O_3$  (Transportmittel  $Cl_2$ )

## 7.5 Systeme der Form $Ga_2O_3/In_2O_3/MO$ ( $M = Co, Ni$ )

Abschließend wurde der Einfluß zweiwertiger 3d-Metalloxide auf das Transportverhalten im System  $\beta-Ga_2O_3/In_2O_3$  untersucht. In Analogie zu den Arbeiten an substituierten Zink-Gallium-Spinellen wurden NiO und CoO als zusätzliche zweiwertige Komponenten gewählt. Die Löslichkeit dieser Oxide in  $\beta-(Ga, In)_2O_3$  sowie die mögliche Abscheidung von Mischspinellen der Form  $M(Ga, In)_2O_4$  ist hier von besonderem Interesse.

### 7.5.1 Experimentelle Ergebnisse

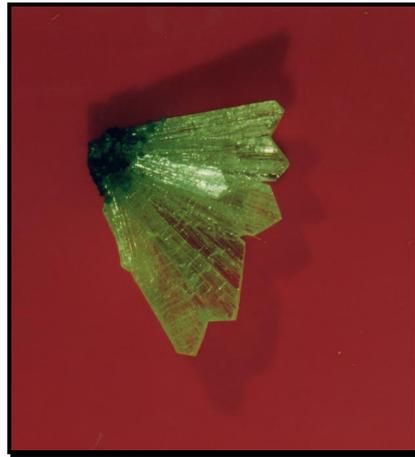
Die Transportexperimente wurden mit  $Cl_2$  als Transportmittel im Temperaturgradienten 1000  $\rightarrow$  900 °C durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden die  $Ga_2O_3$ - und  $In_2O_3$ -Gehalte der Quellenbodenkörper aus den Experimenten im System  $Ga_2O_3/In_2O_3/M_2O_3$  ( $M = Fe, Cr$ ) übernommen (Abschnitt 7.4). Um eine Abhängigkeit der möglichen Senkenbodenkörper auf  $\beta-Ga_2O_3$ - bzw. Spinellbasis vom MO-Anteil im Quellenbodenkörper zu überprüfen, wurden die zugesetzten Mengen von NiO und CoO entsprechend niedrig bzw. hoch gewählt. Alle Angaben zur Zusammensetzung basieren auf Mikrosondeanalysen. Ferner wurden Quellen- und Senkenbodenkörper anhand von Pulverdiffraktogrammen charakterisiert. Alle erhaltenen Daten sind in den Tabellen am Ende dieses Abschnitts angegeben.

Die Versuchsreihen mit NiO und CoO zeigen sehr ähnliche Trends:

- Die Löslichkeit von NiO und CoO in  $\beta-(Ga, In)_2O_3$  ist gering ( $< 1$  at %), dennoch sind die erhaltenen Phasen farbig (schwach gelbgrün (NiO) bzw. rosa (CoO)). Die beobachtete Löslichkeit von  $In_2O_3$  in  $\beta-Ga_2O_3$  liegt dabei im Bereich der im System  $\beta-Ga_2O_3/In_2O_3$  für 900 °C ermittelten Löslichkeitsgrenze von 46 mol %  $In_2O_3$ .

- Als begleitende Phase tritt neben  $\beta-(Ga, In)_2O_3(MO)$  stets ein galliumreicher Spinell der Form  $MGa_{1,9}In_{0,1}O_4$  auf, der im Falle von Experiment 6 sogar ausschließlich erhalten wird.

In den Experimenten 2 bis 4 ist anhand einiger Kristalle zu erkennen, daß sich die Spinellphase zuerst bildet, wie die folgende Abbildung eines  $Ni(Ga, In)_2O_4$ -Mischspinelles mit aufgewachsener monokliner Phase zeigt. Die Spinellphase ist klar anhand des kubischen Kristallhabitus und der tiefgrünen Farbe von der nadeligen, hellgelben  $\beta-(Ga, In)_2O_3(NiO)$ -Mischphase zu unterscheiden.



**Abbildung 65**  $NiGa_{1.88}In_{0.12}O_4$  (grüne Phase an der Spitze des Kristalls) und gelbgefärbtes  $Ga_{1.07}In_{0.93}O_3(NiO)$

- Die analogen Experimente 1 (NiO) und 5 (CoO) hingegen zeigen, daß die Löslichkeit von CoO bzw. NiO in  $In_2O_3(Ga_2O_3)$  ebenfalls im Bereich unter 1 at % liegt. Die Löslichkeit von  $\beta$ - $Ga_2O_3$  in  $In_2O_3$  bewegt sich innerhalb des für 900 °C ermittelten Bereichs. Auffällig ist in Experiment 1 der höhere Galliumgehalt der zusätzlich abgeschiedenen Spinellphase.

Das abweichende Transportverhalten von Experiment 5 manifestiert sich schließlich auch im Auftreten einer Phase mit rhomboedrischer Symmetrie im Quellenbodenkörper, deren Gitterkonstanten nahezu mit denen für  $CoGaInO_4$  (rhomboedrisch,  $a = 330.91(2)$  pm,  $c = 2585.9(4)$  pm) identisch sind.[152] Diese Verbindung wurde von *Kimizuka* und *Takayama* bei der Untersuchung des Phasendiagramms des Systems  $CoO/Ga_2O_3/In_2O_3$  bei 1300 °C nachgewiesen und liegt in der  $YbFe_2O_4$ -Struktur vor. Bei 1100 °C unterliegt diese Phase dem Zerfall in  $In_2O_3$ , CoO und eine Spinellphase, die wiederum bei längerem Erhitzen auf 1100 °C eine Zersetzung erleidet. Bei den sonst im Quellenbodenkörper auftretenden Phasen der hier vorgestellten Versuchsreihe handelt es sich meist um  $\beta$ - $(Ga, In)_2O_3$  oder  $M(Ga, In)_2O_4$ . Insofern ist es interessant, daß eine Phase mit  $YbFe_2O_4$ -Struktur in einem ungewöhnlich niedrigen Temperaturbereich erhalten werden konnte. Ähnlich wie im Falle der Bildung von  $In_2Ge_2O_7$  im Quellenbodenkörper der Transportreaktion von  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$  und  $GeO_2$  mit  $Cl_2$  (Abschnitt 7.3.1) liefert die Untersuchung des Quellenbodenkörpers häufig Hinweise auf interessante Festkörperreaktionen.

Unabhängig von der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers ist also in Systemen der Form  $\beta$ - $Ga_2O_3/In_2O_3/MO$  meist eine mehrphasige Abscheidung zu erwarten, die Aufschlüsse über das wechselseitige Löslichkeitsverhalten der beteiligten Oxide gibt.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)			Senke <sub>exp.</sub> (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Senke <sub>theoret.</sub> (Phasen)	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )
	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO				
1	4.3	4.3	8.6	(In <sub>1.92</sub> Ga <sub>0.08</sub> )O <sub>3</sub> (NiO) NiGa <sub>1.33</sub> In <sub>0.67</sub> O <sub>3</sub>	16.32		
(NiO)							
2	4.3	4.3	1.2	(Ga <sub>1.08</sub> In <sub>0.92</sub> )O <sub>3</sub> (NiO) NiGa <sub>1.87</sub> In <sub>0.13</sub> O <sub>4</sub>	3.77	GaInO <sub>3</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70 0.10 1.01
(NiO)							
3	5.4	3.6	3.6	NiGa <sub>1.88</sub> In <sub>0.12</sub> O <sub>4</sub> (Ga <sub>1.07</sub> In <sub>0.93</sub> )O <sub>3</sub> (NiO)	3.99	GaInO <sub>3</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70 0.10 1.01
(NiO)							
4	5.4	3.6	1.0	(Ga <sub>1.16</sub> In <sub>0.84</sub> )O <sub>3</sub> (NiO) NiGa <sub>1.92</sub> In <sub>0.08</sub> O <sub>4</sub>	1.94	GaInO <sub>3</sub> NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47 0.10 0.87
(NiO)							
5	4.3	4.3	8.6	In <sub>1.94</sub> Ga <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub> (CoO)	1.93		
(CoO)							
6	4.3	4.3	1.2	CoGa <sub>1.93</sub> In <sub>0.07</sub> O <sub>4</sub>	0.49	GaInO <sub>3</sub> CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77 0.42 0.96
(CoO)							
7	5.4	3.6	3.6	CoGa <sub>1.93</sub> In <sub>0.07</sub> O <sub>4</sub> (Ga <sub>1.08</sub> In <sub>0.92</sub> )O <sub>3</sub> (CoO)	0.58	GaInO <sub>3</sub> CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77 0.42 0.96
(CoO)							
8	5.4	3.6	1.0	CoGa <sub>1.93</sub> In <sub>0.07</sub> O <sub>4</sub> (Ga <sub>1.10</sub> In <sub>0.90</sub> )O <sub>3</sub> (CoO)	2.12	GaInO <sub>3</sub> CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40 0.46 0.86
(CoO)							

**Tabelle 55** *Transportexperimente in Systemen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO (M = Co, Ni); Transportmittel Cl<sub>2</sub>; Temperaturgradient 1000 → 900 °C*

Nr.	Gitterkonstanten (Senke)				$V_{\text{Zelle, Senke}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )	Gitterkonstanten (Quelle)				$V_{\text{Zelle, Quelle}}$ ( $10^{-6} \text{ pm}^3$ )
	a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)		a (pm)	b (pm)	c (pm)	$\beta$ (°)	
1	1010.2(6)				1031.0(10)	1008.13(13)				1024.6(2)
2	1286.89(18)	320.04(4)	598.47(11)	102.254(15)	240.86(4)	1286.1(7)	319.44(18)	599.6(3)	102.14(7)	240.81(18)
	828.41(13)				568.50(16)					
3	828.55(3)				568.80(4)	828.95(19)				569.6(2)
	1286.7(3)	319.91(8)	598.24(19)	102.26(2)	240.64(8)	1282.4(11)	319.5(3)	599.1(6)	102.45(14)	239.7(3)
4	1280.1(6)	318.37(9)	596.61(16)	102.50(3)	237.39(11)	1283.0(4)	318.61(11)	598.26(16)	102.32(3)	238.93(10)
	827.39(5)				566.40(6)					
5	1010.11(4)				1030.63(7)	<b>330.92(7)</b>		<b>2585.4(6)</b>		<b>245.19(7)</b>
						<b>(vgl. CoGaInO<sub>4</sub>)</b>				
6	834.92(4)				582.02(5)	1287.3(3)	320.27(15)	598.3(2)	102.30(2)	241.01(9)
7	835.05(5)				582.29(6)	835.09(3)				582.36(4)
	1287.4(2)	320.10(5)	598.39(12)	102.224(16)	241.00(5)	1283.5(6)	319.3(3)	598.1(5)	102.54(6)	239.3(2)
8	834.04(5)				580.18(6)	1284.4(2)	319.46(6)	598.00(17)	102.36(2)	239.68(7)
	1283.7(7)	319.54(10)	598.10(19)	102.33(4)	239.67(15)					

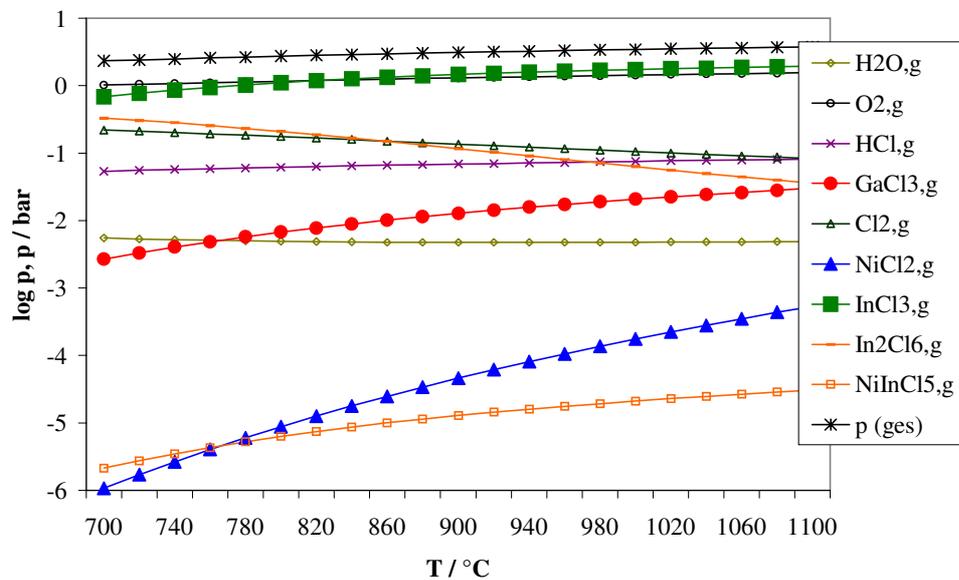
**Tabelle 56** Röntgenographische Daten zu den Transportexperimenten in Systemen des Typs  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ )

### 7.5.2 Diskussion

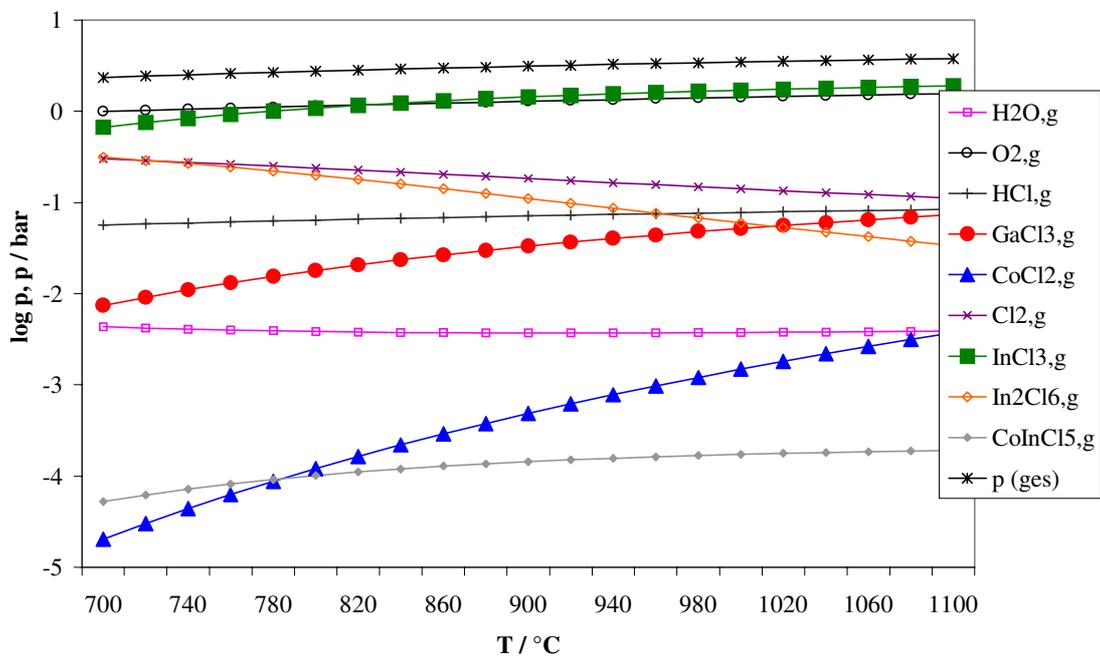
Um die Phasenverhältnisse im Zuge des Transportgeschehens nachzuvollziehen, wurden Rechnungen mit dem Programm CVTrans durchgeführt. Die im Senkenbodenkörper gefundenen Phasen wurden ansatzweise modelliert: Da die Löslichkeit von CoO und NiO in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jeweils unter 1 at % liegt, wurde stellvertretend eine Phase der Form GaInO<sub>3</sub> vorgegeben. Für indiumhaltige Spinelle des Typs MIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sind nur wenige thermodynamische Daten verfügbar, so daß aufgrund des ohnehin geringen Indiumanteils in den experimentell gefundenen Spinellen der allgemeinen Zusammensetzung MGa<sub>1,9</sub>In<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> diese durch die reinen Galliumspinelle in der Rechnung ersetzt wurden. Die Modellrechnungen für die Experimente 2 bis 4 (NiO) und 6 bis 8 (CoO) zeigen zwei deutliche Trends:

- Die Größenordnung der berechneten Transportraten stimmt mit den ermittelten Werten recht gut überein.
- Die mehrphasige Abscheidung auf der Senkenseite wird zutreffend durch die theoretischen Verhältnisse wiedergegeben. Stets wird in Übereinstimmung mit der Mehrzahl der Experimente der Transport von GaInO<sub>3</sub> neben MGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnet. Zusätzlich wird der Transport geringerer Anteile von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die Rechnungen vorausgesagt; hier manifestiert sich der vereinfachende Charakter der Modellrechnung.

Ergänzend sind im folgenden die Zusammensetzungen der Gasphase über dem Quellenbodenkörper für die Experimente 3 und 8 wiedergegeben. Die Variation des 3d-Metalloxids verändert, wie zu erwarten ist, die relativen Verläufe der Partialdruckkurven nur wenig. Als transportwirksame Gasphasenspezies fungieren hauptsächlich InCl<sub>3,g</sub>, GaCl<sub>3,g</sub> und NiCl<sub>2,g</sub> bzw. CoCl<sub>2,g</sub>. Anhand der Steigungsverhältnisse ist ein gemeinsamer Transport der drei Oxide zu erwarten.



**Abbildung 66** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $Ga_2O_3/In_2O_3/NiO$  (Transportmittel  $Cl_2$ )



**Abbildung 67** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $Ga_2O_3/In_2O_3/CoO$  (Transportmittel  $Cl_2$ )

## 8 Das System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

Als Weiterführung der in Abschnitt 7.4 begonnenen Experimente wurde das System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  einer detaillierten Untersuchung unterzogen, um seine Eignung als mögliches weiteres Modellsystem für komplexe Transportreaktionen zu überprüfen. Zwei Ausgangspunkte gaben hierzu Anlaß:

- Bei  $\text{SnO}_2$ -haltigem  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) handelt es sich um eine oxidische Mischphase von großer materialwissenschaftlicher Bedeutung. Dennoch existieren z. T. widersprüchliche Angaben über die Phasenabfolge im System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ .
- Die transportierten Mischkristalle im System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  dienen als Ausgangsmaterial zur Untersuchung der Sauerstoffionenleitfähigkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ .

### 8.1 Theoretische Grundlagen

*Technische Aspekte:*

In-Sn-O - Verbindungen, vornehmlich  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit geringen Anteilen von  $\text{SnO}_2$  (ITO), weisen vielfältige technische Einsatzgebiete auf, die in erster Linie auf ihrer Fähigkeit zur Bildung transparenter, elektrisch leitender Schichten beruhen. Die einzelnen Anwendungen sind vielfältig: Sie reichen von transparenten, wärmereflektierenden Filmen [153], [154] über Schutzschichten in der Laser- [155] und Raumfahrttechnologie [156] bis hin zu Gassensoren [155] und Solarzellen. [157], [158]

Das Grundprinzip dieser Verwendbarkeit beruht auf der Tatsache, daß es sich bei  $\text{In}_2\text{O}_3$  um einen Halbleiter vom n-Typ mit einem geringen spezifischen Widerstand ( $10^{-2}$  bis  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) und einer breiten Bandlücke (3.7 bis 4.4 eV) handelt, die eine hohe Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums zur Folge hat.[155] Eine gute Leitfähigkeit läßt sich nun auf zweierlei Arten generieren. Durch Tempern in einer leicht reduzierenden Atmosphäre kann ein Sauerstoffunterschub erzeugt werden – dieser Prozeß ist allerdings durch Erhitzen in Luft- oder Sauerstoffatmosphäre leicht wieder umkehrbar. Beständiger gegenüber Wärme- und atmosphärischen Einflüssen ist eine chemische Dotierung, die im vorliegenden Falle durch die Substitution von  $\text{In}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen stattfindet, die die Bildung eines Donorniveaus in der Bandlücke nach sich ziehen.[159]

Die Herstellungsverfahren für kommerziell verwertbare ITO-Schichten sind flexibel. Es bieten sich CVD-Verfahren [155], Spray-Techniken [160] und Sputtermethoden [161] an. Die optimalen  $\text{SnO}_2$ -Gehalte sind dabei vom gewählten Syntheseprozess abhängig.

*Struktur- und transportchemische Aspekte:*

$\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  kristallisieren in zwei sehr unterschiedlichen Strukturen. Während  $\text{SnO}_2$  die Rutilstruktur aufweist, repräsentiert  $\text{In}_2\text{O}_3$  die  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Struktur vom Typ C, eine Variante der Fluorit-Struktur, in der ein Viertel der Anionen wegfällt, so daß die Koordinationszahl des Kations von 8 auf 6 reduziert wird. Das Phasendiagramm wird demgemäß von *Krabbes* [162] und *Frank* [163] dahingehend beschrieben, daß eine gegenseitige Löslichkeit der Oxide im Bereich unter 10 mol % vorliegt und zwischen den Randphasen eine Mischungslücke auftritt. In deutlichem Gegensatz zu diesen Aussagen stehen die Untersuchungen von *Varfolomeev et al.* [177], denen zufolge beim Tempern einer equimolaren Mischung von  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  bei 600 bis 700 °C eine Phase der Form  $\text{In}_2\text{SnO}_5$  mit ungeklärter Struktur auftritt, die ab 1000 °C wieder eine Zersetzung in die Ausgangsstoffe erfährt. *Bates et al.* [174] erhielten bei 1550 °C eine rhomboedrische Phase der Zusammensetzung  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ , die strukturell  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$  sehr ähnelt. Schließlich existiert bei 0.5 GPa und Temperaturen oberhalb 1200 °C noch eine Verbindung der Form  $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_{7-x}$ . [164]

Zum chemischen Transport von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht. [165], [166], [167], [168], [169] Auf die von *Krabbes* [162] durchgeführten Untersuchungen im System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

## **8.2 Experimentelle Resultate**

Für die angeführten Experimente wurde das Transportmittel  $\text{Cl}_2$  sowie ein Temperaturgefälle von 1050 → 900 °C gewählt. Die  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Anteile im Quellenbodenkörper wurden engschrittig gesteigert, um eventuell auftretende zusätzliche Phasen zuverlässig erfassen zu können. Das Experiment 12 wurde im Temperaturgefälle von 1100 → 700 °C durchgeführt, um die ggf. bei 700 °C stabile Phase  $\text{In}_2\text{SnO}_5$  abscheiden zu können.

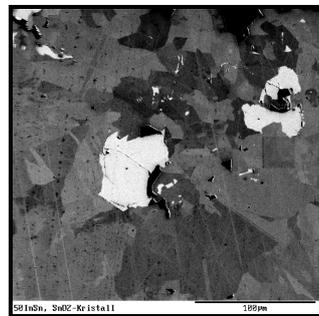
Die erhaltenen Kristalle wurden stichprobenartig mittels Mikrosondeanalysen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die erhaltenen wechselseitigen Löslichkeiten der Oxide werden in der folgenden Tabelle mit den Literaturwerten verglichen:

mol % $\text{SnO}_2$ in $\text{In}_2\text{O}_3$	mol % $\text{In}_2\text{O}_3$ in $\text{SnO}_2$	Lit.
8.9	0.6	diese Arbeit
8.2	2.4	[162]
7	3	[163]

**Tabelle 57** Experimentell ermittelte und literaturbekannte Löslichkeiten im System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

Anhand der Resultate der Transportexperimente (Tabelle 58) können die folgenden Aussagen getroffen werden:

- Der Transport *beider* Randphasen ist mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel möglich. Dieses Ergebnis weicht deutlich von dem durch *Krabbes* [162] berichteten Transportverhalten ab. Der Transport sowohl von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  als auch von  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$  ist nach den Aussagen von *Krabbes* nur mit  $\text{I}_2$ /Schwefel, hingegen nicht mit  $\text{Cl}_2$  als Transportmittel möglich.
- Die Löslichkeit von  $\text{SnO}_2$  in  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist im Einklang mit den publizierten Werten; die ermittelte Löslichkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{SnO}_2$  ist hingegen deutlich geringer.
- Die Gitterkonstanten der abgeschiedenen Mischphasen weichen nur wenig von denen der reinen Phasen ab ( $\text{In}_2\text{O}_3$  [170]:  $a = 1011.8$  pm,  $\text{SnO}_2$  [171]:  $a = 473.82(4)$  pm,  $c = 318.71(1)$  pm).
- Es ergeben sich *keine Hinweise* auf das Vorliegen einer Phase der Form  $\text{In}_2\text{SnO}_5$  oder anderer Verbindungen. Insbesondere in Experiment 12 wurde nur der Transport der beiden Randphasen  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$  und  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  beobachtet. Aus den Mikrosondeanalysen können noch zusätzliche Informationen gewonnen werden. Die Untersuchung der  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ -Randphase aus Experiment 6 zeigt im Elektronenrückstreubild kleine Einschlüsse von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ :



**Abbildung 68** Elektronenrückstreubild der  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ -Phase aus Experiment 6 mit Einschlüssen von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  (helle Bereiche)

Die Transportreihenfolge verläuft also derart, daß  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  vor  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$  abgeschieden wird.

Nr.	Quelle ( $\times 10^{-3}$ mol)		Senke (Phasen)	TR <sub>exp.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	TR <sub>theoret.</sub> (mg h <sup>-1</sup> )	Gitterk. (Senke)		V <sub>Zelle, Senke</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )	Gitterk. (Quelle)		V <sub>Zelle, Quelle</sub> (10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> )
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>				a (pm)	c (pm)		a (pm)	c (pm)	
1	--	13.27	k. Transport	--	SnO <sub>2</sub> : 12.25	--	--	--	473.589(17)	318.29(4)	71.39(7)
2	1.22	11.02	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SnO<sub>2</sub>)</b> SnO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2.08	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1011.61(7) 473.93(9)	318.49(5)	1035.25(12) 71.54(3)	473.42(17)	318.46(17)	71.514(4)
3	2.27	9.09	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SnO<sub>2</sub>)</b> SnO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.20	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.27(8) 473.91(4)	318.60(2)	1037.25(14) 71.555(13)	473.75(1)	318.67(11)	71.522(3)
4	2.59	5.18	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> )	7.64	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1010.7(3)		1032.5(4)	473.47(8)	318.48(9)	71.40(2)
5	3.97	5.96	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> )	6.42	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.74(6)		1038.71(10)	473.61(2)	318.57(16)	71.460(8)
6	3.50	3.50	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SnO<sub>2</sub>)</b> SnO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	7.91	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.2(2) 473.95(15)	318.4(2)	1037.0(3) 71.565(3)	473.45(3)	318.4(2)	71.377(11)
7	5.29	3.53	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> )	7.20	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.17(7)		1036.95(12)	1011.42(17) 473.61(14)	318.55(14)	1034.7(3) 71.453(3)
8	5.84	2.50	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> )	2.82	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.00(9)		1036.42(16)	1012.1(2) 473.74(8)	318.67(7)	1036.77(4) 71.52(3)
9	6.34	1.59	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> )	8.05	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.11(11)		1036.77(19)	1010.82(3) 473.30(10)	318.21(7)	1032.81(6) 71.28(4)
10	6.79	0.76	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> )	4.90	1. <b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>: 1.9/0.1</b> 2. SnO <sub>2</sub> : 0.1	1012.19(10)		1037.03(17)	1012.19(1) 473.0(7)	317.7(4)	1037.00(2) 71.08(13)
11	7.20	--	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.87	1011.92(2)		1036.18(4)	1012.06(3)		1036.63(6)
12	4.70	4.70	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SnO <sub>2</sub> ) SnO <sub>2</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9.61	Sonderexp. („In <sub>2</sub> SnO <sub>5</sub> “)	1012.48(3) 473.99(3)	318.71(3)	1037.89(6) 71.605(8)	473.511(18)	318.51(10)	71.414(4)

**Tabelle 58** Transportexperimente im System In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgefälle 1050 → 900 °C)

### 8.3 Diskussion

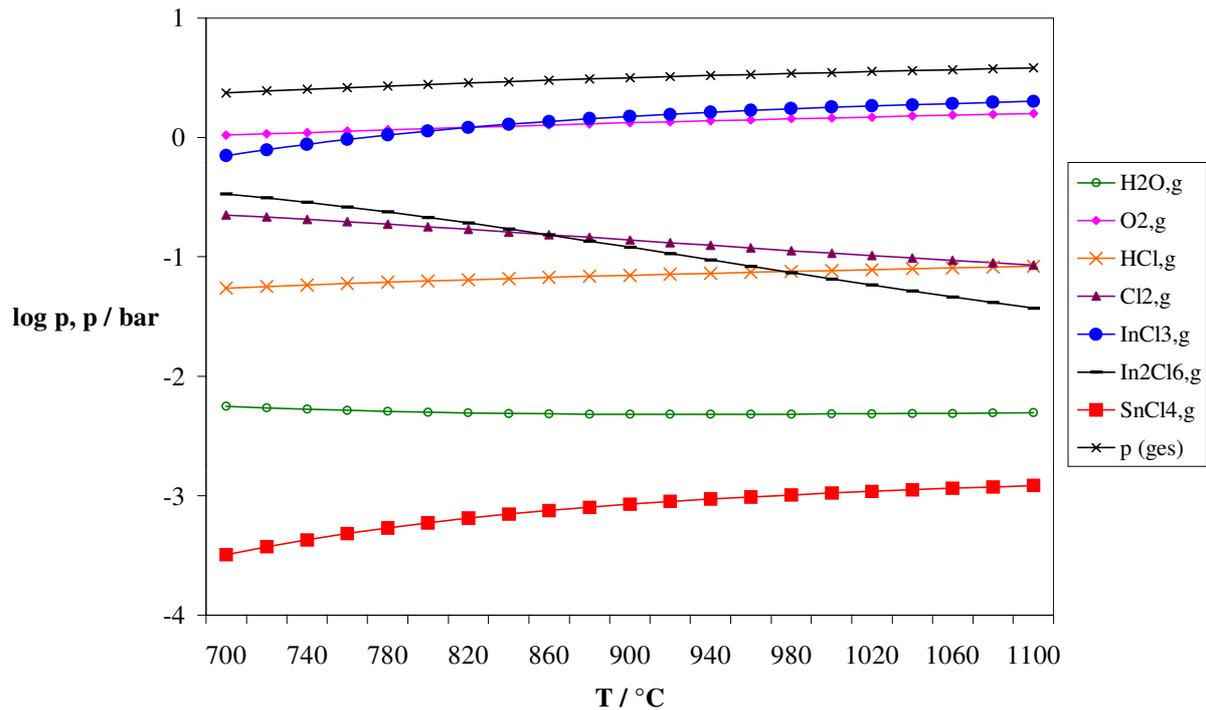
Das beobachtete Transportverhalten wird mit Hilfe von Modellrechnungen unter Verwendung des Programms CVTrans verständlich.

Als Startparameter wurden hier nur die reinen Oxide vorgegeben; von der Modellierung der Randphasenlöslichkeiten wurde abgesehen. Die Ergebnisse der Rechnungen sind Tabelle 58 zu entnehmen und zeigen, daß auch diese unkomplizierte Betrachtung des Transportgeschehens plausibel ist. Stets wird  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  zuerst abgeschieden, dann folgt  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ . Die berechneten **Transportraten** stimmen größenordnungsmäßig mit den experimentell ermittelten überein, da die zinnreiche Phase experimentell stets in geringeren Mengen anfällt.

Insbesondere die **Transportreihenfolge** wird durch die Mikrosondeanalysen bestätigt. Die Experimente, in denen der Transport von  $\text{SnO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$  nicht beobachtet werden konnte, hätten eine längere Laufzeit benötigt. (Eine deutliche Überschreitung der durchschnittlichen Transportzeit von 7 Tagen hätte jedoch bei der Quellentemperatur von 1050 °C eine unverhältnismäßig starke thermische Belastung der verwendeten Zweizonenöfen nach sich gezogen.)

Lediglich die zu hohe theoretisch ermittelte Transportrate für  $\text{SnO}_2$  fällt aus dem Rahmen. Das experimentelle Verhalten stimmt jedoch mit den Beobachtungen von *Peshev* und *Toshev* [169] überein, die im Temperaturintervall 1070 → 960 °C keine nennenswerten Transportraten von  $\text{SnO}_2$  mit  $\text{Cl}_2$  beobachten konnten.

Im folgenden ist repräsentativ für Experiment Nr. 6 die temperaturabhängige Zusammensetzung der Gasphase wiedergegeben. Als transportwirksame Spezies fungieren in erster Linie  $\text{InCl}_{3,g}$  bzw.  $\text{SnCl}_{4,g}$ . Die Steigungen der entsprechenden Partialdruckkurven weisen im Temperaturintervall von 1050 → 900 °C ein negatives Vorzeichen auf, so daß ein simultaner Transport zu erwarten ist. Allerdings liegt der Partialdruck von  $\text{SnCl}_{4,g}$  um einige Größenordnungen unter dem von  $\text{InCl}_{3,g}$  so daß die Abscheidung von  $\text{SnO}_2$  – wie auch beobachtet – in geringerem Maße eintreten sollte.



**Abbildung 69** Gasphasenzusammensetzung über dem System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (Transportmittel Chlor, 1050  $\rightarrow$  900 °C)

## 8.4 Messung der Sauerstoffionenleitfähigkeit im System $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

### 8.4.1 Theoretische Grundlagen

Der Ionentransport in kristallinen Feststoffen wird allgemein durch Sprünge der enthaltenen Ionen zwischen benachbarten Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen ermöglicht. Man unterscheidet hierbei zwischen gemischten Leitern, die sowohl Ionen- als auch Elektronenleitfähigkeit aufweisen, und Ionenleitern im engeren Sinne, deren Elektronenleitfähigkeit vernachlässigbar ist. Ionenleiter mit spezifischen Ionenleitfähigkeiten oberhalb  $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  werden als Festelektrolyte bezeichnet, da sie zahlreiche elektrochemische Anwendungsmöglichkeiten aufweisen (z. B. Na- $\beta$ ,  $\beta'$ -Alumina, AgI [172]).

Zwei Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit eine schnelle Ionenleitung möglich ist:

Es müssen besetzte wie unbesetzte Gitterplätze vergleichbarer Energie vorhanden sein und die Schwellenenergie für den Sprung eines Ions auf einen Nachbarplatz muß gering genug sein.

Das Verständnis der Elektronen- und Ionenleitung setzt Einblicke in die Defektchemie der zugrundeliegenden Verbindungen voraus. In kristallinen Systemen sind dabei zwei Arten von Punktdefekten entscheidend:

1. Es erfolgt eine effektive Wanderung von Leerstellen im O-Untergitter, indem benachbarte Ionen den Platz der Leerstelle einnehmen.
2. Einige Teilchen verlassen ihren regulären Gitterplatz und nehmen einen Zwischengitterplatz ein, so daß eine Bewegung der Teilchen zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen erfolgt.

Der zuletzt erwähnte Ionentransport über Leerstellen dominiert gewöhnlich in dicht gepackten Strukturen. Dies gilt besonders für die Wanderung großer Ionen wie  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{F}^-$ . Die Entstehung der notwendigen Leerstellen kann durch veränderliche Stöchiometrien im Gleichgewicht mit einer Gasphase ermöglicht werden – oder aber durch die Substitution durch heterovalente Anionen oder Kationen. Diese erzeugen entweder Leerstellen im Kationen- oder Anionenteilgitter oder zusätzliche Ionen auf Zwischengitterplätzen. Insofern ist die Untersuchung der Sauerstoffionenleitfähigkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  interessant, da eine deutlich nachweisbare heterovalente Substitution vorliegt. Die elektronische Leitfähigkeit dieses Mischoxids ist recht hoch [173], und es wird – wie eingangs erwähnt – vielfach in Form dünner Schichten verwendet.[174], [175] Die genauen Werte der spezifischen elektronischen Leitfähigkeit variieren mit der Präparationsmethode und bewegen sich für dünne Schichten von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  im Bereich bis maximal  $10^5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . [174] Sie sind stark von der gewählten Präparationsmethode, der exakten Stöchiometrie und der Schichtdicke abhängig. Untersuchungen der elektronischen Leitfähigkeit an kompakten Proben, die durch Mischfällung und anschließendes Tempern bei 1530 – 1550 °C dargestellt wurden, werden von *Bates et al.* berichtet. Die Maximalwerte der spezifischen elektronischen Leitfähigkeit dieser Proben liegen im Bereich von  $1.6 \text{ bis } 2.7 \cdot 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Ein ähnliches Verhalten zeigt  $\text{ZrO}_2$ -haltiges  $\text{In}_2\text{O}_3$ . [176]

#### 8.4.2 Messung der Sauerstoffionenleitfähigkeit

Die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens erfolgt über stationäre Strom-Spannungsmessungen. In der gewählten Meßanordnung wird die gepreßte und gesinterte Probe mit einem Spitzenkontakt in Berührung gebracht; die Zuleitungen bestehen aus Platin. Bei dem Spitzenkontakt handelt es sich um den reinen Sauerstoffionenleiter YSZ (yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid), so daß der Ladungstransport zwischen Spitze und

Probe und durch die Probe nur über Oxidionen erfolgen kann. Der Bereich relevanter Stromdichte ist relativ klein, da in der Nähe des Spitzenkontaktes ein radialer Transport von Oxidionen erfolgt. Daher tritt die Einstellung eines stationären Konzentrationsgradienten recht schnell ein.

Unter den Voraussetzungen, daß aufgrund der guten Sauerstoffionenleitfähigkeit von YSZ ein  $\text{O}^{2-}$ -Gradient im YSZ zwischen Platin-YSZ-Kontakt und Mikrokontakt vernachlässigt werden kann und daß die chemischen Potentiale des Sauerstoffes am Pt/O/YSZ- und am Probe/Pt'-Kontakt gleich und unabhängig von der vorgegebenen Spannung sind, gilt:

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{m.c.}}}{p_{\text{O}_2}''}$$

### Gleichung 9

$p_{\text{O}_2}^{\text{m.c.}}$  = effektiv wirksamer Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche YSZ-Probe

$p_{\text{O}_2}''$  = const. (im Experiment gleich 0.209 bar für Luft)

Somit kann über die Spannung im stationären Zustand der effektiv wirksame Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche YSZ-Probe eingestellt werden. Eine gegebenenfalls auftretende Überlagerung der Meßwerte durch Elektrodenreaktionen kann durch die erneute Messung bei gasdichter Einkapselung des Mikrokontaktes erkannt werden. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen war dies jedoch nicht möglich, da die  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ -Proben mit der benutzten Glaspaste (*Fa. Heraeus*, Typ IP 041) reagierte. Insofern kann bei Unkenntnis der genauen elektronischen Leitfähigkeit der untersuchten Proben nur von einer „effektiven Leitfähigkeit“ gesprochen werden, da eine Elektrodenreaktion an der Dreiphasengrenzfläche nicht ausgeschlossen werden kann. Für die effektive Leitfähigkeit gilt folgende Gleichung ( $\sigma_{\text{exch.}}$  ist auf den Gasaustausch an der 3-Phasen-Grenzfläche zurückzuführen):

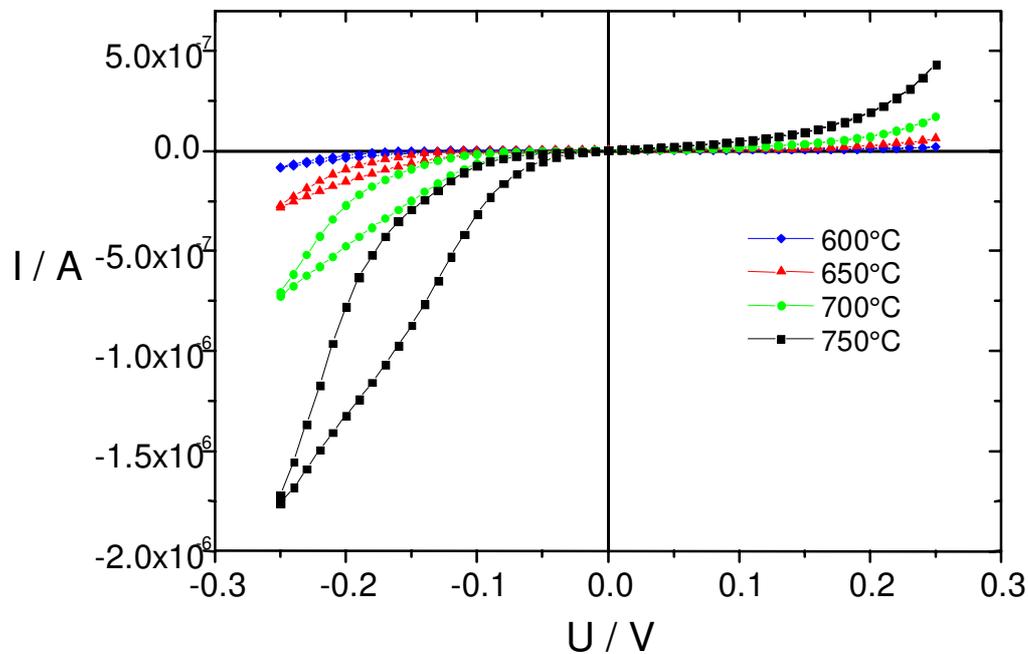
$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{exch.}}$$

### Gleichung 10

#### 8.4.3 Ergebnisse der Strom-Spannungs-Messungen

Die stationären Strom-Spannungs-Messungen wurden in einem Spannungsintervall zwischen – 250 mV und + 250 mV und im Temperaturbereich zwischen 550 °C und 750 °C durchgeführt. In Abbildung 70 ist der Verlauf der I/U-Kennlinien für verschiedene

Temperaturen dargestellt (aus Maßstabsgründen wurde die Kennlinie für 550 °C nicht dargestellt).



**Abbildung 70** *I/U-Kennlinien von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar für verschiedene Temperaturen*

Im reduzierenden Spannungsbereich ist eine Hysterese zu erkennen, die auf eine reversible Zersetzung des Mischoxids hinweist. Die Stabilität von  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  scheint im oxidierenden Bereich größer zu sein. Die Hysterese könnte möglicherweise ein Hinweis auf die bereits erwähnte postulierte Bildung von  $\text{In}_2\text{SnO}_5$  [177] sein; diese konnte jedoch im Rahmen der in Abschnitt 8.2 beschriebenen Transportexperimente nicht beobachtet werden. Bates [174] et al. berichten über Hystereseerscheinungen bei der Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Mischphasen verschiedener Zusammensetzung und führen dies auf einen Hochtemperatur-Phasenübergang der rhomboedrischen Phase  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  zurück.  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  ist jedoch erst durch Tempern der Oxide bei 1500 °C (vgl. Abschnitt 8.1) zugänglich und ist in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung.

#### 8.4.4 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Der Kontaktradius der Spitze ist klein gegenüber den Probendimensionen. Daher hängt die gemessene Impedanz nur vom Radius der Spitze ab. Der Zusammenhang zwischen Radius und Leitfähigkeit kann durch das Modell der halbumendlichen Geometrie mit einer halbkugelförmigen Mikroelektrode und einer unendlich weit entfernten Gegenelektrode beschrieben werden. Eine genauere Herleitung liefert die stationäre U/I-Kurve. [178]

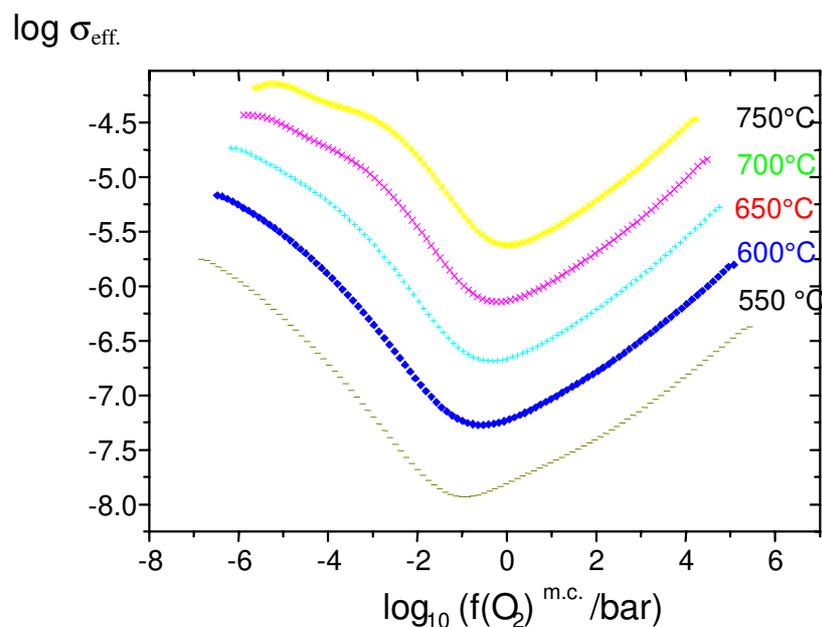
$$\left( \frac{dI}{dU} \right) = 2\pi a \sigma_{\text{O}^{2-}} (p_{\text{O}_2}^{\text{m.c.}})$$

#### Gleichung 11

$\sigma_{\text{O}^{2-}}$  = ionische Leitfähigkeit als Funktion des Partialdruckes am Mikrokontakt

a = Radius der Kontaktfläche

Die Steigung der U/I-Kurve in Abhängigkeit von der Spannung U gibt also die partialdruckabhängige Sauerstoffionenleitfähigkeit wieder. In der folgenden Abbildung ist der Logarithmus der Sauerstoffionenleitfähigkeit für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufgetragen. Da die Messung mit ungekapseltem Mikrokontakt erfolgte, ist es zutreffender, auch hier von der effektiven Leitfähigkeit auszugehen.



**Abbildung 71**

*Logarithmus der effektiven Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks am Mikrokontakt für  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  im Temperaturbereich von 550 °C bis 750 °C*

Aufgrund der beobachteten Hystereseerscheinungen in den I/U-Kurven sind für eine Deutung der Leitfähigkeitswerte nur die Bereiche um die jeweiligen Minima der Kurven relevant, da dort die zugrundeliegenden Strom-Spannungs-Kurven ein nahezu lineares Verhalten zeigen. Insgesamt liegen die Sauerstoffionenleitfähigkeitswerte bei zu geringen Werten, um  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  für eine Anwendung in Brennstoffzellen oder Sensoren geeignet erscheinen zu lassen. Die elektronische Leitfähigkeit der untersuchten Probe ist vermutlich um Größenordnungen höher.

---

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Fragestellung, inwiefern die Methode des chemischen Transportes auf Vierstoffsysteme des Typs (M/M'/M''/O) und komplexere Systeme ausgedehnt und begleitend theoretisch erfaßt werden kann. Die Bearbeitung erfolgte dabei anhand von Modellsystemen: Spinelle und Mischoxide auf der Basis des  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden um weitere oxidische Komponenten erweitert und der gemeinsame Transport untersucht. Vier Fragestellungen waren dabei bestimmend, die anhand einer Zusammenschau der Ergebnisse beantwortet werden können:

### 1. *Phasenverhältnisse auf der Senkenseite und Homogenität der erhaltenen Phasen*

In der Mehrzahl der untersuchten Systeme erwiesen sich die Zusammensetzungen der abgeschiedenen Phasen als homogen. Insbesondere bei substituierten Spinellen gilt: Je unkomplizierter (hohe Transportraten, geringe Reaktion mit der Ampullenwand) der Transport verläuft, desto homogener ist auch die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte. Die Phasenreinheit auf der Senkenseite ist nicht in allen Fällen gewährleistet. Im günstigsten Falle erlaubt bei mehrphasigen Abscheidungen die Farbe der transportierten Kristalle eine sofortige Unterscheidung der vorliegenden Phasen (Beispiel: Rote Spinellphase und grüne  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Mischphase im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); schlimmstenfalls sind die abgeschiedenen Phasen miteinander verwachsen (Beispiel: System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit HCl als Transportmittel). Vor der ausführlichen Bearbeitung eines neuen Systems zu präparativen Zwecken genügen aber meist wenige orientierende Experimente, um Klarheit über die zu erwartenden Phasen zu erhalten.

### 2. *Der chemische Transport als Mittel zur gezielten Syntheseplanung ?*

In vielen Fällen konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der erhaltenen Mischphasen und den zugrundeliegenden Stoffmengenverhältnissen der Komponenten im Senkenbodenkörper gefunden werden. Somit können durch den chemischen Transport auch komplexe oxidische Mischphasen in den jeweils gewünschten Zusammensetzungen und Kristallgrößen (einkristallin oder in Form größerer Kristalle für physikochemische Untersuchungen) geplant dargestellt werden.

### 3. Rechnerische Modellierung der durchgeführten Transportexperimente

Mit zunehmender Zahl der Ausgangskomponenten und vielfacher Unkenntnis der zugrundeliegenden Phasendiagramme wird die rechnerische Erfassung der Transportbeobachtungen schwieriger. Die traditionellen Rechnungen mit der  $K_p$ -Methode stoßen dabei an ihre Grenzen, da sie keine Informationen über die im Senkenbodenkörper stabilen kondensierten Phasen liefern. Daher wurde Modellrechnungen mit Hilfe des Programms CVTrans der Vorzug gegeben. Diese können sowohl in komplexer Weise unter Einbeziehung verschiedener möglicher Festphasen als auch elementar und vereinfachend durchgeführt werden – in fast allen Fällen werden die zu erwartenden Trends im Transportgeschehen richtig wiedergegeben.

### 4. Eigenschaften und Charakterisierung der erhaltenen Produkte

Durch chemischen Transport erzeugte oxidische Mischphasen erweisen sich als besonders geeignet für die optische Spektroskopie und erlauben eine genaue Betrachtung verschiedener Koordinationsumgebungen von Übergangsmetallionen in einem Wirtsgitter. Auch andere Charakterisierungsmethoden (magnetische Messungen, Mössbauerspektroskopie) liefern aufgrund der Kristallqualität der erhaltenen Produkte gute Ergebnisse. Es kann ein breites physikochemisches Methodenspektrum gezielt mit geeigneten oxidischen Verbindungen für die verschiedensten Zwecke bedient werden.

Die **genauen Ergebnisse** sind im folgenden zusammengefaßt:

(1)

Untersuchungen an Spinellferriten und -chromiten zeigen, daß prinzipiell die gezielte Darstellung von Mischspinellen durch den chemischen Transport möglich ist. Geeignete Systeme sind z. B.  $\text{CoO/Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CoO/Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ . In untergeordnetem Maße ist die Bildung von Mischoxiden des Typs  $(\text{M}, \text{M}')_2\text{O}_3$  als zweite Phase zu beobachten.

Die Komplexität der Systeme ist erweiterungsfähig, wie der Transport von Mischspinellen der Form  $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  im System  $\text{NiO/CoO/Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  belegt.

(2)

Der chemische Transport im System  $\text{ZnO/Ga}_2\text{O}_3$  zeigt ein Verhalten, das klar anhand des bekannten Phasendiagramms gedeutet werden kann:  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  erweist sich als geeignete Matrix zum Transport von Vierstoffsystemen. Zusätzlich wurde eine erneute Bestimmung der

---

Kristallstruktur von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. Für die Charakterisierung des Einflusses zwei- und dreiwertiger 3d-Übergangsmetalloxide auf den Transportprozeß sind NiO/CoO bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besonders zweckmäßig.

(3)

Der gezielte Transport von Mischspinellen der Form (Zn, M)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni) ist mit verschiedenen Transportmitteln möglich und kann rechnerisch verstanden werden. Die Kationenverteilung kann durch optische Spektroskopie ermittelt werden; das magnetische Verhalten der Phasen korreliert mit dem Gehalt an paramagnetischen Übergangsmetallionen.

(4)

Die Substitution von Ga<sup>3+</sup> in ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch Fe<sup>3+</sup> bzw. Cr<sup>3+</sup> ist deutlichen Einflüssen des Transportmittels unterworfen. Optimale Ergebnisse hinsichtlich der Abscheidung von Mischphasen der Form Zn(M, Ga)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> werden im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Cl<sub>2</sub> als Transportmittel erhalten. Mössbauer- und optische Spektroskopie ergeben ein einheitliches Bild der vorliegenden Koordinationsverhältnisse.

Die chromhaltigen Mischphasen zeichnen sich durch ihre auffällige Farbigekeit aus. Anhand der optischen Spektroskopie an rotem, chromhaltigem Zink-Gallium-Spinell können Parallelen zur Farbe des Rubins gezogen werden.

(5)

In Systemen der Form ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ln<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ist der Transport seltenerdotierter Zink-Gallium-Spinelle nicht möglich. Statt dessen tritt für Ln = Gd, Dy, Ho der Transport von Seltenerd-Gallium-Granaten des Typs Ln<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ein. Die Einkristallstrukturen von Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> und Ho<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> wurden neu bestimmt.

(6)

Als Beispiel für ein gemischtvalentes Spinellsystem wurde der chemische Transport im System Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> untersucht. Es konnten Mischspinelle der allgemeinen Zusammensetzung Co(Co, Ga)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erhalten werden, deren röntgenographische Charakterisierung eine durchgängige Mischspinellreihe anzeigt.

---

(7)

Das System  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  wurde als weiteres ternäres Modellsystem für Transportexperimente gewählt. Anhand des Transportverhaltens wurde die Löslichkeit von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  für zwei Abscheidungstemperaturen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß die diskrete Phase „ $\text{GaInO}_3$ “ nicht existiert.

(8)

Durch chemischen Transport von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HCl}$  konnte  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in einer Nebenreaktion erhalten werden. Die Kristallstruktur von  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Thortveitit-Typ) wurde erstmals am Einkristall bestimmt.

(9)

Systeme der Form  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) wurden im Hinblick auf ihr Anwendungspotential transportchemisch untersucht. Im Falle des  $\text{SnO}_2$  konnten geringe Anteile von  $\text{Sn}^{4+}$  in die  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$ -Matrix eingebaut werden.

(10)

Um den Einfluß eines dritten Oxids mit Korundstruktur auf den Transport von Mischoxiden der Form  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$  zu untersuchen, wurden Transportexperimente in den Systemen  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) durchgeführt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist besser geeignet als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; es werden Mischphasen der Form  $\beta\text{-(Ga, In, Fe)}_2\text{O}_3$  kontrolliert abgeschieden. Die Verteilung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in der  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$ -Matrix wurde mössbauerspektroskopisch bestimmt.

(11)

Transportexperimente in Systemen des Typs  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) liefern sowohl galliumreiche Mischspinelle der Form  $\text{M(Ga, In)}_2\text{O}_4$  als auch monokline Phasen des Typs  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3(\text{MO})$ . Die Löslichkeit von  $\text{MO}$  im  $\beta\text{-(Ga, In)}_2\text{O}_3$  – Wirtsgitter ist dabei sehr gering.

(12)

Als Basissystem für materialwissenschaftlich orientierte Substitutionsexperimente wurde das Transportverhalten im System  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  durch detaillierte Transportexperimente bearbeitet und mit Hilfe des bekannten Phasendiagramms gedeutet. Es ergaben sich keine Hinweise auf das Vorliegen einer in der Literatur postulierten Phase der Form  $\text{In}_2\text{SnO}_5$ . Die

---

Sauerstoffionenleitfähigkeit der erhaltenen Mischoxide vom Typ  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$  wurde untersucht.

Die Ergebnisse lassen in ihrer Gesamtheit erkennen, daß der chemische Transport ein geeignetes Mittel zur Darstellung komplexer oxidischer Systeme ist. Gleichzeitig liefern Transportexperimente zuverlässige Informationen über die Phasenverhältnisse bei der Abscheidungstemperatur. Die Koexistenz zweier Phasen ist schnell erkennbar, und ihre wechselseitige Löslichkeit kann auf unkomplizierte Weise bestimmt werden. Diese Methode konnte effizient eingesetzt werden, um einen Überblick über eine Reihe repräsentativer Systeme zu erhalten. Für eine detailliertere Bearbeitung von Teilaspekten der diskutierten Themenkreise ergeben sich einige Ansatzpunkte:

- Derzeit sind XAFS-Messungen an Mischspinellen der Form  $(\text{Zn}, \text{M})\text{Ga}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) und  $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{M}')_2\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) in Arbeit. Ziel dieser Untersuchungen ist eine genaue Charakterisierung der Koordinationsumgebungen der in Zink-Gallium-Spinell eingebauten Übergangsmetallionen.
- Der Transport substituierter Seltenerd-Gallium-Granate ist ein nicht zuletzt materialwissenschaftlich sehr interessantes Arbeitsfeld. Als weitere Perspektive wäre die Ausarbeitung von Transportmethoden für substituierte Seltenerd-Gallium-Perovskite, insbesondere  $\text{LnGaO}_3$ , zu nennen.
- Die Charakterisierung substituierter Mischoxide auf  $\beta$ - $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$  - Basis könnte um strukturelle Studien an Einkristallen erweitert werden.

Schließlich regen die gewonnenen Erkenntnisse eine Übertragung der Methode auf viele weitere oxidische Substanzklassen mit interessanten Eigenschaften an. Auch Mischphasen in anderen Systemen (Sulfide, Selenide, Arsenide, Silicide...) könnten anhand der erläuterten Prinzipien bearbeitet werden.

---

## 10 Anhang

### 10.1 Verwendete Chemikalien

Ar	Linde	99.99 %
Cl <sub>2</sub>	Gerling, Holz & Co.	99.8 %
CeO <sub>2</sub>	Johnson Matthey	99.99 %
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	E. Merck AG	chem. rein
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Koch-Light	99.999 %
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ChemPur	99.9 %
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chemie	99.99 %
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	E. Merck AG	chem. rein
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MaTecK	99.99 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BASF	96 %
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ChemPur	99.99 %
HgCl <sub>2</sub>	E. Merck AG	99 %
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strem Chemicals	99.9 %
I <sub>2</sub>	E. Merck AG	chem. rein
MnCO <sub>3</sub>	Riedel-de Haen AG	chem. rein
N <sub>2</sub>	Linde	99.99 %
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strem Chemicals	99.9 %
NH <sub>4</sub> Cl (Pulver)	E. Merck AG	99.8 %
NH <sub>4</sub> Cl (Stücke)	Ventron	chem. rein
NiCO <sub>3</sub> · 2 Ni(OH) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haen AG	chem. rein
„Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> “	Strem Chemicals	99.9 %
S <sub>8</sub>	E. Merck AG	99.5 %
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Strem Chemicals	99.9 %
„Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> “	Strem Chemicals	99.9 %
ZnO	Riedel-de Haen AG	99.5 %

## 10.2 Analytische Methoden

Mikrosonde	<p>Typ Camebax Microbeam, Fa. Cameca, WDX-System, bestückt mit vier Kristallspektrometern; Software: XMAS-Oberfläche, PAP-Matrixkorrektur [179]</p> <p>(counting time: 10 s, beam current: 18 nA, Beschleunigungsspannung: 15 kV, fokussierter Strahl)</p> <p>Messungen an angeschliffenen und polierten Kristallen</p>
REM	Philips PSEM 500
EDX	<p>ZAF – 4 / FLS</p> <p>Software: Leica Link Systems AN 10/53 CSI</p>
Pulverdiffraktometrie	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Stoe Stadi P, PSD, Cu-K<math>\alpha</math>-Strahlung, Software: WinX<sup>pow</sup> (Stoe)</li> <li>2. Stoe Stadi P, Co-K<math>\alpha</math>-Strahlung, theta-theta-Modus, Fe-K<math>\beta</math>-Filter</li> <li>3. Stoe Stadi P, Debye-Scherrer-Geometrie, Mo-K<math>\alpha_1</math>-Strahlung, Ge(111)-Monochromator</li> <li>4. Image Plate-Guinier-Kamera, Fa. Huber, Co-K<math>\alpha</math>-Strahlung</li> </ol>
Einkristalldiffraktometer	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Stoe IPDS, Mo-K<math>\alpha</math>-Strahlung, Graphit-Monochromator, Flächendetektor; Software: IPDS-Software-Paket (Fa. Stoe)</li> <li>2. Stoe AED 2, Vierkreisdiffraktometer; Software: DIF4, REDU4 (Fa. Stoe)</li> </ol>
SQUID-Magnetometer	MPMS 7, Fa. Quantum Design, magnetische Feldstärken 0.1 – 70 kOe
Mössbauer-Spektroskopie	<p>Fe-Spektrometer, Aufbau in Standard-Transmissionsgeometrie; Quelle: <sup>57</sup>Co in Rh-Matrix, Aktivität ca. 20 mCi; Detektor: Proportionalzählrohr mit Kr/CO<sub>2</sub>-Füllung; pulverförmiger Absorber; Probenhalter: Plexiglas mit Stempel; Elektronik: Fa. Halder Elektronik GmbH, Starnberg</p>

---

**Fortsetzung: Analytische Methoden**

---

---

UV-VIS-Spektrometer	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Cary-5 E Spektrometer, Fa. Varian, „Praying Mantis“, diffuse Reflexion, BaSO<sub>4</sub> als Trägermaterial und Weiß-Standard</li><li>2. UV-VIS / NIR-Spektrometer, Lambda 9, Fa. Perkin-Elmer, Messung nach dem Durchstrahlprinzip an Dünnschliffen</li></ol>
Digitalkamera	KAPPA Image Base, DX Module
Messung der Sauerstoffionenleitfähigkeit	Messung der Ströme über zwei Meßanordnungen: <ol style="list-style-type: none"><li>1. Potentiostat (Jaissle 1002 T-NC) und Keithley 230</li><li>2. Knick DC-Calibrator S 252 und Picoammeter (Keithley 480)</li></ol> Software: Testpoint, Fa. Capital Equipment Corp.
Partikelgrößenbestimmung	LS-Partikelgrößenanalysator, Fa. Coulter
Fluoreszenzspektroskopie	Fluoreszenzspektrometer RF 5000, Fa. Shimadzu, Xe- Lampe (150 W)

---

### 10.3 Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies

Substanz	$\Delta_B H^0_{298}$	$S^0_{298}$	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$			Literatur
	[kJ · mol <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cl <sub>2,g</sub>	0	223.1	36.90	0.25	-2.85	[190]
Cl <sub>g</sub>	121.3	165.2	21.80	0	0	[190]
Co <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	-350.6	450.4	127.40	0	0	[180]
CoCl <sub>2,g</sub>	-93.7	298.5	59.60	0	0	[188]
CoCl <sub>3,g</sub>	-163.6	334.2	76.20	0	0	[188]
CoCl <sub>g</sub>	192.9	245.7	37.15	0.45	-1.92	[185]
Co <sub>g</sub>	426.7	179.5	23.00	0	0	[188]
CoFe <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-840.04	816.02	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
CoFeCl <sub>5,g</sub>	-505.55	493.75	157.01	1.51	-6.15	A-[10.6]
CoGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1220.1	659.6	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
CoGaCl <sub>5,g</sub>	-654.1	475.5	154.43	0	0	A-[10.6]
CoIn <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1144.92	688.09	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
CoInCl <sub>5,g</sub>	-619.75	489.7	154.78	0	0	A-[10.6]
CoNiCl <sub>4,g</sub>	-321.6	451.5	127.2	0	0	A-[10.6]
CoZnCl <sub>4,g</sub>	-495.0	434.8	124.80	0	0	A-[10.6]
Cr <sub>g</sub>	397.5	174.3	20.98	-1.99	0.4	[185]
Cr <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	-487.40	473.2	128.6	4.44	-5.54	[180]
CrCl <sub>2,g</sub>	-136.3	308.0	61.12	1.36	-3.43	[185]
CrCl <sub>3,g</sub>	-325.2	317.7	83.35	3.16	-7.4	[185]
CrCl <sub>4,g</sub>	-426.8	364.4	106.43	1.31	-9.5	[185]
CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2,g</sub>	-538.6	329.0	105.31	1.33	-22.1	[184]
CrOCl <sub>2,g</sub>	-360.5	310.9	81.5	0.86	-8.93	[181], [182]
CrZnCl <sub>4,g</sub>	-559.1	467.2	124.60	0	0	A-[10.6]
Fe <sub>g</sub>	415.5	180.5	25.70	0	0	[188]

**Fortsetzung: Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies**

Substanz	$\Delta_B H_{298}^0$	$S_{298}^0$	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$			Literatur
	[kJ · mol <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
FeCl <sub>g</sub>	251.0	257.6	40.39	-0.23	-1.88	[185]
FeCl <sub>2,g</sub>	-141.0	299.3	57.60	0	0	[188]
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	-431.4	464.5	125.90	0	0	[188]
FeCl <sub>3,g</sub>	-253.1	344.2	77.70	0	0	[190]
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	-654.4	536.9	173.70	0	0	[188]
FeGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1243.1	668.1	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
FeGaCl <sub>5,g</sub>	-691.5	482.5	153.68	0	0	A-[10.6]
FeIn <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1174.02	696.69	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
FeInCl <sub>5,g</sub>	-660.15	496.75	154.03	0	0	A-[10.6]
FeZnCl <sub>4,g</sub>	-535.6	441.9	124.05	0	0	A-[10.6]
Ga <sub>g</sub>	270.6	168.9	24.87	-1.38	2.51	[185]
GaCl <sub>g</sub>	-80.8	240.2	37.22	0.66	-1.51	[185]
GaCl <sub>2,g</sub>	-241.2	301.0	57.59	0.44	-4.06	[185]
GaCl <sub>3,g</sub>	-422.9	325.1	82.43	0.44	-6.78	[185]
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	-951.6	500.5	181.46	0.90	-14.90	[185]
Ge <sub>g</sub>	374.5	167.9	29.47	3.66	3.2	[184]
GeCl <sub>g</sub>	73.0	245.9	43.18	-2.23	-4.9	[184]
GeCl <sub>2,g</sub>	-171.0	295.8	57.85	0.22	-3.7	[184]
GeCl <sub>3,g</sub>	-320.8	335.1	82.72	0.28	-5.8	[184]
GeCl <sub>4,g</sub>	-495.8	347.7	106.79	0.83	-9.9	[184]
H <sub>2,g</sub>	0	130.7	27.28	3.26	0.50	[189]
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	-241.8	188.8	30.00	10.71	0.33	[190]
HCl <sub>g</sub>	-92.3	186.9	26.53	4.60	1.09	[190]
In <sub>g</sub>	246.4	173.8	22.69	2.36	-2.4	[184]
In <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	-598.7	449.1	132.45	0	0	[183]
In <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	-888.9	529.0	182.16	0.44	-1.8	[184]
InCl <sub>g</sub>	-75.5	248.3	37.27	0.7	-1.2	[184]
InCl <sub>3,g</sub>	-376.3	341.4	82.63	0.28	-5.4	[184]

**Fortsetzung: Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies**

Substanz	$\Delta_B H_{298}^0$	$S_{298}^0$	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$			Literatur
	[kJ · mol <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
N <sub>2,g</sub>	0	191.6	27.87	4.27	0	[189]
Ni <sub>g</sub>	430.1	182.2	23.40	0	0	[188]
Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	-292.6	454.5	127.00	0	0	[180]
NiCl <sub>2,g</sub>	-73.9	294.2	58.10	0	0	[189]
NiFe <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-905.13	673.59	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
NiFeCl <sub>5,g</sub>	-476.55	495.8	154.77	0	0	A-[10.6]
NiGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1206.5	648.4	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
NiGaCl <sub>5,g</sub>	-622.1	477.5	154.23	0	0	A-[10.6]
NiIn <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1108.4	682.23	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
NiInCl <sub>5,g</sub>	-590.75	491.75	154.58	0	0	A-[10.6]
NiZnCl <sub>4,g</sub>	-464.0	436.8	124.60	0	0	A-[10.6]
O <sub>2,g</sub>	0	205.1	29.96	4.18	-1.67	[190]
O <sub>g</sub>	249.2	161.1	21.90	0	0	[189]
Sn <sub>g</sub>	301.5	168.5	31.59	2.03	-11.3	[184]
SnCl <sub>2,g</sub>	-197.9	305.9	57.99	0.13	-3.0	[184]
SnCl <sub>4,g</sub>	-471.5	365.0	106.63	1.41	-7.7	[184]
Zn <sub>g</sub>	130.4	161.0	20.80	0	0	[188]
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	-639.4	419.3	122.20	0	0	[189]
ZnCl <sub>2,g</sub>	-265.7	276.7	56.90	0	0	[189]
ZnFe <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1001.94	717.22	251.38	8.58	-25.19	A-[10.6]
ZnFeCl <sub>5,g</sub>	-649.9	478.1	152.37	0	0	A-[10.6]
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	-1322.7	668.1	251.38	8.58	-25.19	[132]
ZnGaCl <sub>5,g</sub>	-798.5	484.2	151.83	0	0	[132]

### 10.4 Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen

Substanz	$\Delta_B H^0_{298}$	$S^0_{298}$	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$			Literatur
	[kJ · mol <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]	[J · (mol K) <sup>-1</sup> ]			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Co <sub>s</sub>	0	30.1	19.13	20.47	0	[190]
CoO <sub>s</sub>	-237.7	53.0	48.28	8.54	1.67	[190]
Co <sub>3</sub> O <sub>4,s</sub>	-918.7	109.3	131.65	66.02	-24.8	[184]
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1438.33	126.76	167.65	17.74	-13.97	[185]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1088.68	142.67	173.22	54.39	-32.76	[185]
CoGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1377.8	132.6	167.65	17.74	-13.97	A-[10.5]
Co <sub>0.81</sub> Zn <sub>0.19</sub> O <sub>s</sub>	-259.1	55.3	48.41	7.89	-0.38	[132]
Cr <sub>s</sub>	0	23.6	24.51	2.05	-1.8	[185]
CrO <sub>s</sub>	-350.6	46.9	39.77	20.68	4.19	[186]
CrO <sub>2,s</sub>	-577.78	51.08	94.62	17.17	0	[187]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3,s</sub>	-1140.6	81.2	109.65	15.46	0	[184]
CrGaO <sub>3,s</sub>	-1130.0	88.9	112.88	15.44	-21	diese Arbeit
Fe <sub>s</sub>	0	27.3	37.18	6.17	0	[190]
FeO <sub>s</sub>	-266.0	59.4	48.79	8.37	-2.89	[188]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3,s</sub>	-823.41	87.45	98.28	77.82	-14.85	[185]
FeGaO <sub>3,s</sub>	-956.25	93	112.88	15.44	-21	diese Arbeit
Fe <sub>0.5</sub> Ga <sub>1.5</sub> O <sub>3,s</sub>	-1027.5	90.3	112.5	15.44	-21	diese Arbeit
FeInO <sub>3,s</sub>	-874.6	101.56	98.28	77.82	-14.9	diese Arbeit
Fe <sub>0.11</sub> Zn <sub>0.89</sub> O <sub>s</sub>	-341.2	48.2	48.96	5.45	-8.43	diese Arbeit
Fe <sub>0.88</sub> Zn <sub>0.12</sub> O <sub>s</sub>	-278.5	60.5	48.81	7.98	-3.64	diese Arbeit
Ga <sub>s</sub>	0	40.8	26.2	0	0	[184]
Ga <sub>2</sub> O <sub>3,s</sub>	-1089.1	85.0	112.88	15.44	-21.00	[185]
GeO <sub>2,s</sub>	-557.7	55.2	68.92	9.86	-1.77	[184]
In <sub>s</sub>	0	57.8	10.96	39.85	-3.5	[184]
In <sub>2</sub> O <sub>3,s</sub>	-925.8	104.2	122.69	8.1	-22	[184]
Ni <sub>0.76</sub> Zn <sub>0.24</sub> O <sub>s</sub>	-263.7	43.9	47.31	7.65	-2.19	[132]

**Fortsetzung: Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen**

Substanz	$\Delta_B H^0_{298}$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	$S^0_{298}$ [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$ [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]			Literatur
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Ni <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1440.2	126.9	167.1	17.85	-21.1	diese Arbeit
Ni <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1413.73	132.80	167.15	17.87	-21.1	diese Arbeit
Ni <sub>0.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Fe <sub>1.2</sub> Cr <sub>0.8</sub> O <sub>4,s</sub>	-1197.9	140.66	152.67	77.82	-14.85	diese Arbeit
Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>1.2</sub> Cr <sub>0.8</sub> O <sub>4,s</sub>	-1211.9	138.93	152.67	77.82	-14.85	diese Arbeit
Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.1</sub> Cr <sub>0.9</sub> O <sub>4,s</sub>	-1227.4	136.84	152.67	77.82	-14.85	diese Arbeit
Ni <sub>s</sub>	0	29.9	16.99	29.46	0	[189]
NiO <sub>s</sub>	-239.7	38.0	46.78	8.45	0	[189]
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1392.4	129.7	167.15	17.87	-21.1	[184]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1084.49	125.94	152.67	77.82	-14.85	[185]
NiGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1387.25	130.1	167.15	17.87	-21.1	diese Arbeit
SnO <sub>s</sub>	20.9	232.1	35.23	1.34	-3.5	[184]
SnO <sub>2,s</sub>	-580.8	52.3	66.47	16.64	-16.7	[184]
Zn <sub>0.25</sub> Co <sub>0.75</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1406.65	134.7	167.65	17.74	-13.97	diese Arbeit
Zn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1435.5	133.2	167.65	17.74	-13.97	diese Arbeit
Zn <sub>0.83</sub> Co <sub>0.17</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1475.83	127.75	167.36	14.23	-25.1	diese Arbeit
Zn <sub>0.83</sub> Ni <sub>0.17</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1475.18	127.32	167.36	14.23	-25.1	diese Arbeit
Zn <sub>s</sub>	0	41.7	22.38	10.04	0	[190]
ZnO <sub>s</sub>	-350.5	43.6	48.99	5.10	-9.12	[190]
ZnCr <sub>0.33</sub> Ga <sub>1.67</sub> O <sub>4,s</sub>	-1441.67	131.3	167.36	14.23	-25.1	diese Arbeit
ZnCr <sub>1.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> O <sub>4,s</sub>	-1537.0	122.45	167.36	14.23	-25.1	diese Arbeit
ZnCrGaO <sub>4,s</sub>	-1523.6	125.01	167.36	14.23	-25.1	diese Arbeit
ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1553.9	116.3	167.36	14.23	-25.1	[184]
ZnFe <sub>0.33</sub> Ga <sub>1.67</sub> O <sub>4,s</sub>	-1505.83	124.98	167.36	14.23	-25.1	diese Arbeit
ZnFe <sub>1.5</sub> Ga <sub>0.5</sub> O <sub>4,s</sub>	-1267.5	150.23	189.74	7.32	-48.5	diese Arbeit
ZnFeGaO <sub>4,s</sub>	-1347.0	143.51	189.74	7.32	-48.5	diese Arbeit
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1179.1	153.3	189.74	7.32	-48.5	[184]
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	-1493.2	122.2	167.36	14.23	-25.10	diese Arbeit

### 10.5 Thermodynamische Daten für Galliumspinelle

Als Grundvoraussetzung für die Abschätzung wird angenommen, daß der Trend in den Enthalpie- und Entropiewerten für ein Spinellpaar des Typs  $MM_2'O_4/MGa_2O_4$  mit bekannten thermodynamischen Werten übertragbar auf ein zweites der Form  $M'M_2'O_4/M''Ga_2O_4$  (thermodynamische Werte für  $M''Ga_2O_4$  unbekannt) ist.[72]

*Beispiel: Abschätzung der Enthalpie für  $ZnGa_2O_4$*

Als Grundlage dient hier das Paar  $NiCr_2O_4/NiGa_2O_4$ . Die Differenz der Enthalpien von  $NiGa_2O_4$  und  $NiCr_2O_4$  [190] wurde berechnet und zu den bekannten Werten für  $ZnCr_2O_4$  addiert.



$$\Delta_{(A1)}H_{298}^0(ZnGa_2O_{4,s}) = \Delta_{(A1)}H_{298}^0(ZnCr_2O_{4,s}) + [\Delta_{(A1)}H_{298}^0(NiGa_2O_{4,s}) - \Delta_{(A1)}H_{298}^0(NiCr_2O_{4,s})]$$

$$\Delta H_{298}^0(ZnGa_2O_4) = \Delta_{(A1)}H_{298}^0(ZnGa_2O_{4,s}) + \Delta H_{298}^0(ZnO_s) + \Delta H_{298}^0(Ga_2O_{3,s})$$

Die Abschätzung der Entropie erfolgt analog. Im vorliegenden Falle wurden in Ermangelung von Vergleichsdaten die  $c_p$ -Werte für  $ZnCr_2O_4$  verwendet. Für die weiteren Galliumspinelle sind im folgenden nur die Basisverbindungen der angeführten Rechnung angegeben:

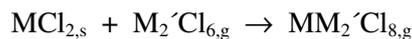
$CoGa_2O_4$ : ( $NiCr_2O_4/NiGa_2O_4/CoCr_2O_4$ ),  $c_p$ -Werte übernommen von  $CoCr_2O_4$

$NiGa_2O_4$ : Enthalpie und Entropie bekannt,  $c_p$ -Werte übernommen von  $NiCr_2O_4$

### 10.6 Thermodynamische Daten für Gasphasenkomplexe

#### 10.6.1 Gasphasenkomplexe des Typs $MM_2'Cl_8$ ( $M = Ga, In, Fe$ )

Die thermodynamischen Daten für zahlreiche Reaktionen des folgenden Typs wurden von Schäfer ermittelt:[191]



In diesem Zusammenhang wurden die Enthalpie- und Entropiewerte für ( $M = Co, Ni$ ) und ( $M' = Ga, In, Fe$ ) als Grundlage für die Berechnung der entsprechenden Gasphasenkomplexe mit ( $M = Zn, Fe$ ) herangezogen. Die Annahme, daß alle 3d-Metallchloride dem gleichen thermodynamischen Trend folgen, ist vertretbar.

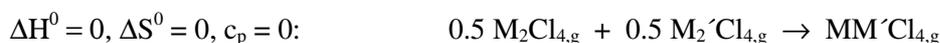
#### 10.6.2 Gasphasenkomplexe des Typs $MM'Cl_5$

Aufgrund von Symmetrieüberlegungen gilt für die Bildungsreaktion dieser Komplexe:  $\Delta H^0 = 0, \Delta S^0 = 0, c_p = 0$  [192]



#### 10.6.3 Gasphasenkomplexe des Typs $MM'Cl_4$

Aus Symmetriegründen gilt ebenfalls für Reaktionen der folgenden Form [192]:



## 10.7 Repräsentative Rechnung unter Verwendung des Programms CVTrans

Im folgenden ist als Beispiel eine Modellrechnung im System ZnO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel HCl) angeführt:

CVTrans - Result - File

(c) 1996-1997 Olli Trappe, Institut für anorganische und analytische Chemie II  
Universität Giessen R.626, Tel.: 0641/99-34164

Title: ZnGaH6

Data file: znga.dat Input file: zngah6.ein Date: 14/10/98 Time: 22:09:27

\*\*\* Model calculation for nonstationary chemical vapour transport \*\*\*  
CVT from 1000°C --> 800°C with p(HCl,g) = 0.7atm

Diffusion length = 20.00cm Cross section = 1.80cm<sup>2</sup>  
Diffusion coefficient = 0.025cm<sup>2</sup>/s Volume = 36.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
H2,g	0.000000	0.000	298	0.000	31.217	-9.303
H2O,g	0.014715	0.265	298	-57.753	45.094	-71.191
O2,g	0.000000	0.000	298	0.000	48.987	-14.598
Zn,c	0.000000	0.000	298	0.000	9.950	-2.965
Zn,g	0.000000	0.000	298	31.146	38.454	19.686
HCl,g	1.030031	37.556	298	-22.045	44.640	-35.348
GaCl3,s	0.000000	0.000	298	-122.000	32.300	-131.625
GaCl,g	0.000000	0.000	298	-19.299	57.371	-36.395
GaCl3,g	0.000000	0.000	298	-101.008	77.649	-124.147
Ga2Cl6,g	0.000000	0.000	298	-227.286	119.542	-262.909
ZnO,s	20.700000	1684.554	298	-83.716	10.414	-86.819
ZnCl2,g	0.000000	0.000	298	-63.461	66.089	-83.156
Zn2Cl4,g	0.000000	0.000	298	-152.718	100.148	-182.562
Ga2O3,s	1.700000	318.645	298	-260.127	20.302	-266.177
O,g	0.000000	0.000	298	59.520	38.478	48.054
ZnGa2Cl8,g	0.000000	0.000	298	-315.922	158.068	-363.026
ZnGaCl5,g	0.000000	0.000	298	-190.719	109.869	-223.460
ZnGa2O4,s	0.000000	0.000	298	-343.365	32.937	-353.180
Cl2,g	0.000000	0.000	298	0.000	53.287	-15.879
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.972	39.457	17.214

Calculation: 1 +++++ Tmean = 900°C

+++++

Cycle: 2 -----

- Source calculation at T = 1273.15K

- Pressure P=3.02323910atm Temperature T=1000°C Volume V=36.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnO,s	1.8557738174E+01	1.5102175979E+03
ZnGa2O4,s	1.6998984702E+00	4.5696262700E+02

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,l a=0.00000; GaCl3,s a=0.00000; Ga2O3,s a=0.12063;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H2,g	1.4379786327E-05	2.89867E-05	4.172968837E-05
H2O,g	4.5090338729E-01	8.12311E+00	1.308507470E+00
O2,g	9.5407955215E-07	3.05294E-05	2.768708900E-06
Zn,g	4.8496458060E-07	3.17069E-05	1.407351984E-06
HCl,g	1.5762498309E-01	5.74714E+00	4.574227512E-01
GaCl,g	8.6028589896E-07	9.04788E-05	2.496522664E-06
GaCl3,g	1.9480679279E-04	3.43013E-02	5.653231954E-04
Ga2Cl6,g	1.3660043243E-10	4.81049E-08	3.964101654E-10
ZnCl2,g	4.3016062779E-01	5.86248E+01	1.248312634E+00
Zn2Cl4,g	2.8669706612E-03	7.81455E-01	8.319858831E-03
O,g	6.5224403334E-11	1.04355E-09	1.892791703E-10
ZnGa2Cl8,g	9.2730577642E-12	4.52936E-09	2.691012244E-11
ZnGaCl5,g	6.9614660932E-07	2.17451E-04	2.020195600E-06
Cl2,g	6.7391778375E-06	4.77848E-04	1.955688246E-05
Cl,g	1.4155269280E-05	5.01846E-04	4.107814695E-05
-----			
sum	1.0417890455E+00	7.33122E+01	3.023239096E+00

- Sink calculation at T = 1073.15K

- Pressure P=3.02323910atm Temperature T=800°C Volume V=29.99813824ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnO,s	1.2928514641E-02	1.0521147643E+00
ZnGa2O4,s	6.6960602699E-06	1.8000188512E-03

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,l a=0.00000; GaCl3,s a=0.00000; Ga2O3,s a=0.15818;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H2,g	2.2248953427E-06	4.48494E-06	6.531175439E-06
H2O,g	4.4442763410E-01	8.00645E+00	1.304616353E+00
O2,g	5.9858122728E-09	1.91538E-07	1.757133890E-08
Zn,g	1.5457011452E-09	1.01057E-07	4.537402349E-09
HCl,g	1.7060079924E-01	6.22025E+00	5.007982751E-01
GaCl,g	8.1588673675E-09	8.58092E-07	2.395033741E-08
GaCl3,g	1.8586056592E-04	3.27261E-02	5.455932870E-04
Ga2Cl6,g	6.3193722456E-10	2.22541E-07	1.855050348E-09
ZnCl2,g	3.9990921106E-01	5.45020E+01	1.173932619E+00
Zn2Cl4,g	1.4757567505E-02	4.02249E+00	4.332080731E-02
O,g	5.8596657188E-14	9.37511E-13	1.720103597E-13
ZnGa2Cl8,g	2.0288507454E-10	9.90979E-08	5.955686950E-10
ZnGaCl5,g	3.7970623453E-06	1.18606E-03	1.114626825E-05
Cl2,g	1.8146581112E-06	1.28670E-04	5.326924938E-06
Cl,g	8.1594023378E-07	2.89275E-05	2.395190781E-06
-----			
sum	1.0298897415E+00	7.27853E+01	3.023239096E+00

Simultaneous CVT of ZnO,s ; ZnGa2O4,s: 1000.00°C --> 800.00°C

with C(HCl,g) = 0.01944atm/ml as transport agent

\*\* Transport rate for ZnO,s = 0.5874 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for ZnGa2O4,s = 0.0010 mg/h \*\*

The number of moles of the gaseous species are multiplied  
by the stoichiometric coefficient of the corresponding element!

H | n(source)/mmol | n(sink)/mmol | n(so)-n(si)/mmol

-----			
H <sub>2</sub> ,g		2.87595726E-05	4.44979068E-06   2.43097819E-05
H <sub>2</sub> O,g		9.01806774E-01	8.88855268E-01   1.29515063E-02
HCl,g		1.57624983E-01	1.70600799E-01   -1.29758161E-02
-----			
Sum:		1.05946051E+00	1.05946051E+00   1.95156391E-18
-----			
O		n(source)/mmol	n(sink)/mmol   n(so)-n(si)/mmol
-----			
H <sub>2</sub> O,g		4.50903387E-01	4.44427634E-01   6.47575318E-03
O <sub>2</sub> ,g		1.90815910E-06	1.19716245E-08   1.89618747E-06
O,g		6.52244033E-11	5.85966571E-14   6.51658066E-11
-----			
Sum:		4.50905295E-01	4.44427646E-01   6.47764944E-03
-----			
Zn		n(source)/mmol	n(sink)/mmol   n(so)-n(si)/mmol
-----			
Zn,g		4.84964580E-07	1.54570114E-09   4.83418879E-07
ZnCl <sub>2</sub> ,g		4.30160627E-01	3.99909211E-01   3.02514167E-02
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g		5.73394132E-03	2.95151350E-02   -2.37811936E-02
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ,g		9.27305776E-12	2.02885074E-10   -1.93612016E-10
ZnGaCl <sub>5</sub> ,g		6.96146609E-07	3.79706234E-06   -3.10091573E-06
-----			
Sum:		4.35895750E-01	4.29428144E-01   6.46760535E-03
-----			
Cl		n(source)/mmol	n(sink)/mmol   n(so)-n(si)/mmol
-----			
HCl,g		1.57624983E-01	1.70600799E-01   -1.29758161E-02
GaCl,g		8.60285898E-07	8.15886736E-09   8.52127031E-07
GaCl <sub>3</sub> ,g		5.84420378E-04	5.57581697E-04   2.68386806E-05
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ,g		8.19602594E-10	3.79162334E-09   -2.97202075E-09
ZnCl <sub>2</sub> ,g		8.60321255E-01	7.99818422E-01   6.05028334E-02
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g		1.14678826E-02	5.90302700E-02   -4.75623873E-02
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ,g		7.41844621E-11	1.62308059E-09   -1.54889613E-09
ZnGaCl <sub>5</sub> ,g		3.48073304E-06	1.89853117E-05   -1.55045786E-05
Cl <sub>2</sub> ,g		1.34783556E-05	3.62931622E-06   9.84903945E-06
Cl,g		1.41552692E-05	8.15940233E-07   1.33393290E-05
-----			
Sum:		1.03003051E+00	1.03003051E+00   -8.13151629E-18
-----			
Ga		n(source)/mmol	n(sink)/mmol   n(so)-n(si)/mmol
-----			
GaCl,g		8.60285898E-07	8.15886736E-09   8.52127031E-07
GaCl <sub>3</sub> ,g		1.94806792E-04	1.85860565E-04   8.94622687E-06
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ,g		2.73200864E-10	1.26387444E-09   -9.90673584E-10
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ,g		1.85461155E-11	4.05770149E-10   -3.87224033E-10
ZnGaCl <sub>5</sub> ,g		6.96146609E-07	3.79706234E-06   -3.10091573E-06
-----			
Sum:		1.96363517E-04	1.89667456E-04   6.69606026E-06
-----			
Condensed phase		n(source)/mmol	n(sink)/mmol   m(so)/mg   m(si)/mg
-----			
Zn,l		0.00000000E+00	0.00000000E+00   0.000   0.000
GaCl <sub>3</sub> ,s		0.00000000E+00	0.00000000E+00   0.000   0.000
ZnO,s		1.85577381E+01	1.29285146E-02   1510.218   1.052
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,s		0.00000000E+00	0.00000000E+00   0.000   0.000
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,s		1.69989847E+00	6.69606026E-06   456.963   0.002

Cycle: 2876 -----

- Source calculation at T = 1273.15K

- Pressure P=3.02336347atm Temperature T=1000°C Volume V=35.99999999ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnGa2O4,s	1.6901494882E+00	4.5434192907E+02

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,l a=0.00000; GaCl3,s a=0.00000; ZnO,s a=0.83310;  
Ga2O3,s a=0.14480;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H2,g	1.5102368418E-05	3.04433E-05	4.382659893E-05
H2O,g	4.445998944E-01	8.00955E+00	1.290215208E+00
O2,g	8.4095204856E-07	2.69094E-05	2.440416438E-06
Zn,g	4.3034194715E-07	2.81357E-05	1.248838817E-06
HCl,g	1.7023033361E-01	6.20675E+00	4.940030828E-01
GaCl,g	1.0918674340E-06	1.14834E-04	3.168565008E-06
GaCl3,g	2.7457587226E-04	4.83470E-02	7.968105595E-04
Ga2Cl6,g	2.7137424328E-10	9.55666E-08	7.875195327E-10
ZnCl2,g	4.2390201776E-01	5.77719E+01	1.230150344E+00
Zn2Cl4,g	2.7841517442E-03	7.58881E-01	8.079520938E-03
O,g	6.1235523811E-11	9.79731E-10	1.777035672E-10
ZnGa2Cl8,g	1.8154084103E-11	8.86725E-09	5.268258202E-11
ZnGaCl5,g	9.6692728275E-07	3.02034E-04	2.805992612E-06
Cl2,g	7.4840741851E-06	5.30665E-04	2.171854828E-05
Cl,g	1.4917076564E-05	5.28855E-04	4.328888778E-05
-----			
sum	1.0418319024E+00	7.27970E+01	3.023363467E+00

- Sink calculation at T = 1073.15K

- Pressure P=3.02336347atm Temperature T=800°C Volume V=29.99688839ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnO,s	1.8570666599E+01	1.5112697054E+03
ZnGa2O4,s	9.7556763240E-03	2.6224974958E+00

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,l a=0.00000; GaCl3,s a=0.00000; Ga2O3,s a=0.15818;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H2,g	2.2248884162E-06	4.48493E-06	6.531427233E-06
H2O,g	4.4442773065E-01	8.00645E+00	1.304670994E+00
O2,g	5.9856027472E-09	1.91532E-07	1.757145594E-08
Zn,g	1.5456315970E-09	1.01053E-07	4.537387238E-09
HCl,g	1.7060060616E-01	6.22025E+00	5.008185746E-01
GaCl,g	8.1586601072E-09	8.58070E-07	2.395072688E-08
GaCl3,g	1.8586374628E-04	3.27267E-02	5.456253560E-04
Ga2Cl6,g	6.3198518280E-10	2.22558E-07	1.855268428E-09
ZnCl2,g	3.9990821897E-01	5.45018E+01	1.173978620E+00
Zn2Cl4,g	1.4758109171E-02	4.02264E+00	4.332420244E-02
O,g	5.8594410944E-14	9.37475E-13	1.720109325E-13
ZnGa2Cl8,g	2.0290842233E-10	9.91094E-08	5.956620502E-10
ZnGaCl5,g	3.7972761098E-06	1.18613E-03	1.114736020E-05
Cl2,g	1.8146596530E-06	1.28670E-04	5.327151416E-06
Cl,g	8.1592358244E-07	2.89269E-05	2.395241697E-06
-----			
sum	1.0298891979E+00	7.27853E+01	3.023363467E+00

CVT of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4,s</sub>: 1000.00°C --> 800.00°C with  
C(HCl,g) = 0.01944atm/ml as transport agent

\*\* Transport rate for ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4,s</sub> = 0.0130 mg/h \*\*

The number of moles of the gaseous species are multiplied  
by the stoichiometric coefficient of the corresponding element!

H	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
H <sub>2,g</sub>	3.02047368E-05	4.44977683E-06	2.57549600E-05	
H <sub>2</sub> O,g	8.89199978E-01	8.88855461E-01	3.44517592E-04	
HCl,g	1.70230333E-01	1.70600606E-01	-3.70272552E-04	
Sum:	1.05946051E+00	1.05946051E+00	-1.95156391E-18	
O	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
H <sub>2</sub> O,g	4.44599989E-01	4.44427730E-01	1.72258796E-04	
O <sub>2,g</sub>	1.68190409E-06	1.19712054E-08	1.66993289E-06	
O,g	6.12355238E-11	5.85944109E-14	6.11769294E-11	
Sum:	4.44601671E-01	4.44427742E-01	1.73928790E-04	
Zn	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
Zn,g	4.30341947E-07	1.54563159E-09	4.28796315E-07	
ZnCl <sub>2,g</sub>	4.23902017E-01	3.99908218E-01	2.39937987E-02	
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	5.56830348E-03	2.95162183E-02	-2.39479148E-02	
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	1.81540841E-11	2.02908422E-10	-1.84754338E-10	
ZnGaCl <sub>5,g</sub>	9.66927282E-07	3.79727610E-06	-2.83034882E-06	
Sum:	4.29471718E-01	4.29428236E-01	4.34821975E-05	
Cl	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
HCl,g	1.70230333E-01	1.70600606E-01	-3.70272552E-04	
GaCl,g	1.09186743E-06	8.15866010E-09	1.08370877E-06	
GaCl <sub>3,g</sub>	8.23727616E-04	5.57591238E-04	2.66136377E-04	
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	1.62824545E-09	3.79191109E-09	-2.16366563E-09	
ZnCl <sub>2,g</sub>	8.47804035E-01	7.99816437E-01	4.79875975E-02	
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	1.11366069E-02	5.90324366E-02	-4.78958297E-02	
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	1.45232672E-10	1.62326737E-09	-1.47803470E-09	
ZnGaCl <sub>5,g</sub>	4.83463641E-06	1.89863805E-05	-1.41517441E-05	
Cl <sub>2,g</sub>	1.49681483E-05	3.62931930E-06	1.13388290E-05	
Cl,g	1.49170765E-05	8.15923582E-07	1.41011529E-05	
Sum:	1.03003051E+00	1.03003051E+00	-1.84314369E-18	
Ga	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
GaCl,g	1.09186743E-06	8.15866010E-09	1.08370877E-06	
GaCl <sub>3,g</sub>	2.74575872E-04	1.85863746E-04	8.87121259E-05	
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	5.42748486E-10	1.26397036E-09	-7.21221879E-10	
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	3.63081682E-11	4.05816844E-10	-3.69508676E-10	
ZnGaCl <sub>5,g</sub>	9.66927282E-07	3.79727610E-06	-2.83034882E-06	
Sum:	2.76635246E-04	1.89670850E-04	8.69643951E-05	
Condensed phase	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	m(so)/mg	m(si)/mg
Zn,l	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.000	0.000

GaCl <sub>3,s</sub>	0.00000000E+00   0.00000000E+00	0.000   0.000
ZnO <sub>s</sub>	0.00000000E+00   1.85706665E+01	0.000   1511.270
Ga <sub>2</sub> O <sub>3,s</sub>	0.00000000E+00   0.00000000E+00	0.000   0.000
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	0.00000000E+00   1.69990516E+00	0.000   456.964

Cycle: 2880 -----

- Source calculation at T = 1273.15K

- Pressure P=3.02349100atm Temperature T=1000°C Volume V=36.00000000ml

- Condensed phases with a < 1 -

Zn<sub>l</sub> a=0.00000; GaCl<sub>3,s</sub> a=0.00000; ZnO<sub>s</sub> a=0.82931;  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3,s</sub> a=0.06716; ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4,s</sub> a=0.46171;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H <sub>2,g</sub>	1.5295504722E-05	3.08326E-05	4.438707440E-05
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	4.4442620315E-01	8.00642E+00	1.289710885E+00
O <sub>2,g</sub>	8.1920792831E-07	2.62136E-05	2.377315683E-06
Zn <sub>g</sub>	4.3402997620E-07	2.83768E-05	1.259541361E-06
HCl <sub>g</sub>	1.7057751993E-01	6.21940E+00	4.950106064E-01
GaCl <sub>g</sub>	7.5510196022E-07	7.94163E-05	2.191282177E-06
GaCl <sub>3,g</sub>	1.8825607325E-04	3.31479E-02	5.463132130E-04
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	1.2756803702E-10	4.49241E-08	3.701984376E-10
ZnCl <sub>2,g</sub>	4.2386003268E-01	5.77661E+01	1.230028505E+00
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	2.7836002617E-03	7.58731E-01	8.077920550E-03
O <sub>g</sub>	6.0438669363E-11	9.66982E-10	1.753911206E-10
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	8.5330555670E-12	4.16791E-09	2.476265930E-11
ZnGaCl <sub>5,g</sub>	6.6288382431E-07	2.07061E-04	1.923668042E-06
Cl <sub>2,g</sub>	7.4197457370E-06	5.26104E-04	2.153186913E-05
Cl <sub>g</sub>	1.4852829254E-05	5.26577E-04	4.310244409E-05
sum	1.0418758516E+00	7.27853E+01	3.023491004E+00

- Sink calculation at T = 1073.15K

- Pressure P=3.02349100atm Temperature T=800°C Volume V=29.99560681ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnO <sub>s</sub>	1.8570666507E+01	1.5112696979E+03
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>	1.6999051628E+00	4.5696442610E+02

- Condensed phases with a < 1 -

Zn<sub>l</sub> a=0.00000; GaCl<sub>3,s</sub> a=0.00000; Ga<sub>2</sub>O<sub>3,s</sub> a=0.15818;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H <sub>2,g</sub>	2.2248813138E-06	4.48491E-06	6.531685441E-06
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	4.4442782965E-01	8.00645E+00	1.304727028E+00
O <sub>2,g</sub>	5.9853879011E-09	1.91525E-07	1.757157596E-08
Zn <sub>g</sub>	1.5455602840E-09	1.01048E-07	4.537371743E-09
HCl <sub>g</sub>	1.7060040817E-01	6.22024E+00	5.008393910E-01
GaCl <sub>g</sub>	8.1584475830E-09	8.58048E-07	2.395112627E-08
GaCl <sub>3,g</sub>	1.8586700754E-04	3.27272E-02	5.456582423E-04
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>	6.3203436400E-10	2.22575E-07	1.855492078E-09
ZnCl <sub>2,g</sub>	3.9990720163E-01	5.45017E+01	1.174025792E+00
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>	1.4758664626E-02	4.02279E+00	4.332768416E-02
O <sub>g</sub>	5.8592107673E-14	9.37438E-13	1.720115200E-13
ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub>	2.0293236647E-10	9.91210E-08	5.957577940E-10
ZnGaCl <sub>5,g</sub>	3.7974953210E-06	1.18620E-03	1.114848003E-05

---

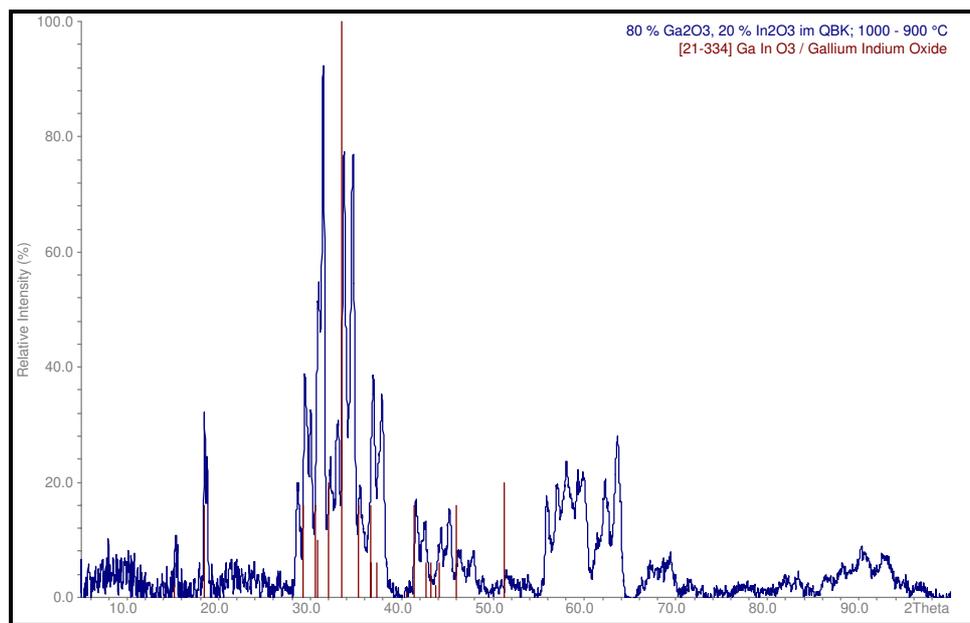
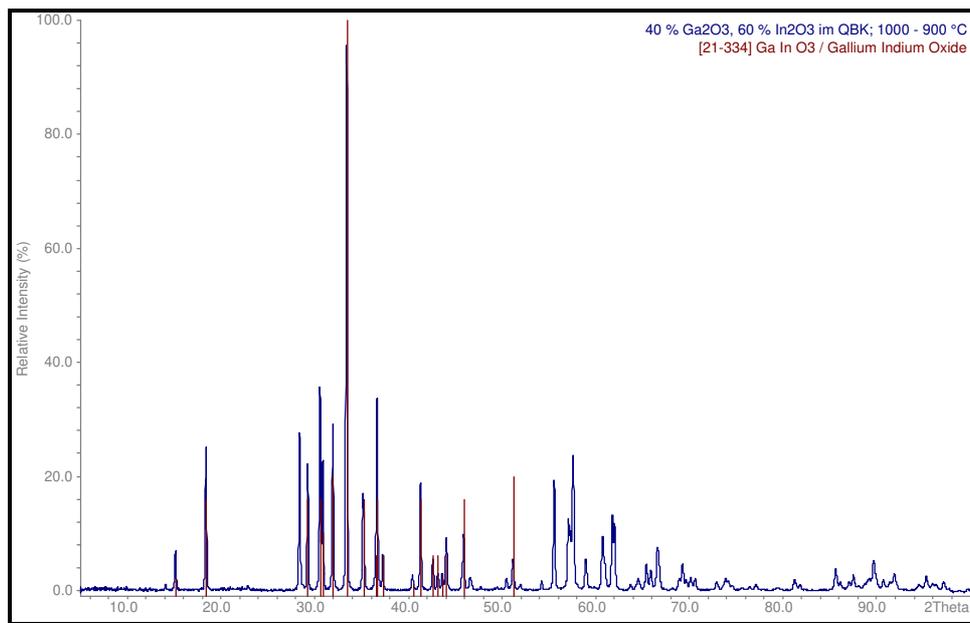
Cl <sub>2</sub> ,g	1.8146612337E-06	1.28670E-04	5.327383661E-06
Cl,g	8.1590650801E-07	2.89263E-05	2.395293909E-06
-----			
sum	1.0298886405E+00	7.27853E+01	3.023491004E+00

The gas phases and condensed phases are in equilibrium.  
=> Calculation terminated!

---

### 10.8 Repräsentative Röntgendiffraktogramme im System $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die extreme Verbreiterung der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen der Senkenbodenkörper mit steigendem Gehalt von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Quellenbodenkörper wird anhand der beiden ausgewählten Diffraktogramme (Experimente 5 und 9, Tabelle 40) deutlich.



---

### 10.9 Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
Abschn., A	Abschnitt
Aufl.	Auflage
Bd.	Band
bzw.	beziehungsweise
c (als Index)	calculated
d. h.	das heißt
eff	effektiv
emu	electromagnetic unit
eq	äquivalent
exp.	experimentell
Fa.	Firma
g	gasförmig
Gl.	Gleichung
h k l	Millersche Indices
Hrsg.	Herausgeber
iso	isotrop
M, M', M''	zweiwertiges 3d - Metall
MO	Oxid eines zweiwertigen 3d - Metalls
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid eines dreiwertigen 3d - Metalls
MO <sub>2</sub>	Oxid eines vierwertigen Hauptgruppenmetalls
max.	maximal
min.	minimal
o (als Index)	observed
QBK	Quellenbodenkörper
REM	Rasterelektronenmikroskop
$\sigma$	Standardabweichung
s.	siehe

---

---

**Fortsetzung: Verzeichnis der benutzten Abkürzungen**

S.	Seite
SBK	Senkenbodenkörper
Tab.	Tabelle
TM	Transportmittel
$TR_{\text{exp.}}$ , $TR_{\text{theoret.}}$	experimentelle bzw. theoretische Transportrate
UV	ultraviolett
Vis	visible
Z	Zahl der Formeleinheiten
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

**10.10 Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen**

$\chi$	magnetische Suszeptibilität
$\delta$	Isomerieverschiebung
$\Delta$	Quadrupolaufspaltung
$\Delta G^0_{298}$	freie Standardenthalpie
$\Delta H^0_{298}$	Standardbildungsenthalpie bei 298 K
$\Delta p$	Druckdifferenz
$\epsilon$	Extinktionskoeffizient
$\lambda$	kontextabhängig: Wellenlänge, Gasphasenlöslichkeit
$\Gamma$	Halbwertsbreite (Mössbauer-Spektroskopie)
$\mu$	magnetisches Moment
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$\Theta$	Beugungswinkel
$\Omega$	Wechselwirkungsparameter
a	Aktivität (kontextabhängig)
a, b, c	Gitterparameter

---

**Fortsetzung: Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen**

$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$D$	Diffusionskoeffizient
$H$	magnetische Feldstärke
$K_p$	Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck
$m$	Masse
$n$	Stoffmenge
$p$	Partialdruck
$q$	Diffusionsquerschnitt
$R$	allgemeine Gaskonstante
$s$	Diffusionsstrecke
$S_{298}^0$	Standardbildungsentropie bei 298 K
$t$	Zeit
$T_1$	niedrige Temperatur (Temperaturgradient)
$T_2$	höhere Temperatur (Temperaturgradient)

**10.11 Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1	Aktivitätsverläufe in einem Zweistoffsystem mit Verbindungsbildung .....	9
Abbildung 2	Vorgegebener (Quelle) und experimentell beobachteter Verlauf (Senke) des Eisen-Chrom-Verhältnisses .....	27
Abbildung 3	Elektronenrückstreubild der Phase $CoFe_{1.85}Ga_{0.15}O_4$ .....	30
Abbildung 4	Vorgegebene und im Senkenbodenkörper gefundene Ga/Fe-Verhältnisse .....	30
Abbildung 5	Gasphasenzusammensetzung über dem System $CoO/Fe_2O_3/Ga_2O_3$ .....	32
Abbildung 6	Einkristall im System $(Ni, Co)(Fe, Cr)_2O_3$ (REM-Aufnahme) .....	33
Abbildung 7	Vergleich des Cobaltgehaltes in der Senke mit dem Idealfall .....	35
Abbildung 8	Gasphase über dem System $NiO/CoO/Fe_2O_3/Cr_2O_3$ (Transportmittel HCl)....	36
Abbildung 9	Optisches Spektrum von manganhaltigem Zink-Gallium-Spinell (Transportmittel $Cl_2$ , 1 at % Mn).....	40
Abbildung 10	Experimentelle Strategie.....	42
Abbildung 11	$Ga_2O_3$ , transportiert mit HCl ( $1000 \rightarrow 800$ °C; Digitalkameraaufnahme) .....	45
Abbildung 12	Transportverhalten im System $ZnO/Ga_2O_3$ mit HCl als Transportmittel.....	49
Abbildung 13	Gasphasenzusammensetzung über dem System $ZnO/Ga_2O_3$ (Transportmittel HCl); Experiment 4 .....	50

Abbildung 14 Vergleich von Partialdruckkurven im System $ZnO/Ga_2O_3$ für verschiedene Quellenbodenkörperzusammensetzungen .....	50
Abbildung 15 Cobalt-Gallium-Spinell, transportiert mit $HCl$ .....	51
Abbildung 16 Farbvertiefung von $Zn_{0,97}Co_{0,03}Ga_2O_4$ hin zu $Co_{0,88}Zn_{0,12}Ga_2O_4$ (rechts) .....	56
Abbildung 17 Steuerung des $Co/Zn$ -Verhältnisses in den Transportprodukten über die Quellenzusammensetzung .....	58
Abbildung 18 Optisches Spektrum von $Zn_{0,97}Co_{0,03}Ga_2O_4$ .....	59
Abbildung 19 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ( $H = 3000$ Oe) für die Mischspinelle $Zn_{0,97}Co_{0,03}Ga_2O_4$ und $Zn_{0,88}Co_{0,12}Ga_2O_4$ .....	61
Abbildung 20 Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der Phase $Zn_{0,88}Co_{0,12}Ga_2O_4$ mit Tieftemperatur-Bereich .....	61
Abbildung 21 Gasphasenzusammensetzung über dem System $ZnO/Ga_2O_3/CoO$ (Transportmittel $Cl_2$ ) .....	63
Abbildung 22 Gasphasenzusammensetzung über dem System $ZnO/Ga_2O_3/CoO$ (Transportmittel $HCl$ ) .....	63
Abbildung 23 Veränderung der Gasphasenzusammensetzung bei steigendem $CoO$ -Gehalt in der Quellenzusammensetzung (Transportmittel $Cl_2$ ) .....	64
Abbildung 24 Gasphasenlöslichkeiten im System $ZnO/Ga_2O_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Transportmittel $Cl_2$ ) .....	66
Abbildung 25 Beschreibung des Aktivitätsverlaufs in Mischspinellen der Form $(M, M')Ga_2O_4$ .....	67
Abbildung 26 Gasphasenlöslichkeiten im System $ZnO/Ga_2O_3/CoO$ (Transportmittel $Cl_2$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	67
Abbildung 27 Spinell-Mischkristall der Zusammensetzung $Zn_{0,85}Ni_{0,15}Ga_2O_4$ .....	68
Abbildung 28 Vergleichende Darstellung des Transportverhaltens im System $ZnO/Ga_2O_3/NiO$ .....	72
Abbildung 29 Optisches Spektrum von $Zn_{0,88}Ni_{0,12}Ga_2O_4$ (Messung nach dem Durchstrahlprinzip) .....	73
Abbildung 30 Referenzspektrum von $ZnGa_2O_4$ .....	73
Abbildung 31 Remissionsspektrum des zugehörigen Quellenbodenkörpers der Phase $Zn_{0,77}Ni_{0,23}Ga_2O_4$ .....	75
Abbildung 32 Magnetische Suszeptibilität der Phase $Zn_{0,79}Ni_{0,21}Ga_2O_4$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ( $H = 3000$ Oe) .....	76
Abbildung 33 Magnetische Suszeptibilität der Phase $Zn_{0,97}Ni_{0,03}Ga_2O_4$ in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ( $H = 3000$ Oe) .....	76
Abbildung 34 Zusammensetzung der Gasphase über dem System $ZnO/Ga_2O_3/NiO$ .....	78
Abbildung 35 Gasphasenzusammensetzung über dem System $ZnO/Ga_2O_3/NiO$ .....	78
Abbildung 36 $ZnGa_{1,97}Fe_{0,03}O_4$ sowie $\beta-(Ga, Fe)_2O_3$ (links) im Vergleich mit $ZnFe_{1,21}Ga_{0,79}O_4$ (rechts) .....	84
Abbildung 37 Elektronenrückstreubild: $ZnGa_{1,79}Fe_{0,21}$ (helle Bereiche) und $Ga_{1,48}Fe_{0,52}O_3$ (dunkle Bereiche) .....	85
Abbildung 38 Vergleichende Darstellung des Transportverhaltens im System $ZnO/Ga_2O_3/Fe_2O_3$ für zwei Transportmittel .....	86
Abbildung 39 Optisches Spektrum der Phase $ZnGa_{1,97}Fe_{0,03}O_4$ .....	89
Abbildung 40 Mössbauer-Spektrum der Phase $ZnGa_{1,76}Fe_{0,24}O_4$ mit geringem Anteil .....	90
Abbildung 41 Zusammensetzung der Gasphase über dem System $ZnO/Ga_2O_3/Fe_2O_3$ .....	93
Abbildung 42 Zusammensetzung der Gasphase über dem System $ZnO/Ga_2O_3/Fe_2O_3$ .....	93
Abbildung 43 Zusammensetzung der Gasphase über dem System $ZnO/Ga_2O_3/Fe_2O_3$ .....	94
Abbildung 44 $Ga_{1,98}Cr_{0,02}O_3$ (grüner Rand) und $ZnGa_{1,97}Cr_{0,03}O_3$ (rotes Zentrum) .....	95
Abbildung 45 Rotgefärbter Mischspinell der Zusammensetzung $ZnGa_{1,97}Cr_{0,03}O_4$ .....	96
Abbildung 46 Optisches Spektrum von $ZnGa_{1,97}Cr_{0,03}O_4$ .....	98

Abbildung 47	Zusammensetzung der Gasphase über dem System $ZnO/Ga_2O_3/Cr_2O_3$ .....	100
Abbildung 48	Kristalle von $Dy_3Ga_5O_{12}$ mit variierendem Habitus (rechts oben: REM-Aufnahme, unten: Digitalkameraaufnahme) .....	103
Abbildung 49	Kristallform von $Ho_3Ga_5O_{12}$ .....	105
Abbildung 50	Phasendiagramm des Systems $CoO-\beta-Ga_2O_3$ .....	109
Abbildung 51	Elektronen-Rückstreubilder von $Co(Ga_{0.84}Co_{1.16})O_4/Co(Ga_{0.21}Co_{1.79})O_4$ (Kristallrand), linkes Bild; sowie von $Co(Ga_{0.38}Co_{1.62})O_4/Co(Ga_{0.002}Co_{1.998})O_4$ (Kristallrand), rechtes Bild.....	111
Abbildung 52	Gitterkonstanten für Mischspinelle der Form $Co(Ga, Co)_2O_4$ (Senkenbodenkörper).....	113
Abbildung 53	Gitterkonstanten für Mischspinelle der Form $Co(Ga, Co)_2O_4$ .....	113
Abbildung 54	Oben links: $In_2O_3$ ; oben rechts: $In_{1.88}Ga_{0.12}O_3$ (kubisch, gelb) neben $Ga_{1.08}In_{0.92}O_3$ (weiße Nadeln); unten rechts: 10 mm langer nadelförmiger Kristall von $Ga_{1.07}In_{0.93}O_3$ ; unten links: $Ga_{1.23}In_{0.77}O_3(Ga_{1.47}In_{0.53}O_3)$ : Kristall von amorphem Habitus; Transportmittel $Cl_2$ (1000 $\rightarrow$ 900 $^{\circ}C$ ) .....	117
Abbildung 55	Rückstreubilder von $Ga_{1.23}In_{0.77}O_3(Ga_{1.47}In_{0.53}O_3)$ (80 mol % $Ga_2O_3$ im QBK), links, und $Ga_{1.85}In_{0.15}O_3(Ga_{1.68}In_{0.32}O_3)$ (90 % $Ga_2O_3$ im QBK); Transportmittel $Cl_2$ , Temperaturgradient 1000 $\rightarrow$ 900 $^{\circ}C$ .....	118
Abbildung 56	Phasenverhältnisse im System $Ga_2O_3/In_2O_3$ .....	119
Abbildung 57	Zusammensetzung der Gasphase über dem System $Ga_2O_3/In_2O_3$ .....	126
Abbildung 58	Gasphasenzusammensetzung über dem System $Ga_2O_3/In_2O_3/SnO_2$ (Exp. 2) .....	132
Abbildung 59	$Si_2O_7$ - und $InO_6$ -Einheit in $In_2Si_2O_7$ .....	136
Abbildung 60	Abhängigkeit des Eisen- bzw. Chromgehaltes in den Senkenbodenkörpern von der Quellenzusammensetzung.....	138
Abbildung 61	Mössbauer-Spektrum der Phase $Ga_{1.04}In_{0.65}Fe_{0.31}O_3$ .....	143
Abbildung 62	Mössbauer-Spektrum der Phase $Ga_{0.74}In_{0.22}Fe_{1.04}O_3$ .....	143
Abbildung 63	Gasphasenzusammensetzung über dem System $Ga_2O_3/In_2O_3/Cr_2O_3$ .....	145
Abbildung 64	Gasphasenzusammensetzung über dem System $Ga_2O_3/In_2O_3/Fe_2O_3$ .....	145
Abbildung 65	$NiGa_{1.88}In_{0.12}O_4$ (grüne Phase an der Spitze des Kristalls) und gelbgefärbtes $Ga_{1.07}In_{0.93}O_3(NiO)$ .....	147
Abbildung 66	Gasphasenzusammensetzung über dem System $Ga_2O_3/In_2O_3/NiO$ .....	151
Abbildung 67	Gasphasenzusammensetzung über dem System $Ga_2O_3/In_2O_3/CoO$ .....	151
Abbildung 68	Elektronenrückstreubild der $SnO_2(In_2O_3)$ -Phase aus Experiment 6 mit Einschlüssen von $In_2O_3(SnO_2)$ (helle Bereiche) .....	154
Abbildung 69	Gasphasenzusammensetzung über dem System $In_2O_3/SnO_2$ .....	157
Abbildung 70	I/U-Kennlinien von $In_2O_3(SnO_2)$ bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar für verschiedene Temperaturen .....	160
Abbildung 71	Logarithmus der effektiven Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks am Mikrokontakt für $In_2O_3(SnO_2)$ im Temperaturbereich von 550 $^{\circ}C$ bis 750 $^{\circ}C$ .....	161

## 10.12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Darstellung zweiwertiger 3d-Metalloxide .....	17
Tabelle 2	Transportexperimente an festen Lösungen verschiedener Spinelle.....	21
Tabelle 3	Orientierende Experimente an Spinellsystemen (kursiv: Untersuchung einer Korrelation von QBK und SBK für wechselnde QBK-Anteile des Oxids).....	23
Tabelle 4	Einfluß des Transportmittels .....	24
Tabelle 5	Einfluß des Transportmittels im System $CoO/Fe_2O_3/Cr_2O_3$ .....	26

Tabelle 6 Ergebnisse im System $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Temperaturgradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ , Transportmittel $\text{TeCl}_4$ ).....	26
Tabelle 7 Transportergebnisse im System $\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Transportmittel $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ); die Hauptprodukte im theoretisch ermittelten Senkenbodenkörper sind fett gedruckt.....	29
Tabelle 8 Transportexperimente im System $\text{NiO}/\text{CoO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Transportmittel $\text{HCl}$ , $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	34
Tabelle 9 Orientierungsexperimente zur Löslichkeit verschiedener Oxide in Zink-Gallium-Spinell.....	39
Tabelle 10 Fluoreszenzverhalten von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ .....	41
Tabelle 11 Löslichkeitsverhalten verschiedener Oxide in Zink-Gallium-Spinell.....	44
Tabelle 12 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ (Transportmittel $\text{HCl}$ , Temperaturgefälle $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , kursiv gesetzte Gitterkonstanten wurden anhand von Einkristalluntersuchungen bestimmt).....	46
Tabelle 13 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .....	48
Tabelle 14 Atomlagen und Auslenkungsparameter in $\text{pm}^2$ für $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .....	48
Tabelle 15 Gallium-Sauerstoff-Abstände in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .....	48
Tabelle 16 Referenzexperimente in Systemen der Form $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$ ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ), Transportmittel $\text{Cl}_2$ ( $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	52
Tabelle 17 Referenzexperimente in Systemen der Form $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MO}$ ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ), Transportmittel $\text{HCl}$ ( $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	53
Tabelle 18 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ (Transportmittel $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	55
Tabelle 19 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ (Transportmittel $\text{HCl}$ , Temperaturgradient $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ); kursiv gesetzte Gitterkonstanten wurden anhand von Einkristallmethoden bestimmt.....	57
Tabelle 20 Vergleich der beobachteten Bandenlagen in nm für $\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Ga}_2\text{O}_4$ mit den Literaturwerten.....	60
Tabelle 21 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ (Transportmittel $\text{Cl}_2$ , Temperaturgefälle $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	69
Tabelle 22 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ (Transportmittel $\text{HCl}$ , Temperaturgefälle $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ; kursiv: Gitterkonstantenbestimmungen an Einkristallen).....	71
Tabelle 23 Zuordnung der Übergänge im Spektrum von $\text{Zn}_{0.88}\text{Ni}_{0.12}\text{Ga}_2\text{O}_4$ und Vergleich mit den Literaturwerten für $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; zusätzlich ist die relative Absorption (normiert auf die intensivste Bande) angegeben.....	74
Tabelle 24 Orientierende Experimente in Systemen der Form $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$ ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ; Transportmittel $\text{Cl}_2$ , $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	81
Tabelle 25 Orientierende Experimente in Systemen der Form $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}_3$ ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ; Transportmittel $\text{HCl}$ , $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	82
Tabelle 26 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Transportmittel $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	87
Tabelle 27 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Transportmittel $\text{HCl}$ , Temperaturgradient $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	88
Tabelle 28 Mössbauer-Parameter im System $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ .....	91
Tabelle 29 Transportexperimente im System $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Transportmittel $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).....	97
Tabelle 30 Vergleichende Zuordnung der Absorptionsbanden von $\text{ZnGa}_{1.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ .....	98
Tabelle 31 Transportexperimente in Systemen des Typs $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Ln}_x\text{O}_y$ (Transportmittel $\text{Cl}_2$ , Temperaturgradient $1050 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,.....	104

Tabelle 32	<i>Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter in pm<sup>2</sup> für Ho<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.....</i>	105
Tabelle 33	<i>Ausgewählte Atomabstände für Ho<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in pm.....</i>	106
Tabelle 34	<i>Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von Ho<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.....</i>	106
Tabelle 35	<i>Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.....</i>	107
Tabelle 36	<i>Atomlagen und anisotrope Auslenkungsparameter in pm<sup>2</sup> für Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.....</i>	108
Tabelle 37	<i>Ausgewählte Atomabstände für Dy<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in pm.....</i>	108
Tabelle 38	<i>Transportexperimente im System Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, 980 → 860 °C); kursiv = Gitterkonstanten am Einkristall.....</i>	112
Tabelle 39	<i>Vergleich der experimentell bestimmten Werte mit den Literaturangaben zur Löslichkeit von In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	120
Tabelle 40	<i>Transportexperimente im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C).....</i>	121
Tabelle 41	<i>Röntgenographische Daten im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C).....</i>	122
Tabelle 42	<i>Transportexperimente im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 800 °C).....</i>	123
Tabelle 43	<i>Röntgenographische Daten im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000→800 °C).....</i>	124
Tabelle 44	<i>Experimente in Systemen der Form Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO<sub>2</sub> (M = Sn, Ge) mit Cl<sub>2</sub> als Transportmittel (1000 → 900°C) sowie Experimente im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit HCl als Transportmittel (Exp. 12 – 14; 1000 → 800 °C).....</i>	129
Tabelle 45	<i>Röntgenographische Daten der o. g. Transportexperimente (fett: In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Exp. 4 - 5; In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Exp. 12 – 14).....</i>	130
Tabelle 46	<i>Theoretisch ermitteltes und experimentell gefundenes Transportverhalten in verschiedenen Systemen auf β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis.....</i>	131
Tabelle 47	<i>Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....</i>	133
Tabelle 48	<i>Atomkoordinaten, Lagen und Auslenkungsparameter in pm<sup>2</sup> für In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....</i>	134
Tabelle 49	<i>Ausgewählte Atomabstände in pm für In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....</i>	134
Tabelle 50	<i>Ausgewählte Bindungswinkel für In<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.....</i>	135
Tabelle 51	<i>Lageparameter der dargestellten Atome.....</i>	136
Tabelle 52	<i>Transportexperimente in Systemen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr): Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturgradient 1000 → 900 °C.....</i>	140
Tabelle 53	<i>Röntgenographische Daten in Systemen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Fe, Cr); kursiv gesetzte Werte: Gitterkonstantenbestimmungen an Einkristallen.....</i>	141
Tabelle 54	<i>Mössbauer-Parameter für Ga<sub>1.04</sub>In<sub>0.65</sub>Fe<sub>0.31</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>0.74</sub>In<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.04</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	142
Tabelle 55	<i>Transportexperimente in Systemen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO (M = Co, Ni);..</i>	148
Tabelle 56	<i>Röntgenographische Daten zu den Transportexperimenten in Systemen des Typs Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MO (M = Co, Ni).....</i>	149
Tabelle 57	<i>Experimentell ermittelte und literaturbekannte Löslichkeiten im System In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>.....</i>	154
Tabelle 58	<i>Transportexperimente im System In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> (Transportmittel Cl<sub>2</sub>, Temperaturegefälle 1050 → 900 °C).....</i>	155

---

## 11 Literatur

---

- [1] G. R. Patzke, M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 33.
  - [2] W. Nernst, *Patentschrift Nr. 104872*, Kaiserliches Patentamt **1897**.
  - [3] A. Müller, J. G. Bednorz, *Science* **1987**, 217, 1133.
  - [4] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, *Industrial Inorganic Chemistry*, Verlag Chemie, New York **1989**.
  - [5] H. W. Leverenz, *Luminescence of Solids*, Wiley, New York **1950**.
  - [6] R. C. Buchanan ed., *Ceramic Materials for Electronics*, 2<sup>nd</sup> Ed., Dekker, New York **1991**.
  - [7] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**.
  - [8] R. Neddermann, *Dissertation*, Universität Hannover **1997**.
  - [9] J. Deichsel, *Dissertation*, Universität Hannover **1998**.
  - [10] R. Bunsen, *J. Prakt. Chem.* **1852**, 56, 53.
  - [11] A. E. van Arkel, *Metallwirtschaft* **1934**, 13, 405.
  - [12] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
  - [13] M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit* **1986**, 20, 141.
  - [14] M. Lenz, R. Gruehn, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2967.
  - [15] S. Gerighausen, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1361.
  - [16] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
  - [17] R. Gruehn, H.-J. Schweizer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 82.
  - [18] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Crystal Growth* **1983**, 64, 353.
  - [19] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 450, 21.
  - [20] W. Piekarczyk, *J. Crystal Growth* **1987**, 82, 367.
  - [21] W. Piekarczyk, *J. Crystal Growth* **1988**, 89, 267.
  - [22] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 51.
-

- 
- [23] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 242.
- [24] G. Eriksson, A. D. Pelton, *Metall. Trans. B* **1993**, 24 B, 795.
- [25] R. Gruehn, R. Glaum, O. Trappe, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Giessen **1997**.
- [26] G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, E. Wolf, *J. Crystal Growth* **1991**, 110, 433.
- [27] H. Schmalzried, A. Navrotsky, *Festkörperthermodynamik: Chemie des festen Zustandes*, Akademie-Verlag, Berlin **1978**, 134.
- [28] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Co 58(A)*, 225.
- [29] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Ni 57(B)*, 383.
- [30] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Mn 56(C1)*, 18.
- [31] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, *Fe 59(B)*, 29.
- [32] L. Sosman, T. Abritta, *Solid State Commun.* **1992**, 82, 801.
- [33] C. Laberty, A. Rousset et al., *J. Solid State Chem.* **1997**, 129, 271.
- [34] S. Läkamp, G. Pourroy, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 295.
- [35] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1992**.
- [36] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1992**.
- [37] A. Navrotsky, O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2701.
- [38] A. Navrotsky, H. S. C. O'Neill, *Am. Mineral.* **1983**, 68, 181.
- [39] A. Navrotsky, H. S. C. O'Neill, *Am. Mineral.* **1984**, 69, 733.
- [40] A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **1986**, 71, 1160.
- [41] J. D. Tretjakow, H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges.* **1965**, 69, 396.
- [42] A. Pelton, H. Schmalzried, *J. Phys. Chem. Solids* **1979**, 40, 1103.
- [43] M. Lenglet, F. Petit, C. K. Jørgensen, *Solid State Commun.* **1994**, 89, 899.
- [44] A. K. Ghatage, S. A. Patil, S. K. Paranjpe, *Solid State Commun.* **1996**, 98, 885.
- [45] M. Arshed, T. Abbas, M. Ahmed, *Solid State Commun.* **1992**, 84, 717.
- [46] J. L. Gautier, P. Chartier et al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 23.
-

- 
- [47] F. Leccabue, B. E. Watts, A. Pajaczkowska, G. Calestani et al., *J. Crystal Growth* **1993**, *128*, 859.
- [48] F. Emmenegger, *J. Crystal Growth* **1968**, *3*, 135.
- [49] P. Kleinert, *Z. Chem.* **1963**, *4*, 434.
- [50] P. Kleinert, D. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 308.
- [51] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *389*, 129.
- [52] Powder Diffraction File 34-421.
- [53] Powder Diffraction File 26-673.
- [54] G. Bocelli et al., *J. Crystal Growth* **1991**, *113*, 663.
- [55] J. K. Burdett, G. D. Price, S. L. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 92.
- [56] R. W. Grimes, A. B. Anderson, A. H. Heuer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1.
- [57] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3251.
- [58] Z. Yan, M. Koike, H. Takei, *J. Crystal Growth* **1996**, *165*, 183.
- [59] L. Satyanarayana, *Sensor Actuator B – Chem.* **1998**, *46*, 1.
- [60] L. E. Shea, R. K. Datta, J. J. Brown, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1950.
- [61] D. Reinen, U. Schmitz-DuMont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 121.
- [62] S. Rabbani, E. Riedel, *Z. Naturforschung* **1996**, *51*, 47.
- [63] R. M. A. Maayouf, H.-G. Brokmeier, M. K. Fayek, *Mat. Sci. Forum*, **1993**, *133-36*, 811.
- [64] M. Lenglet, M. Bizi, C. K. Jørgensen, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 82.
- [65] Z. Wen-Chen, *Solid State Commun.* **1991**, *80*, 213.
- [66] A. Saifi, D. Fiorani, P. Renaudin et al., *J. Phys. C: Solid State Physics* **1988**, *21*, 5295.
- [67] J. Hammann, D. Fiorani, M. El Yamani, J. L. Dormann, *J. Phys. C: Solid State Physics* **1986**, *19*, 6635.
- [68] H. M. Karan, R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5197.
- [69] M. Varfolomeev et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **1975**, *20*, 655.
-

- 
- [70] R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2<sup>nd</sup> Ed., Cambridge University Press **1993**.
- [71] I.-K. Jeong, H. L. Park, S. Mho, *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 179.
- [72] G. R. Patzke, S. Locmelis, R. Wartchow, M. Binnewies, *J. Crystal Growth* **1999**, *203*, 141.
- [73] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Crystal Growth* **1968**, *2*, 33.
- [74] H. Oppermann, G. Stöver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 57.
- [75] A. Pajaczkowska, H. Juskowiak, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 3430.
- [76] A. Pajaczkowska, H. Juskowiak, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 3435.
- [77] R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids, Suppl.* **1967**, *1*, 215.
- [78] U. Gerlach, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*, 17.
- [79] C. W. W. Hoffmann, J. J. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *30*, 63.
- [80] K. Teske, H. Oppermann, G. Stöver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 72.
- [81] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 676.
- [82] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 11.
- [83] C. van de Stolpe, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, *27*, 1952.
- [84] J. L. Soubeyroux, D. Fiorani, J. Agostinelli, *J. Magnetism. Magnetic Mater.* **1986**, *54-57*, 83.
- [85] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier **1984**.
- [86] C. H. Bates, W. B. White, R. Ray, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 387.
- [87] S. Locmelis, G. R. Patzke, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 661.
- [88] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1982**.
- [89] W. Kleber, J. Noack, H. Berger, *Kristall und Technik* **1966**, *1*, 7.
- [90] K. Nocker, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1530.
- [91] W. Piekarczyk, A. Toshev, *Mat. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1091.
- [92] Z. Hauptmann, *Czechoslov. J. Physics* **1962**, *12*, 148.
-

- 
- [93] A. B. Woodland, C. McCammon, R. J. Angel, *Am. Mineral.* **1997**, 82, 923.
- [94] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 763.
- [95] S. Music, S. Popovic, M. Ristic, *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 2722.
- [96] G. Lehmann, *Fortschr. Miner.* **1978**, 56, 172.
- [97] A. Neuhaus, *Z. Krist.* **1960**, 113, 195.
- [98] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A 32, 751.
- [99] Y. Hakuraku, H. Ogata, *Jap. J. Appl. Phys.* **1986**, 25, 140.
- [100] H. Kimuda, H. Maeda, M. Sato, *J. Mater. Sci.* **1988**, 23, 809.
- [101] T. Numazawa, H. Kimura, M. Sato, H. Maeda, *Cryogenic Eng.* **1993**, 28, 588.
- [102] V. V. Kochurikhin, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **1994**, 143, 232.
- [103] H. Kimura, V. V. Kochurikhin, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **1996**, 163, 393.
- [104] V. V. Kochurikhin, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **1996**, 160, 181.
- [105] S. Yamazaki et al., *J. Solid State Chem.* **1994**, 108, 94.
- [106] P. Schiffer, A. Ramirez, A. J. Valentino, D. A. Huse, P. L. Gammel, U. Yaron, D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 2379.
- [107] J. Ostoréro, M. Escorne, *IEEE Trans. Magn.* **1992**, 28, 3240.
- [108] A. I. Popov, B. Yu. Sokolov, *Russian Phys. J.* **1997**, 40, 387.
- [109] S. Yamazaki, H. Morikawa, F. Marumo, K. Tanaka, N. Kodama, K. Kitamura, Y. Miyazawa, *J. Solid State Chem.* **1994**, 108, 94.
- [110] H. Sawada, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 300.
- [111] F. Euler, J. Bruce, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 971.
- [112] G. Patzke, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 143.
- [113] P. Kleinert, J. Kirchhof, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 137.
- [114] P. Kleinert, J. Kirchhof, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 147.
- [115] W. Piekarczyk, *J. Crystal Growth* **1982**, 60, 166.
- [116] W. Piekarczyk, *J. Crystal Growth* **1988**, 89, 267.
-

- 
- [117] F. H. Wehmeier, *J. Crystal Growth* **1970**, *6*, 341.
- [118] P. Gibart, *J. Crystal Growth* **1973**, *18*, 129.
- [119] J. C. Launay, A. Morell, M. Pouchard, *Bull. Soc. Sci. Bretagne* **1973**, *48*, 125.
- [120] S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stan.* **1961**, *65A*, 365.
- [121] Landolt-Börnstein (Neue Serie), Gruppe III, Vol. 12, part a, p. 23, Springer-Verlag, Berlin **1978**.
- [122] K. L. Keester, G. G. Johnson, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, *4*, 178.
- [123] Fa. Stoe: X-SHAPE, crystal optimization for numerical absorption correction, Darmstadt, Germany **1996**.
- [124] Fa. Stoe: X-RED, data reduction program, Darmstadt, Germany **1996**.
- [125] Powder diffraction File 13-426.
- [126] W. Laqua, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 53.
- [127] W. Laqua, B. Küter, B. Reuter, *J. Solid State Chem.* **1976**, *17*, 261.
- [128] B. Küter, *Dissertation*, Berlin **1977**.
- [129] D. Schönfeld, *Dissertation*, Universität Gießen **1996**.
- [130] Powder Diffraction File 43-1003.
- [131] Powder Diffraction File 11-698.
- [132] S. Locmelis, *Dissertation*, Universität Hannover **1998**.
- [133] R. J. Cava et al., *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2071.
- [134] R. J. Cava et al., *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 115.
- [135] W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, Z. Hu, J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.* **1998**, *145*, 145.
- [136] D. D. Edwards, T. O. Mason, W. Sinkler, L. D. Marks, *J. Solid State Chem.* **1998**, *140*, 242.
- [137] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, *Skr. norske Vidensk.-Akad. Mat.-Naturv. Kl. No. 7* **1925**.
- [138] S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stan.* **1961**, *65 A*, 345.
-

- 
- [139] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 1389.
- [140] D. D. Edwards, P. E. Folkins, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 253.
- [141] V. Agafonov, D. Michel, A. Kahn, M. Perez y Jorba, *J. Crystal Growth* **1985**, 71, 12.
- [142] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *J. Solid State Chem.* **1970**, 2, 199.
- [143] R. D. Shannon, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1474.
- [144] T. Gaewdang, J. P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, M. Pouchard, B. Jacquier, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1965.
- [145] IPDS-Softwarepaket, Fa. Stoe.
- [146] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, a program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen **1993**.
- [147] Typix-Datenbank, Gmelin-Institut, Frankfurt/Main **1995**.
- [148] Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, *Acta Cryst.* **1970**, B 26, 484.
- [149] J. Felsche, *Struct. and Bonding* **1973**, 13, 99.
- [150] D. W. J. Cruickshank, H. Lynton, G. A. Barclay, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 491.
- [151] R. Gerardin, El. Aqachmar, A. Alebouyeh, O. Evard, *Mat. Res. Bull.* **1989**, 24, 1417.
- [152] N. Kimizuka, J. Takayama, *J. Solid State Chem.* **1984**, 53, 217.
- [153] J. Kane, H. P. Sweitzer, *Thin Solid Films* **1975**, 29, 155.
- [154] J. C. C. Fan, F. J. Bachner, G. H. Foley, *Appl. Phys. Lett.* **1977**, 31, 773.
- [155] A. L. Dawar, J. C. Joshi, *J. Mater. Sci.* **1984**, 19, 1.
- [156] G. Hass, J. B. Heaney, A. R. Toft, *Appl. Opt.* **1979**, 18, 1488.
- [157] J. B. Dubow, D. E. Burk, J. R. Sites, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, 29, 494.
- [158] A. P. Genis, P. A. Smith, K. Emery, R. Singh, J. B. Dubow, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 37, 77.
- [159] H. Kostlin, R. Jost, W. Lems, *Phys. Status Solidi (a)* **1975**, 29, 87.
- [160] S. Kulasiewicz, I. Lasocka, Cz. Michalski, *Thin Solid Films* **1978**, 55, 283.
- [161] J. C. C. Fan, F. J. Bachner, *J. Electron. Soc.* **1975**, 122, 1719.
- [162] J. Werner, G. Behr, W. Bieger, G. Krabbes, *J. Crystal Growth* **1996**, 165, 258.
-

- 
- [163] G. Frank, L. Brock, H. D. Bausen, *J. Crystal Growth* **1976**, *36*, 179.
- [164] A. E. Solov'eva, V. A. Zhdanov, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1985**, *21*, 828.
- [165] K. Matsumoto, S. Kaneko, K. Tahagi, *J. Crystal Growth* **1977**, *40*, 291.
- [166] B. I. Noläng, M. W. Richardson, *J. Crystal Growth* **1976**, *34*, 205.
- [167] J. P. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids Suppl. 1* **1967**, *1*, 215.
- [168] M. Józefowics, W. Piekarczyk, *Mat. Res. Bull.* **1987**, *22*, 775.
- [169] A. Toshev, R. Peshev, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 1045.
- [170] A. Swanson et al., *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539*, **1955**, *5*, 26.
- [171] W. Baur, *Acta Cryst. A* **1956**, *9*, 515.
- [172] H. Rickert, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 38.
- [173] G. Frank, H. Köstlin, *Appl. Phys.* **1982**, *A 27*, 197.
- [174] J. L. Bates, C. W. Griffin, D. D. Marchant, J. E. Garnier, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1986**, *65*, 673.
- [175] I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, R213.
- [176] L. J. Gauckler, K. Sasaki, *Solid State Ionics* **1995**, *75*, 203.
- [177] M. Varfolomeev et al., *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* **1975**, *11*, 1926.
- [178] H. D. Wiemhöfer, *Habilitationsschrift*, Universität Tübingen **1991**.
- [179] J. L. Pouchou, F. Pichoir, *Electron Probe Quantification*, K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury Eds., Plenum Press, New York **1991**, 31.
- [180] H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 251.
- [181] K. Nocker, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 699.
- [182] V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 97.
- [183] H. Schäfer, M. Binnewies, *Rev. Chim. Minér.* **1976**, *13*, 24.
- [184] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1999**.
- [185] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin **1991**.
-

- 
- [186] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1981**.
- [187] A. U. Seybolt, *Metal Handbook*, Cleveland **1948**, 1231.
- [188] JANAF *Thermochemical Tables*, 3<sup>rd</sup> Ed., American Chemical Society, American Institute of Physics, National Bureau of Standards, New York **1986**.
- [189] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1992**.
- [190] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford **1983**.
- [191] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 479, 105.
- [192] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1976**, 23, 775.
-

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name	Greta Ricarda Patzke
Anschrift	1. Appelstr. 33 30167 Hannover Tel.: (05 11) 70 45 31 2. Königsberger Str. 18 27321 Thedinghausen Tel.: (04 20 4) 76 83
Geburtsdatum und -ort	2. März 1974 in Bremen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

## Schulbildung

08/80 - 07/84	Grundschule Blender, Krs. Verden
08/84 - 06/86	Orientierungsstufe Thedinghausen
08/86 - 05/93	Domgymnasium Verden; Abschluß: Abitur (Note 1,0)
07/93	Teilnahme an der 25. Internationalen Chemie-Olympiade (Gold), Perugia; Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes

## Hochschulausbildung

10/93	Immatrikulation im Fach Chemie an der Universität Hannover
02/95	Diplomvorprüfung: <i>Anorganische Chemie: 0,7</i> <i>Organische Chemie: 0,7</i> <i>Physikalische Chemie: 1,0</i> <i>Physik: 1,3</i>

11/96

Diplomhauptprüfung:

*Anorganische Chemie: 1,0*

*Organische Chemie: 0,7*

*Physikalische Chemie: 0,7*

*Technische Chemie: 1,3*

12/96 - 06/97

Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Umland

*Note: 1,0*

*Gesamtnote: 0,9 - mit Auszeichnung*

08/97

Beginn der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Binnewies

10/97

Bewilligung von Promotionsstipendien durch:

- *Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie*

- *Studienstiftung des deutschen Volkes*

Annahme des letztgenannten Stipendiums

## Veröffentlichungen

- (1) G. R. Patzke, S. Locmelis, R. Wartchow, M. Binnewies, *J. Crystal Growth* **1999**, 203, 141.
- (2) G. R. Patzke, M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 33.
- (3) G. R. Patzke, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 143.
- (4) S. Locmelis, G. R. Patzke, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 661.
- (5) B. Schmidt, G. R. Patzke, *Synth. Commun.* **1999**, 29(6), 1025.
- (6) G. R. Patzke, J. Frackenpohl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, 46, 1007.
- (7) G. R. Patzke, J. Frackenpohl, H. Stückmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, submitted.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, im Juni 1999

Greta Ricarda Patzke