

Zur Darstellung und Reaktivität einiger  
intermetallischer Verbindungen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Thorsten Plaggenborg

geboren am 26. Januar 1970 in Hannover

November 1999

Rerent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.99

## Inhaltsübersicht

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung intermetallischer Verbindungen aus chemisch sehr unterschiedlichen Metallen durch den Chemischen Transport experimentell gezeigt und mit Hilfe der Thermodynamik beschrieben. Anschließend werden einige Aspekte der Reaktivität dieser Verbindungen angesprochen. Die Beschreibungen der Bildung durch thermodynamische Modellrechnungen zeigen in vielen Fällen eine große Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Resultaten und weisen so auf die richtige Interpretation der Ergebnisse hin.

Durch die Kombination der „edlen“ Metalle Kupfer, Silber und Nickel mit dem „unedlen“ Metall Gallium kann eine Vielzahl von intermetallischen Verbindungen dargestellt werden. Bei diesen Experimenten zeigt sich der Einfluß der Bodenkörperaktivität auf die Zusammensetzung der Gasphase und somit auf die Zusammensetzung des sich daraus bildenden Senkenbodenkörpers. Im System Kupfer / Gallium kann die Struktur der  $\gamma$ -Phase als  $I\bar{4}3m$  mit einer Gitterkonstante von  $a = 873.28$  pm bestimmt werden. In dieser Phase kann durch Röntgenbeugung eine Affinität von Kupferatomen und Leerstellen gezeigt werden.

Aus der Kombination der schon vorgestellten „edlen“ Metalle mit Zink als „unedlem“ Partner kann ebenfalls eine große Anzahl von intermetallischen Verbindungen dargestellt werden.

Durch die Experimente zur Modifizierung der intermetallischen Verbindungen kann gezeigt werden, daß Verbindungen aus Kupfer und Gallium durch Einwirkung von Natriumhydroxid in Form der wäßrigen Lösung oder auch der Schmelze verändert werden können. Durch die Reaktion der (Cu)-Phase mit flüssigem Natriumhydroxid bei Temperaturen von 350 °C und 500 °C können Profile der Galliumkonzentration aufgenommen werden. Damit ist es möglich, einen Diffusionskoeffizienten für Galliumatome in der kubisch-dichtesten Kugelpackung aus Kupferatomen zu bestimmen, der in der Größenordnung von  $7 \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s liegt. Durch das Herauslösen konnten Kristalle erhalten werden, die sich durch eine stark strukturierte Oberfläche auszeichneten. In den Bereichen dieser Risse kommt es zu einer sprunghaften Änderung der Galliumkonzentration. Aufgrund dieser Beobachtungen kann ein Modell entwickelt werden, das die morphologische Instabilität der Oberfläche beschreibt.

**Schlagerworte:** Chemischer Transport, Intermetallische Verbindungen, Reaktivität

## Abstract

The formation of intermetallic phases by chemical transport experiments and the reactivity of these compounds are described in this work. Experiments are consistent with thermodynamic calculations.

In the scope of this thesis the formation of intermetallic phases from metals that differ in their chemical properties will be shown by chemical transport and described by means of thermodynamic modeling. Some aspects of the reactivity of those compounds will be mentioned subsequently. A good agreement between calculations and experimental data is obtained in most cases.

By the combination of the „*noble*” metals copper, silver and nickel with the „*base*” metal gallium a multitude of the intermetallic compounds can be synthesized. Thermodynamic activities of the source material are of crucial influence in the transport process of the investigated intermetallic phases. In the copper / gallium system the structure of the  $\gamma$ -phase can be determined as  $\bar{I}43m$  with a lattice constant of  $a = 873.28$  pm. In this phase an affinity of copper atoms and vacancies can be shown by X-ray diffraction methods.

The combination of the already shown „*noble*” metals chosen with zinc as a „*base*” partner provides access to a great quantity of intermetallic phases.

Experiments referring to the chemical modification of intermetallic phases were performed. Intermetallic phases containing copper and gallium exhibit great reactivity towards aqueous and liquid sodium hydroxide. By the reaction of the (Cu)-phase with liquid sodium hydroxide at temperatures of 350°C and 500°C profiles of the gallium concentration can be obtained. These methods allow to determine a diffusion coefficient for gallium atoms in the cubic closed package of copper atoms at about  $7 \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s. Crystals with a largely structured surface can be obtained by the partial dissolution in liquid sodium hydroxide. In the area of these flaws a sudden alteration of the gallium concentration can be observed.

On the basis of these observations a model for the morphological instability is developed.

**Keywords:** Chemical Transport, Intermetallic Compounds, Reactivity

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 97 bis Oktober 99 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die interessante und zugleich dankbare Aufgabenstellung, die vielen Diskussionen, seine hilfsbereite und intensive Betreuung sowie für die Gewährung weitreichender Freiheiten zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten und die ständige Gesprächsbereitschaft.

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

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Janek, der auch während meiner Promotionszeit immer ein offenes Ohr und die Zeit für physiko-chemische Fragen eines Anorganikers hatte.

Bei Herrn Dr. J. Köpke und Herrn M. Hahn vom Institut für Mineralogie der Universität Hannover möchte ich mich für die Messungen an der Mikrosonde bedanken. Für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. R. Wartchow. Herrn Stephan Altmaier danke ich für die Durchführung der Oberflächenbestimmungen. Für die Konzentrationsbestimmungen mittels ICP-OES-Analysen möchte ich Herrn J. Priebe danken. Auch möchte ich mich bei der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn U. Löhr und den Glasbläsern C. Düngefeld und G. Scholz bedanken, die mich immer sehr zügig mit dem notwendigen Arbeitsmaterial versorgt haben. Herrn Dr. A. Schneider und Herrn H. Person danke ich für die Unterstützung zur Bewältigung der Struktur-Probleme.

Ein ganz großer Dank soll an dieser Stelle allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die stets freundschaftliche Atmosphäre und die vielen interessanten und zum Teil auch lustigen Diskussionen gelten. Stellvertretend möchte ich hier Andrea, Greta, Mike und Nils danken, die mir mit ihren Kommentaren das Leben zwar nicht einfacher gemacht haben, die aber doch direkt zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben. Auch möchte ich Steffi für die Durchführung der pulverdiffraktometrischen Messungen und Andreas für die vielen Gespräche und Ideen danken.

Schließlich danke ich ganz besonders meinen Eltern, die mir das Studium überhaupt ermöglicht haben, meinen Geschwistern und meiner Freundin Sabine für das Verständnis und das Interesse an meiner Arbeit sowie die stetige Unterstützung in allen Bereichen.

Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b><i>Einleitung und Zielsetzung</i></b> _____	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Grundlegendes über Metalle</i></b> _____	<b>3</b>
<b>3</b>	<b><i>Der Chemische Transport</i></b> _____	<b>7</b>
3.1	<b>Grundlagen zum chemischen Transport</b> _____	<b>7</b>
3.2	<b>Thermodynamische Betrachtungen zum Chemischen Transport</b> _____	<b>8</b>
3.3	<b>Das komplexe Transportmodell</b> _____	<b>10</b>
3.4	<b>Das <math>K_p</math>-Programm</b> _____	<b>11</b>
3.5	<b>Gegenüberstellung der thermodynamischen Werte einiger Chloride und Iodide</b> _____	<b>16</b>
<b>4</b>	<b><i>Diffusion in Festkörpern</i></b> _____	<b>21</b>
4.1	<b>Phänomenologische Beschreibung der Diffusion in Festkörpern, die Fick'schen Gesetze</b> _____	<b>21</b>
4.2	<b>Diffusion von Leerstellen</b> _____	<b>24</b>
4.3	<b>Atomistische Beschreibung der Diffusion in Festkörpern</b> _____	<b>27</b>
4.3.1	Diffusion über Zwischengitterplätze _____	<b>28</b>
4.3.2	Diffusion über thermische Leerstellen _____	<b>28</b>
4.3.3	Atomistische Betrachtung der Leerstellenwanderung in einem Kristall mit konstanter Leerstellenkonzentration am Rand _____	<b>29</b>
4.3.4	Atomistische Betrachtung der Konzentrationänderungen in einem Kupfer/Gallium-Mischkristall während des Herauslösen des Galliums _____	<b>31</b>
<b>5</b>	<b><i>Analysenmethoden</i></b> _____	<b>37</b>
5.1	<b>Oberflächenmethoden</b> _____	<b>37</b>
5.2	<b>Volumenmethoden</b> _____	<b>38</b>
<b>6</b>	<b><i>Allgemeine Versuchsdurchführung</i></b> _____	<b>40</b>
<b>7</b>	<b><i>Experimente zum Chemischen Transport</i></b> _____	<b>42</b>
7.1	<b>Chemischer Transport im System Kupfer / Gallium</b> _____	<b>42</b>
7.1.1	Berechnung der Löslichkeiten im System Kupfer / Gallium mit der $K_p$ -Methode _____	<b>42</b>
7.1.2	Das System Kupfer / Gallium _____	<b>48</b>
7.1.3	Die feste Lösung von Gallium in Kupfer _____	<b>54</b>
7.1.4	Die kubische $\beta$ -Phase im System Kupfer / Gallium _____	<b>57</b>
7.1.5	Die hexagonale $\zeta$ -Phase im System Kupfer / Gallium _____	<b>58</b>

7.1.6	Die kubische $\gamma$ -Phase	58
7.1.7	Zusammenfassung zum System Kupfer / Gallium	67
<b>7.2</b>	<b>Chemischer Transport im System Silber / Gallium</b>	<b>68</b>
7.2.1	Berechnung der Löslichkeiten im System Silber / Gallium mit der $K_p$ -Methode	68
7.2.2	Das System Silber / Gallium	70
7.2.3	Die feste Lösung von Gallium in Silber	74
7.2.4	Die hexagonale $\zeta$ -Phase im System Silber / Gallium	75
7.2.5	Die hexagonale $\zeta'$ -Phase im System Silber / Gallium	76
7.2.6	Zusammenfassung zum System Silber / Gallium	77
<b>7.3</b>	<b>Chemischer Transport im System Nickel / Gallium</b>	<b>78</b>
7.3.1	Berechnung der Löslichkeiten im System Nickel / Gallium mit der $K_p$ -Methode	78
7.3.2	Das System Nickel / Gallium	80
7.3.3	Die feste Lösung von Gallium in Nickel	83
7.3.4	Die kubische $\alpha'$ -Phase im System Nickel / Gallium	84
7.3.5	Die $\delta$ -Phase im System Nickel / Gallium	86
7.3.6	Die hexagonale $\gamma$ -Phase	87
7.3.7	Die orthorombische $\gamma'$ -Phase	87
7.3.8	Zusammenfassung zum System Nickel / Gallium	89
<b>7.4</b>	<b>Chemischer Transport im System Kupfer / Zink</b>	<b>90</b>
7.4.1	Berechnung der Löslichkeiten im System Kupfer / Zink mit der $K_p$ -Methode	90
7.4.2	Das System Kupfer / Zink	92
7.4.3	Die (Cu)-Phase im System Kupfer / Zink	96
7.4.4	Die rhomboedrische Phase CuZn im System Kupfer / Zink	97
7.4.5	Die kubische $\beta'$ Phase im System Kupfer / Zink	97
7.4.6	Die kubische $\gamma$ -Phase im System Kupfer / Zink	98
7.4.7	Die hexagonale $\delta$ -Phase im System Kupfer / Zink	98
7.4.8	Die hexagonale $\epsilon$ -Phase im System Kupfer / Zink	99
7.4.9	Die hexagonale (Zn)-Phase im System Kupfer / Zink	99
7.4.10	Zusammenfassung zum System Kupfer / Zink	100
<b>7.5</b>	<b>Chemischer Transport im System Silber / Zink</b>	<b>101</b>
7.5.1	Berechnung der Löslichkeiten im System Silber / Zink mit der $K_p$ -Methode	101
7.5.2	Das System Silber / Zink	103
7.5.3	Die dargestellten Phasen im System Silber / Zink	106
<b>7.6</b>	<b>Chemischer Transport im System Nickel / Zink</b>	<b>109</b>
7.6.1	Berechnung der Löslichkeiten im System Nickel / Zink mit der $K_p$ -Methode	109
7.6.2	Das System Nickel / Zink	111
<b>8</b>	<b>Experimente zur Modifizierung der intermetallischen Verbindungen</b>	<b>116</b>

<b>8.1</b>	<b>Modifizierung in wäßrigen Lösungen</b>	<b>117</b>
8.1.1	Löseversuche mit verdünnter Salzsäure	117
8.1.2	Löseversuche mit Wasserstoffperoxidlösungen	119
8.1.3	Löseversuche mit Natriumhydroxidlösungen	121
<b>8.2</b>	<b>Modifizierung mit flüssigem Natriumhydroxid</b>	<b>126</b>
<b>8.3</b>	<b>Morphologische Betrachtungen zur Modifizierung der intermetallischen Phasen</b>	<b>136</b>
<b>8.4</b>	<b>Modifizierungen an Kristallen der <math>\gamma</math>-Phase im System Kupfer / Gallium</b>	<b>143</b>
<b>9</b>	<b><i>Zusammenfassung und Diskussion</i></b>	<b>147</b>

## Teil I: Einführung und theoretische Grundlagen

### **1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG**

Intermetallische Verbindungen spielen zum einen als Gebrauchsmetalle eine nicht wegzudenkende Rolle im täglichen Leben. Für Forschung und Technik spielt ihre Verwendung als Katalysator eine gleichfalls fundamentale Rolle. Genannt seien hier stellvertretend drei Beispiele [1]:

- Abgas-Katalysator (Platin oder Rhodium auf einem Magnesium-Alumosilikat)
- Hydrierungskatalysator (*Raney-Nickel*, eine Phase bestehend aus Nickel mit kleinen Anteilen Aluminium)
- Katalysatoren auf Kupfer-Basis bei der *Rochow-Synthese* oder der selektiven Oxidation von Alkoholen

Trotz dieser enormen Bedeutung mangelt es nicht selten an geeigneten Präparationsmethoden für bestimmte intermetallische Phasen.

Schon in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts gelang VAN ARKEL und DE BOER [2] die Präparation reiner Metalle durch Abscheidung aus der Gasphase. Dieses Prinzip nahm einige Jahrzehnte später SCHÄFER [3] auf und prägte den Begriff „Chemische Transportreaktion“. Seit diesen Arbeiten ist der Chemische Transport eine wichtige präparative Methode in der Chemie geworden. Im Arbeitskreis BINNEWIES konnte in den letzten Jahren eine große Anzahl von intermetallischen Systemen durch die Verwendung von Transportreaktionen zugänglich gemacht werden [4]. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag auf dem gleichzeitigen Transport chemisch „ähnlicher“ Metalle. Als Transportmittel kommen im Prinzip bevorzugt Halogene und Halogenverbindungen in Frage. Die Halogene bieten sich durch die Stabilität und Flüchtigkeit der gebildeten Gasphasenspezies an. Durch die chemische „Ähnlichkeit“ konnte erwartet werden, daß der Anteil der Gasphasenspezies der verwendeten Metalle in der Gasphase vergleichbar ist. Der entscheidende Einfluß ist die Affinität der Metalle zu den verwendeten Transportmitteln. Eine Chemische Transportreaktion sollte immer dann hohe Transportraten erwarten lassen, wenn die Löslichkeiten der beteiligten Spezies, genauer deren Löslichkeitsdifferenzen, in einer vergleichbaren Größenordnungen liegen. Es stellte sich nun die Frage, wie weit man die chemische „Ähnlichkeit“ der verwendeten Metalle verringern und

trotzdem noch einen Transport erzielen kann. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Metalle Kupfer [5] und Gallium [6] sind schon grundlegende Transportbedingungen gefunden worden. Durch die Verwendung von Halogenen als Transportmittel ergibt sich allerdings die Schwierigkeit, daß sich die Partialdrücke der gebildeten Halogenide der „edlen“ und der „unedlen“ Komponente deutlich unterscheiden werden. Durch die starke Affinität des unedlen Metalls zum Transportmittel sollte der Partialdruck der entsprechenden Gasphasenspezies recht groß sein. Der Partialdruck des Halogenids des edlen Metalls sollte demnach sehr viel kleiner sein, was den Transport dieser Komponente erschweren dürfte. Es stellt sich im Rahmen dieser Arbeit die Frage, ob es möglich ist, z.B. Kupfer und Gallium in einer Chemischen Transportreaktion so zu kombinieren, daß intermetallische Verbindungen dieser Metalle erhalten werden können.

Die Arbeitsgruppe von VON SCHNERING [7] konnte 1982 die unterschiedlichen Reaktivitäten von Lithium und Germanium ausnutzen, um  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$  durch Herauslösen des Lithiums in eine metastabile, bis dahin unbekannte Modifikation des Germaniums zu überführen. So erhaltene Phasen sollten interessante chemische und strukturelle Eigenschaften aufweisen. Einen solchen Vorgang an wohlausgebildeten Einkristallen von intermetallischen Phasen zu untersuchen, stellt einen besonderen Reiz dar, der Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf liefern kann. Sollte es möglich sein, durch Chemischen Transport intermetallische Verbindungen aus chemisch sehr verschiedenen Metallen darzustellen, bietet sich die Möglichkeit, die erhaltenen Phasen durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Komponenten analog zu den Arbeiten von VON SCHNERING partiell zu zersetzen.

## **2 GRUNDLEGENDES ÜBER METALLE**

Da sich diese Arbeit eingehend mit Metallen beschäftigt, sollen hier noch einmal grundlegende Eigenschaften von Metallen beschrieben werden.

Metalle werden im allgemeinen feste und flüssige Stoffe genannt, die eine mit steigender Temperatur stetig abnehmende, bei Zimmertemperatur jedoch noch verhältnismäßig große Leitfähigkeit für den elektrischen Strom besitzen [8]. Diese Definition läßt sich auf vier fünftel aller natürlich vorkommenden Elemente anwenden. Eine wichtige Eigenschaft von Metallen ist die Beschreibung durch das „Bändermodell“, nach dem die Metalle als „dreidimensionales Elektronengas“ aufgefaßt werden können [9].

Die Bänder in Metallen entstehen durch Kombination von  $n$  Atomorbitalen der Valenzelektronen zu  $n$  Molekülorbitalen. Da die Energiedifferenzen zwischen diesen Molekülorbitalen ununterscheidbar klein sind, entsteht ein Energieband, in dem die delokalisierten Elektronen frei beweglich sind und dadurch die elektrische Leitfähigkeit bewerkstelligen. Durch eine wellenmechanische Berechnung kommt man zu der Aussage, daß in einem voll besetzten Band keine elektrische Leitfähigkeit vorliegt, wobei in einem nur halb besetzten Band die effektiv nutzbare Elektronendichte am größten ist. Demnach sollten nur solche Metalle eine elektrische Leitfähigkeit besitzen, deren oberstes Band nicht vollständig besetzt ist, wodurch die Erdalkalimetalle den elektrischen Strom eigentlich nicht leiten sollten. Da die Aufspaltung der Bänder aber häufig sehr groß ist, kommt es in vielen Fällen zu Überlappungen benachbarter Bänder, wodurch sich die Besetzung der Bänder ändern kann. In Abbildung 3.1-1 ist als Beispiel für eine solche Bandüberlappung ein Ausschnitt der Bandstruktur von Kupfer wiedergegeben, wobei auf der Abszisse der Atomabstand, auf der Ordinate die Energie aufgetragen ist.

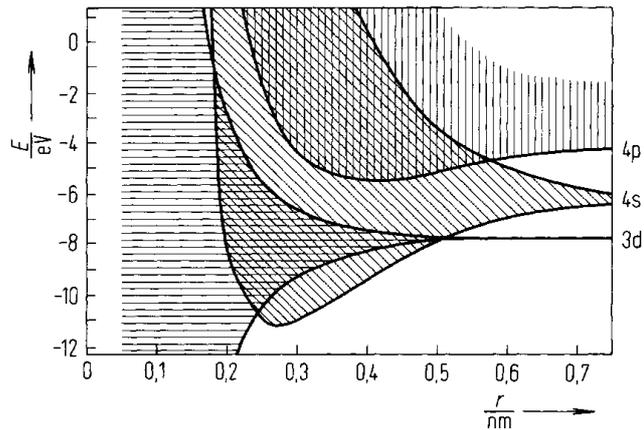


Abbildung 3.1-1: Ausschnitt der Bandstruktur im Kupfer [10]

Beim Gleichgewichtsabstand des Kupfers von 255 pm erkennt man eine für die Übergangsmetalle typische Überlappung des 4s-Bandes mit dem 3d- und dem 4p-Band. Als Konsequenz der Bandüberlappungen weicht die Besetzung der Bänder von der der Atomorbitale ab, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der Metalle erklärt werden kann (elektrische Leiter 1. Ordnung).

Intermetallische Phasen sind Verbindungen aus zwei verschiedenen Metallen, die ausschließlich aus Metallatomen aufgebaut sind und durch metallische Bindungen zusammengehalten werden. Verschiedene Metalle lassen sich im geschmolzenen Zustand sehr häufig mischen. Beim langsamen Abkühlen kann sich die Schmelze entmischen, wobei verschiedene Möglichkeiten auftreten können.

- ◆ Die Metalle kristallisieren getrennt (vollständige Entmischung).
- ◆ Zwei Sorten von festen Lösungen kristallisieren (Mischbarkeit mit Mischungslücke).
- ◆ Es kristallisieren intermetallische Verbindungen.

Die Tendenz zur Bildung von festen Lösungen hängt in erster Linie von der chemischen Verwandtschaft und der relativen Größe der Atome der beteiligten Metalle ab. Zwei chemisch „ähnliche“ Metalle, insbesondere solche aus der gleichen Gruppe, deren Atomradien sich um nicht mehr als 15% unterscheiden, bilden im allgemeinen feste Lösungen mit vollständiger

Mischbarkeit (z.B. Ag / Au). Bei chemisch weniger „ähnlichen“ Elementen kann eine begrenzte Mischbarkeit auftreten (z.B. Cu / Zn). Sind die Elemente chemisch noch „unähnlicher“ oder die Atomradien deutlich unterschiedlich, bilden sich häufig intermetallische Verbindungen. Da beim Übergang zu einer geordneten Struktur durch die höhere Symmetrie aber die Entropie abnimmt, muß die Bildungsenthalpie negativ sein, damit die Gibbs-Enthalpie dieses spontanen Vorgangs negativ bleibt. Dieser Energiegewinn ist auf die größeren Bindungskräfte zurückzuführen, die durch die bessere Raumerfüllung mit dichter aneinandergerückten Atomen zustandekommt, da sich verschieden große Kugeln dichter packen lassen.

Die wohl wichtigsten Vertreter der intermetallischen Verbindungen stellen die ZINTL-, die HUME-ROTHERY- und die LAVES-Phasen dar.

Unter ZINTL-Phasen versteht man Verbindungen mit einer elektropositiven, kationischen und einer anionischen Komponente mit mäßig großer Elektronegativität. Diese formale Betrachtungsweise läßt die tatsächlichen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. elektrische Leitfähigkeiten, außer acht. Durch die großen Elektronegativitätsdifferenzen bilden sich intermetallische Phasen mit heteropolarem Bindungscharakter.

HUME-ROTHERY-Phasen oder messingartige Phasen sind Legierungssysteme, die von den Übergangsmetallen der Gruppen 3 bis 11 (T<sub>2</sub>-Metalle) mit Metallen der Gruppen 13 bis 15 (B-Metalle) gebildet werden. Sie können dann intermetallische Verbindungen mit den drei definierten Phasen β, γ und ε bilden, wenn der Quotient aus der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahl der Atome einen für den Gittertyp charakteristischen Wert annimmt.

Tabelle 3.1-1: Valenzelektronenkonzentrationen der HUME-ROTHERY-Regel

<i>Valenzelektronen-Konzentration</i>	<i>Gittertyp</i>	<i>Strukturtyp</i>	<i>Phase</i>
21:14 (3 : 2)	kubisch-raumzentriert	W	β
21:13	kompliziert kubisch	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	γ
21:12 (7 : 4)	hexagonal dichteste Packung	Mg	ε

Die HUME-ROTHERY-Phasen können somit als klassische Beispiele für den strukturbestimmenden Einfluß der Valenzelektronenkonzentration angesehen werden. HUME-ROTHERY-Phasen sind nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Phasen, deren angegebenen Formeln nur die idealisierten Zusammensetzungen angeben.

LAVES-Phasen sind sehr häufig auftretende intermetallische Verbindungen der Zusammensetzung  $MM_2'$ . Sie werden überwiegend von Metallen der Gruppen 1 bis 11 gebildet, bei denen das Verhältnis der Atomradien einen Wert von ca. 1.22 besitzen. Die M-Atome bilden ein kubisches Zinkblende-Gitter ( $MgCu_2$ ), ein hexagonales Wurzit-Gitter ( $MgZn_2$ ) oder ein Kombinationsgitter ( $MgNi_2$ ). LAVES-Phasen bilden dicht gepackte Strukturen mit stöchiometrischen Zusammensetzungen, deren Aufbau durch geometrische Faktoren bestimmt wird.

Die große technische Bedeutung der Metalle beruht darauf, daß sich ihre Eigenschaften durch die Bildung von Legierungen, durch Verformung und Wärmebehandlung in weiten Grenzen beeinflussen lassen. Man benutzt sie feinverteilt als Katalysatoren zur Herstellung metallorganischer Verbindungen und für Synthesen. Werden Metalle nach ihrer Oxidierbarkeit, d.h. nach ihrer Tendenz, Kationen zu bilden, geordnet, ergibt sich die Spannungsreihe der Metalle, aus der sich der „*edle*“ bzw. „*unedle*“ Charakter ableiten läßt [11]. Verknüpft man die Spannungsreihe mit den Standard- Elektrodenpotentialen ( $E^0$ ), erkennt man, daß „*unedle*“ Metalle ein stark negatives Potential für die Reaktion  $M^{n+} + n e^- \rightarrow M$  aufweisen, während „*edle*“ Vertreter ein deutlich positives Potential zeigen. *Raney-Nickel* ist ein typischer Metallkatalysator, der durch einen geringen Anteil Aluminium eine hohe katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Doppel- und Dreifachbindungen in Olefinen (z.B. bei der Fetthärtung) [1] aufweist. *Raney-Nickel* ist also eine intermetallische Phase aus einem „*unedlen*“ (Aluminium) und einem relativ „*edlen*“ Metall (Nickel).

### 3 DER CHEMISCHE TRANSPORT

Das Prinzip des Chemischen Transports wurde bereits von MOND 1899 grundlegend erkannt [12]. 1962 hat SCHÄFER [3] die Prinzipien überarbeitet und zusammengefaßt. Die dort getroffenen Annahmen gelten im Prinzip noch heute und bestimmen die Grundlagen der Arbeitsweise beim Chemischen Transport. Für die grundlegenden Überlegungen erweist sich es sich als übersichtlicher, die Temperatur in Kelvin [K] anzugeben.

#### 3.1 GRUNDLAGEN ZUM CHEMISCHEN TRANSPORT

Beim Chemischen Transport wird ein fester oder flüssiger Bodenkörper bei einer Temperatur  $T_1$  mit Hilfe eines gasförmigen Transportmittels gemäß Gleichung 3.1-1 reversibel in eine bei dieser Temperatur gasförmige Verbindung überführt.



Für den Transport von Metallen werden vorwiegend Halogene oder Halogenwasserstoffverbindungen, aber auch Kohlenmonoxid oder Ammoniumchlorid, als Transportmittel verwendet. Bei der Verwendung eines Strömungsrohres wird das Edukt in einem Rohr vorgelegt, durch den ein konstanter Volumenstrom des Transportmittels strömt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Transport allerdings ausschließlich in verschlossenen Ampullen durchgeführt. Nachdem die Edukte und das Transportmittel in die Ampulle eingebracht worden sind, wird die Ampulle verschlossen und waagrecht in einen Zweizonenofen eingebracht. Auf der Seite des Quellbodenkörpers stellt sich bei einer Temperatur  $T_1$  das Gleichgewicht ein. Durch die Variation der Temperatur kommt es zu einer anderen Gleichgewichtslage auf der Senkenseite, wodurch die zu transportierenden Stoffe abgeschieden werden. Durch die verschiedenen Gleichgewichtslagen kommt es zur Ausbildung eines Gradienten des Chemischen Potentials und damit auch zu einem Gradienten der Aktivität bzw. der Partialdrücke, der einen Teilchenfluß auslöst. Im einfachsten Fall wählt man die Parameter für den Transport in der Art, daß dieser Teilchenfluß als rein diffusionsbestimmt beschrieben werden kann, was bei Temperaturdifferenzen im Bereich von 100 K und Drücken zwischen  $10^2$  Pa und  $10^6$  Pa als gegeben angesehen werden darf. Nach einiger Zeit hat sich die gesamte Ampulle in einen stationären Zustand versetzt, der durch die Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies bestimmt wird. Abbildung 3.1-1 verdeutlicht den schematischen Aufbau einer Transportampulle .

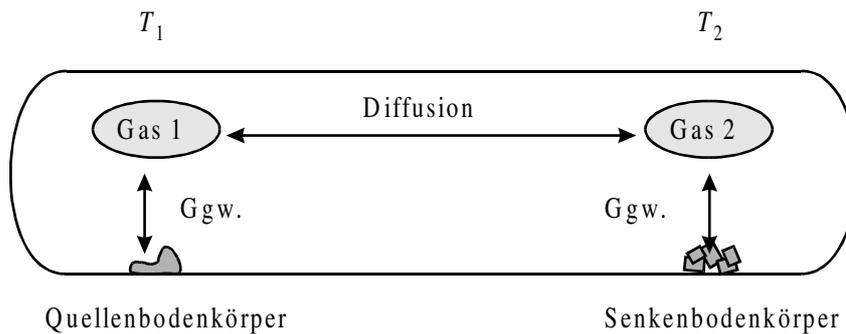


Abbildung 3.1-1: Transportampulle mit herrschenden Gleichgewichten

Betrachtet werden drei Teilreaktionen:

- ◆ Gleichgewichtseinstellung auf der Quellenseite.
- ◆ Diffusion zwischen den Gleichgewichtsräumen.
- ◆ Gleichgewichtseinstellung auf der Senkenseite.

Zur Beschreibung der Vorgänge während eines Transportprozesses, sind von SCHÄFER [FEHLER! TEXTMARKE NICHT DEFINIERT.] einige Annahmen getroffen worden. In vielen Fällen muß ein Gleichgewicht mit mehr als zwei gasförmigen Stoffen betrachtet werden, in dem ein Stofftransport durch Diffusion erfolgt. Im vereinfachten Fall der Rechnung mit der „hypothetischen Trennwand“ wird für alle beteiligten Gasphasenspezies ein mittlerer Diffusionskoeffizient eingeführt, der für die meisten Fälle hinreichend genau ist. Für eine ausführliche Beschreibung der Annahmen sei auf die Arbeiten von SCHÄFER [3] und BINNEWIES [13] hingewiesen.

### 3.2 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN ZUM CHEMISCHEN TRANSPORT

Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die allgemeine Transportgleichung (Gl. 3.1-1) berechnet sich für den Fall, daß nur die drei Spezies A, B und C an der Reaktion beteiligt sind, wie in Gl. 3.2-1 wiedergegeben.

$$K_p = \frac{p_C^{v_C}}{p_B^{v_B} \cdot a_A^{v_A}} \quad \text{Gl. 3.2-1}$$

Die Gleichgewichtskonstante läßt sich die auch direkt aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  berechnen [10].

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_R G}{RT} = -\frac{\Delta_R H}{RT} + \frac{\Delta_R S}{R} \quad \text{Gl. 3.2-2}$$

Aus Gl. 3.2-2 erkennt man den Einfluß der Reaktionsenthalpie auf die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ , während die Reaktionsentropie nur einen, in erster Näherung konstanten, additiven Beitrag zur Größe von  $K_p$  beiträgt. Aus dieser einfachen Betrachtungsweise ergibt sich ein exothermer Transport, also ein Transport von der kalten in die heiße Zone, wenn die Gasphasenreaktion eine negative Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R H < 0$ ) aufweist. Besitzt die Gasphasenreaktion hingegen eine positive Reaktionsenthalpie ( $\Delta_R H > 0$ ), so ergibt sich ein Transport von der heißen in die kältere Zone, was als endotherme Transportreaktion bezeichnet wird.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Modell von SCHÄFER [3] zur Beschreibung des Chemischen Transportes ist die Diffusion in der Gasphase, die dem 1. FICK'schen Gesetz [14] gehorcht. Hierdurch ist die Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte über den beiden Bodenkörpern als gegeben anzunehmen, was den Vorteil hat, daß kinetische Aspekte wie z.B. die Keimbildung in der Beschreibung vernachlässigt werden können. Mit Hilfe dieser Modellvorstellungen leitet SCHÄFER einen Ausdruck zur Berechnung der Transportraten für einfach überschaubare Transporte ab, der in Gl. 3.2-3 wiedergegeben ist.

$$\dot{n}_A = \frac{n_A}{t} = \frac{v_A}{v_C} \cdot \frac{\Delta p_C}{\sum p} \cdot \frac{D \cdot q \cdot T^{0.8}}{s} \cdot 1.8 \cdot 10^{-4} \quad [\text{mol} / \text{h}] \quad \text{Gl. 3.2-3}$$

$\dot{n}_A$  Transportrate der Komponente A [mol/h]

$n_A$  transportierte Stoffmenge der Komponente A [mol]

$v_A, v_C$  Stöchiometriefaktoren des Bodenkörpers A und der Gasphasenspezies C in der Gleichung 3.1-1

$\Delta p_C$	Partialdruckdifferenz der Gasphasenspezies C zwischen den beiden Subsystemen Gas <sub>1</sub> und Gas <sub>2</sub> [atm]
$\sum p$	Summe aller Partialdrücke im System
$D$	mittlerer Diffusionskoeffizient $D = 0.1$ [cm <sup>2</sup> /s]
$q$	Querschnitt der Diffusionsstrecke [cm <sup>2</sup> ]
$s$	Länge der Diffusionsstrecke [cm]
$t$	Transportzeit [h]
$T$	mittlere Temperatur [K]

Diese einfache Beziehung (Gl. 3.2-3) gilt aber nur für Reaktionen ohne Molzahländerung in der Gasphase, d.h.  $\nu_B = \nu_C$ . Außerdem geht diese Gleichung von einem mittleren Diffusionskoeffizienten aus, der durch die halbempirische Gleichung Gl. 3.2-4 mit  $\sum p_0 = 1$  atm und  $T_0 = 273.15$  K wiedergegeben ist.

$$D = D_0 \left[ \frac{\sum p_0 \cdot T}{\sum p \cdot T_0} \right]^{1.8} \quad \text{Gl. 3.2-4}$$

Mit Hilfe der Gl. 3.2-4 ist es möglich, Transportraten für einfache Transportreaktionen abzuschätzen.

### 3.3 DAS KOMPLEXE TRANSPORTMODELL

Die wenigsten Transportreaktionen lassen sich mit der Gleichung 3.2-3 beschreiben, da die Formel streng genommen nur für Transportreaktionen gilt, die sich mit einer einzigen Reaktionsgleichung beschreiben lassen. Durch eine Molzahländerung während einer Reaktion kommt es zu einer Überlagerung einer gerichteten Strömung mit dem diffusiven Teilchenfluß, der durch den Gradienten der Partialdrücke hervorgerufen wird. Diese Überlagerung wird im einfachen Transportmodell vernachlässigt, weshalb SCHÄFER [15] 1973 für die Beschreibung komplexer Systeme, mit mehreren unabhängigen Gleichgewichtsreaktionen den Begriff der Löslichkeit  $\lambda$  einführte. Gleichung 3.3-1 gibt eine Definition der Gasphasenlöslichkeit des Bodenkörpers A in der Gasphase.

$$\lambda_A = \frac{\sum k_A \cdot n_A}{\sum k_L \cdot n_L} \quad \text{Gl. 3.3-1}$$

In Gl. 3.3-1 gibt  $\sum k_A \cdot n_A$  die gewichtete Summe der Molzahlen aller Gasteilchen an, die Atome des Bodenkörpers A enthalten, während  $\sum k_L \cdot n_L$  die gewichtete Summe der Molzahlen aller Gasteilchen, die das Lösemittel L enthalten, wiedergibt. Die Faktoren  $k_A$  und  $k_L$  zeigen die Gewichtung der einzelnen Spezies. Nimmt man neben dem idealen Charakter des Gases weiter ein isothermes geschlossenes System an, kann man die Teilchenzahlen den Partialdrücken proportional setzen, was in Gleichung 3.3-2 beachtet wurde.

$$\lambda_A = \frac{\sum k_A \cdot p_A}{\sum k_L \cdot p_L} \quad \text{Gl. 3.3-2}$$

Um die Gewichtung der Molzahlen zu erläutern, soll die Löslichkeit von Kupfer im System Kupfer / Iod gezeigt werden. Betrachtet man nur die Gasphasenspezies CuI, Cu<sub>3</sub>I<sub>3</sub>, I<sub>2</sub> und I ergibt sich die Löslichkeit, wie sie in Gleichung 3.3-3 wiedergegeben ist.

$$\lambda_{\text{Cu}} = \frac{p_{\text{CuI}} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3}}{p_{\text{CuI}} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3} + 2 \cdot p_{\text{I}_2} + p_{\text{I}}} \quad \text{Gl. 3.3-3}$$

### 3.4 DAS $K_p$ -PROGRAMM

Die Berechnung der Löslichkeit  $\lambda_i$  beim Komplexen Transportmodell wird schon bei einfacheren Systemen schnell unübersichtlich und kompliziert, weshalb die  $K_p$ -Methode heute eigentlich nur noch in Kombination mit einem Computer genutzt wird. Einige einfache Rechnungen und die Grundlagen dieser Programmierung wurden von BINNEWIES [13] beschrieben und in vielen Veröffentlichungen [4] umgesetzt. Entscheidend ist die Tatsache, daß auch in einem sehr komplexen System nur ein Gleichgewichtszustand für die Partialdrücke aller beteiligten Spezies existiert. Die Lösung dieses Gleichgewichtssystems wird durch eine iterative Verknüpfung der Partialdrücke mit der Stoffbilanz des eingesetzten Transportmittels ermöglicht. Durch die Leistungsfähigkeit heutiger Personalcomputer ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie in die Berechnung einfließen zu lassen. In Gleichung 3.4-1 ist die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie wiedergegeben.

$$\Delta_R G_T^0 = \Delta_R H_T^0 - T \cdot \Delta_R S_T^0 \quad \text{Gl. 3.4-1}$$

Häufig ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie in der Form der  $c_p$ -Funktion bekannt und tabelliert [13], was die Eingabe der Werte stark vereinfacht und die Fehler verringert. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich aus der Standardreaktionsenthalpie und der Wärmekapazität  $c_p$ . Gl. 3.4-2 gibt diesen Zusammenhang wieder.

$$\Delta_R H_T^0 = \Delta_R H_{298\text{K}}^0 + \int_{298\text{K}}^T c_p dT \quad \text{Gl. 3.4-2}$$

Die Berechnung der Entropie ist in Gl. 3.4-3 wiedergegeben.

$$\Delta_R S_T^0 = \Delta_R S_{298\text{K}}^0 + \int_{298\text{K}}^T \frac{c_p}{T} dT \quad \text{Gl. 3.4-3}$$

Häufig sind allerdings die Wärmekapazitäten nicht bekannt. In einigen Fällen sind noch nicht einmal die Bildungsenthalpien und die Entropien experimentell bestimmt, weshalb oft auf Schätzungen zurückgegriffen werden muß. Einige Beispiele zur Abschätzung von thermodynamischen Werten sind von SCHÄFER [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**,16] aufgelistet worden. Der Transport findet in vielen Fällen in geschlossenen Ampullen statt. Der Druck in der Ampulle ist direkt mit der mittleren Transporttemperatur verknüpft, da die  $K_p$ -Methode die Löslichkeit jeweils nur für eine Temperatur berechnet. Das System kann also als isochor und in erster Näherung als isotherm betrachtet werden. Für diesen Fall ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenergie  $\Delta_R U_T^0$  der einzelnen Spezies, wie Gl. 3.4-4 wiedergibt, während die Temperaturabhängigkeit der Entropie in Gl. 3.4-5 gezeigt wird.

$$\Delta_R U_T^0 = \Delta_R U_{298\text{K}}^0 + \int_{298\text{K}}^T c_v dT \quad \text{Gl. 3.4-4}$$

$$\Delta_R S_T^0 = \Delta_R S_{298\text{K}}^0 + \int_{298\text{K}}^T \frac{c_v}{T} dT \quad \text{Gl. 3.4-5}$$

Die Innere Energie  $U$  und die Enthalpie  $H$  unterscheiden sich nur durch die Volumenarbeit, die in Gleichung 3.4-6 gezeigt wird. Im isochoren Fall ist die Volumenarbeit nur durch die Druckdifferenz gegeben.

$$\Delta_R U_{298K}^0 = \Delta_R H_{298K}^0 + Vdp + pdV \quad \text{Gl. 3.4-6}$$

Die molaren Wärmekapazitäten sind über die Universelle Gaskonstante miteinander verknüpft:

$$c_v = c_p - R \quad \text{Gl. 3.4-7}$$

Die Innere Energie  $A$  ergibt sich analog der Gibbs-Enthalpie aus Gl. 3.4-8:

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R U_T^0 - T \cdot \Delta_R S_T^0 \quad \text{Gl. 3.4-8}$$

Aus der Verknüpfung der Gleichung 3.4-8 mit der Gleichung 3.4-4 und Gleichung 3.4-5 ergibt sich Gleichung 3.4-9:

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R U_{298K}^0 + \int_{298K}^T c_v dT - T \cdot \left( \Delta_R S_{298K}^0 + \int_{298K}^T \frac{c_v}{T} dT \right) \quad \text{Gl. 3.4-9}$$

Ersetzt man nun die Energie  $U$  durch die Enthalpie  $H$  gemäß Gl. 3.4-6, wobei  $pdV$  bei konstanten Volumen wegfällt, ergibt sich Gl. 3.4-10.

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R H_{298K}^0 + Vdp + \int_{298K}^T c_v dT - T \cdot \left( \Delta_R S_{298K}^0 + \int_{298K}^T \frac{c_v}{T} dT \right) \quad \text{Gl. 3.4-10}$$

Ersetzt man die Wärmekapazität  $c_v$  gemäß Gl. 3.4-7 durch  $c_p$ , kommt man zu Gl. 3.4-11:

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R H_{298K}^0 + \int_{298K}^T (c_p - R) dT - T \cdot \left( \Delta_R S_{298K}^0 + \int_{298K}^T \frac{c_p - R}{T} dT \right) + Vdp \quad \text{Gl. 3.4-11}$$

Nach dem Aufteilen der Integrale ergibt sich Gl. 3.4-12:

$$\Delta_R A_T^0 = \underbrace{\Delta_R H_{298K}^0}_{298K} + \underbrace{\int_{298K}^T c_p dT}_{298K} - \int_{298K}^T R dT - T \cdot \left( \underbrace{\Delta_R S_{298K}^0}_{298K} + \int_{298K}^T \frac{c_p}{T} dT - \int_{298K}^T \frac{R}{T} dT \right) + Vdp$$

Gl. 3.4-12

Wie leicht zu erkennen ist, geben die unterstrichenen Teile in Gl. 3.4-12 die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie (Gl. 3.4-2) und der Entropie (Gl. 3.4-3) für konstanten Druck wieder, wodurch sich die Gleichung zu Gl. 3.4-13, bzw. mit Hilfe der Gibbs-Enthalpie (Gl. 3.4-1) zu Gl. 3.4-14 vereinfachen läßt.

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R H_T^0 - \int_{298K}^T R dT - T \cdot \left( \Delta_R S_T^0 - \int_{298K}^T \frac{R}{T} dT \right) + Vdp \quad \text{Gl. 3.4-13}$$

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R G_T^0 - \int_{298K}^T R dT + T \cdot \int_{298K}^T \frac{R}{T} dT + Vdp \quad \text{Gl. 3.4-14}$$

Löst man nun die übriggebliebenen Integrale, ergibt sich als Endergebnis Gl. 3.4-15:

$$\Delta_R A_T^0 = \Delta_R G_T^0 - \underbrace{R \cdot (T - 298K)}_a + \underbrace{RT \cdot [\ln(T / 298K)]}_b + \underbrace{Vdp}_c \quad \text{Gl. 3.4-15}$$

Da sich die Gibbs-Enthalpie leicht aus den gegebenen Daten errechnen läßt, bietet Gl. 3.4-15 eine einfache Möglichkeit aus den bekannten thermodynamischen Daten auch die Druckarbeit mit in die Berechnung der Gleichgewichte einzubeziehen.

Die Abweichung der Helmholtz-Energie von der Gibbs-Enthalpie läßt sich in 3 Teile aufteilen:

- a) Durch die um  $R$  kleinere Wärmekapazität ist die Innere Energie  $U$  um  $\int_{298K}^T R \cdot dT$  kleiner als die Enthalpie.

- b) Durch die um  $R$  kleinere Wärmekapazität ist die Entropie im isochoren Fall um

$$\int_{298\text{K}}^T \frac{R}{T} \cdot dT \text{ kleiner als die Entropie im isobaren Fall.}$$

- c) Durch die Ausdehnung der Gase kommt es zu einer Druckarbeit  $Vdp$ .

Für ein Temperaturintervall von 298 K bis 1298 K ergibt für die Fälle a und b ein Wert von maximal 8 kJ / mol. Dieser Korrekturwert wird als  $f_T$  bezeichnet und muß zu allen freien Enthalpien addiert werden. Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  berechnet sich nun gemäß Gleichung 3.4-16, so daß ein Korrekturwert von 8 kJ/mol bei 1298 K eine Änderung der Gleichgewichtskonstanten um einen Faktor von ca. 0.5 beiträgt.

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G + f_T}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{f_T}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 3.4-16}$$

Da dieser Wert nur von der Temperatur abhängt und somit als konstanter Faktor zu allen beteiligten Spezies addiert werden muß, ändern sich die Gleichgewichtslagen der beteiligten Spezies nur unwesentlich.

Der Teil c beinhaltet die Druckarbeit, die in dem System enthalten ist. Diese Druckarbeit läßt sich aus den Partialdrücken der einzelnen Spezies bestimmen. Bevor die Reaktion startet, sind die Partialdrücke aller beteiligten Spezies bis auf  $I_2$  gleich null. Der Partialdruck des Iods entspricht also dem Gesamtdruck und kann als  $p^0$  definiert werden. Durch die Reaktion des Iods mit dem eingesetzten Bodenkörper sinkt der Partialdruck des Iods, während die Partialdrücke aller anderen Spezies ansteigen. Bis auf  $I_2$  müssen also alle Gasphasenspezies eine Druckarbeit leisten, die direkt ihrem Partialdruck entspricht. Da der Partialdruck von  $I_2$  abnimmt, gewinnt das Iod eine Druckarbeit, die sich aus der Differenz zum Startdruck  $p^0$  berechnet. Die Summe aller dieser Druckdifferenzen multipliziert mit dem Ampullenvolumen ergibt die Druckarbeit, die dieses System leisten muß. Bei Transportampullen aus Quarzglas ist der Druckbereich auf Werte zwischen 0 und maximal  $10^6$  Pa beschränkt, so daß die Druckdifferenz des Gesamtdrucks einen maximalen Wert von  $10^6$  Pa einnehmen kann. Bei einem typischen Ampullenvolumen zwischen  $10^{-4}$  m<sup>3</sup> und  $10^{-5}$  m<sup>3</sup> und einer Einwaage von 0.1 mol der Edukte ergibt sich ein Beitrag von maximal 1 kJ/mol. Da der Fehler der Gibbs-Enthalpie, die aus bekannten thermodynamischen Größen berechnet wird, in den meisten Fällen jedoch größer als 1 kJ / mol ist, kann dieser Korrekturfaktor vernachlässigt werden.

Durch diese Überlegungen erkennt man, daß die Verwendung der Gibbs-Enthalpie anstelle der Helmholtz-Energie in erster Näherung keinen gravierenden Einfluß auf die Gleichgewichtslagen der beteiligten Spezies haben sollte. Insbesondere der Anteil, der durch die geleistete Druckarbeit bei Transportreaktionen in die Freie Energie eingeht, kann in guter Näherung vernachlässigt werden.

#### *3.5 GEGENÜBERSTELLUNG DER THERMODYNAMISCHEN WERTE EINIGER CHLORIDE UND IODIDE*

Häufig sind die thermodynamischen Werte für die benötigten Iodide nicht bekannt, während die Werte für die analogen Chloride in vielen Fällen durchaus zugänglich sind. Durch Gegenüberstellung bekannter thermodynamischer Werte von Iodiden und Chloriden, ergibt sich die Möglichkeit, auf nicht bekannte Werte der Iodide zu schließen, wenn die Werte der Chloride bekannt sind. Aus diesem Grund wurden die Standardbildungsenthalpien und die Entropien sowie der lineare Teil  $a$  in dem Polynom für die Wärmekapazität einiger Chloride und Iodide zusammengefaßt und gegenübergestellt. In Tabelle 3.5-1 sind die verwendeten Werte zusammengestellt.

Tabelle 3.5-1 Thermodynamische Daten der verwendeten Halogenide [17]

<i>Substanz</i>	$\Delta H^0_{298} (Cl)$ <i>/ kJ·mol<sup>-1</sup></i>	$\Delta H^0_{298} (I)$ / <i>kJ·mol<sup>-1</sup></i>	$S^0_{298} (Cl)$ <i>/ J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></i>	$S^0_{298} (I)$ <i>/ J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></i>	$a(Cl)$ / <i>J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></i>	$a(I)$ / <i>J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup></i>
(AlX <sub>3</sub> ) <sub>2,g</sub>	-1295.7	-489.5	475	597.4	180.92	182.42
(CuX) <sub>3,g</sub>	-263.7	-16.7	429.5	464.5	132.88	133.18
(GaX <sub>3</sub> ) <sub>2,g</sub>	-951.6	-324.1	500.5	667.7	181.46	182.42
AgX <sub>g</sub>	89	155.9	246.1	275.1	37.41	38.92
AlX <sub>g</sub>	-51.5	68	228	247.8	37.38	37.76
AlX <sub>3,g</sub>	-584.6	-193.3	314.5	373.6	81.97	82.76
CuX <sub>g</sub>	91.1	142.3	237.2	255.7	37.36	37.41
GaX <sub>g</sub>	-80.8	17.2	240.3	259.6	37.22	37.99
GaX <sub>3,g</sub>	-422.9	-137.6	325.1	386	82.43	82.76
InX <sub>g</sub>	-75.5	8.1	248.3	267.3	37.27	37.42
InX <sub>2,g</sub>	-222.1	-23.4	312	351.8	57.81	58.17
InX <sub>3,g</sub>	-376.3	-120.5	341.4	400	82.63	83.10
NiX <sub>g</sub>	179.9	246.9	251.4	270.2	39.30	39.50

Aus der grafischen Gegenüberstellung der Enthalpien der Iodide und der Enthalpie der Chloride ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang. An dieser Stelle soll noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß dieser Auftragung keine chemischen oder physikalischen Überlegungen zugrunde liegen; die Auftragung beschränkt sich nur auf die empirische Gegenüberstellung der Werte.

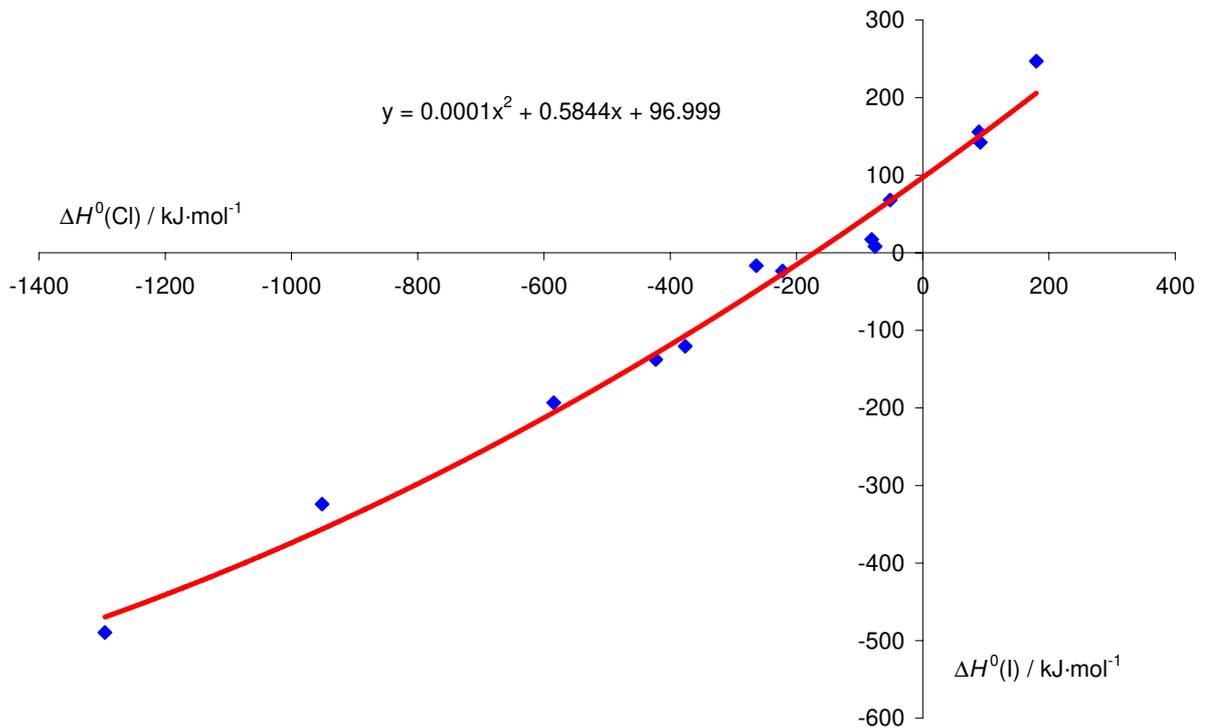


Abbildung 3.5-1: Gegenüberstellung der Standardbildungsenthalpien einiger Iodide und Chloride

Die grafische Auftragung in Abbildung 3.5-1 zeigt eine deutliche Korrelation der Werte der Chloride und der Iodide, die in einer einfachen parabolischen Form angenähert werden können. Die mittlere Abweichung der Werte liegt mit 20 kJ/mol über der Abweichung für die bekannten Werte. Mit dieser Funktion ist es jetzt sehr einfach, eine grobe Abschätzung der nicht bekannten Standardbildungsenthalpien von Iodiden aus den bekannten Werten der Chloride zu erhalten. Aus einer grafischen Gegenüberstellung der Entropien der Iodide und der Chloride, wie in Abbildung 3.5-2 gezeigt wird, läßt sich ein analoger Zusammenhang erkennen.

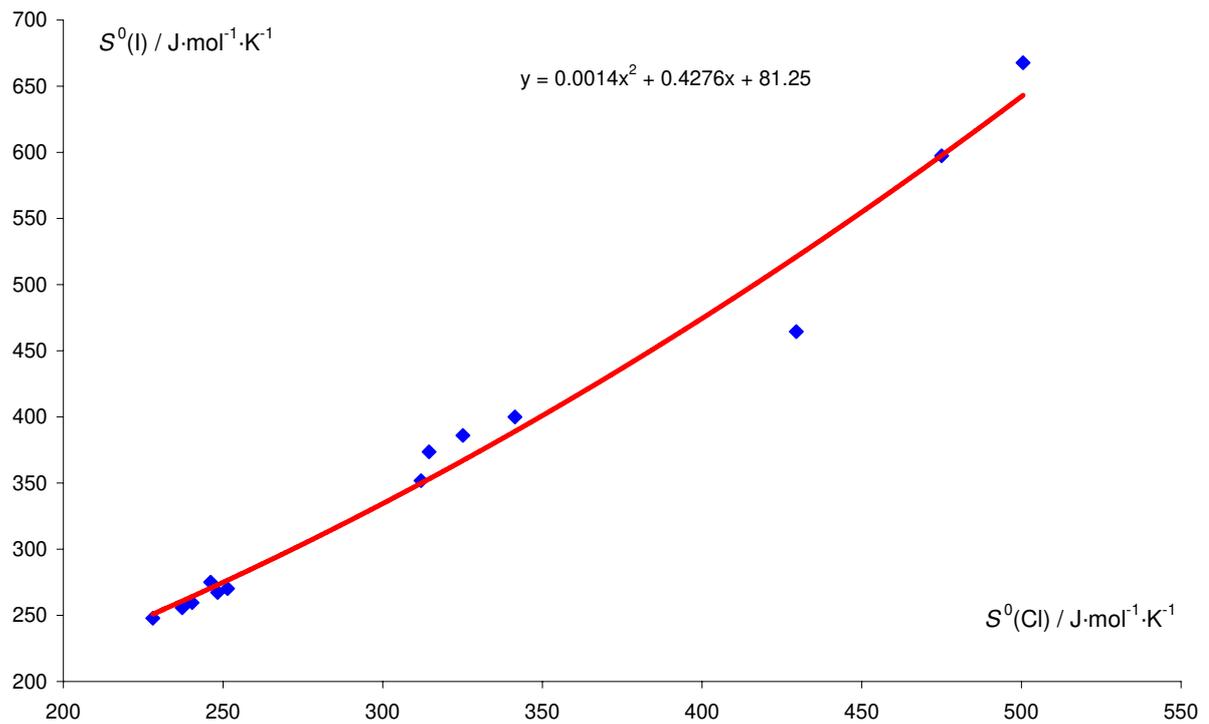


Abbildung 3.5-2: Gegenüberstellung der Entropien einiger Iodide und Chloride

Auch bei den Entropien scheint ein parabelförmiger Verlauf die Verhältnisse der Halogenide am besten wiederzugeben, wodurch ebenfalls eine Abschätzung von nicht bekannten Entropien möglich ist. Die mittlere Abweichung der Werte liegt bei  $15 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ .

Analog zu diesen Überlegungen lassen sich auch die linearen Terme  $a$  der Wärmekapazität vergleichen, was in Abbildung 3.5-3 wiedergegeben ist.

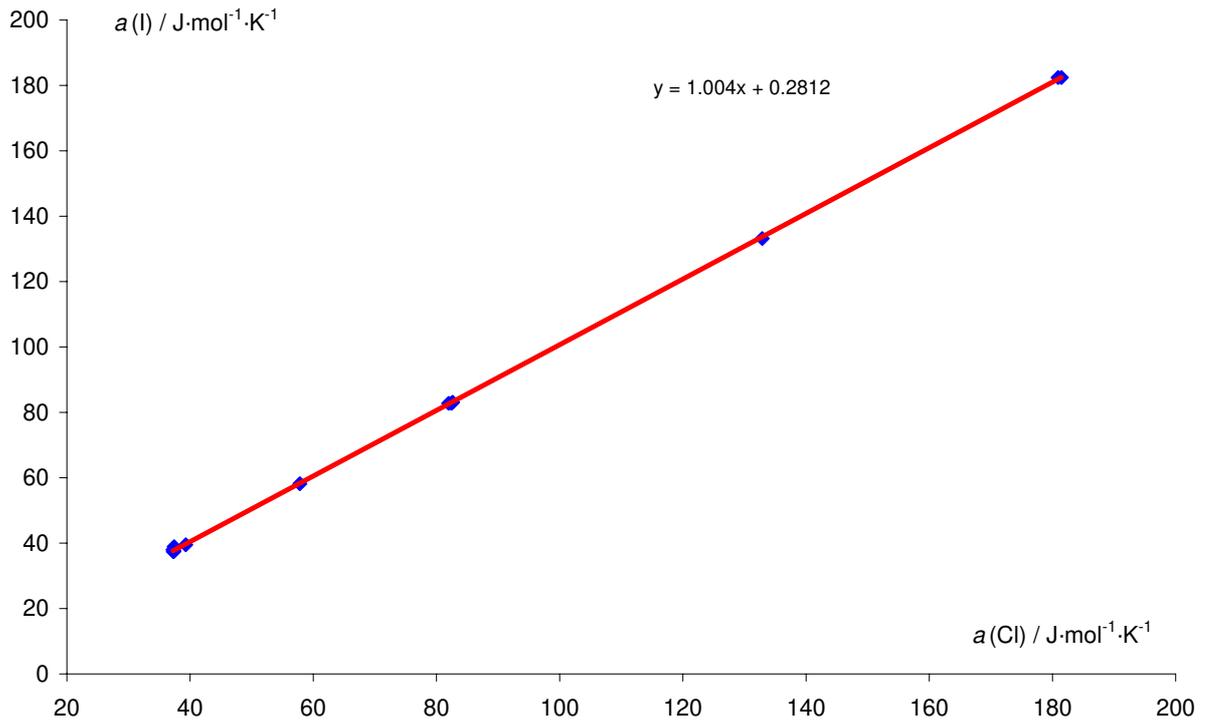


Abbildung 3.5-3: Gegenüberstellung der linearen Terme  $a$  der Wärmekapazitäten einiger Iodide und Chloride

In der Abbildung 3.5-3 erkennt man, daß sich die Terme der Wärmekapazitäten in erster Näherung nicht unterscheiden. Die mittlere Abweichung ist mit  $0.3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  gering genug, um im folgenden die nicht bekannten Wärmekapazitäten von Iodiden denen der entsprechenden Chloride gleichzusetzen.

Mit diesen Gegenüberstellungen ist es möglich, die thermodynamischen Werte für Iodide zu erhalten, wenn nur die Werte der Chloride bekannt sind. Dieser Gegenüberstellung liegen allerdings keine physikalischen und keine anderen chemischen Überlegungen zugrunde, als die grobe „Ähnlichkeit“ in der chemischen Struktur der Verbindungen und der verwendeten Metalle. Auch sind die Werte, die aus dieser Gegenüberstellung erhalten werden vorsichtig weiterzuverwenden, da sich der Fehler, der schon bei experimentell bestimmten Verbindungen nicht unerheblich ist, durch diese Methode noch vergrößert. Für eine  $K_p$ -Rechnung sollte die Fehlergenauigkeit dieser Methode in den meisten Fällen jedoch ausreichen, wie in den Kapiteln zu den Experimenten näher ausgeführt ist.

## 4 DIFFUSION IN FESTKÖRPERN

Ein Aspekt dieser Arbeit lag auf der Modifizierung von intermetallischen Phasen im System Kupfer / Gallium. Durch Behandlung der Kupfer / Gallium-Kristalle mit flüssigem Natriumhydroxid bei 350 °C – 500 °C wurde Gallium aus dem Kristallverband herausgelöst (siehe Kapitel 8 Experimente zur Modifizierung der intermetallischen Verbindungen). Bei diesen Temperaturen ist ein Teilchentransport über Diffusion zu erwarten und es konnte gezeigt werden, daß das Herauslösen von Gallium aus einem Kupfer / Gallium-Kristall auf der Diffusion von Gallium im „Wirtsgitter“ des Kupfers beruht. Um also Aussagen über die ablaufenden Prozesse machen zu können, ist es unumgänglich, sich näher mit der Diffusion in Festkörpern auseinanderzusetzen.

Unter Diffusion (von lat.: *diffundere* = ausbreiten, sich zerstreuen) versteht man den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Teilchentransport. Eine phänomenologische Beschreibung der Diffusion stellte FICK im Jahre 1855 [14] mit den FICK'schen Gesetzen auf, die in den Kapiteln 4.1 und 4.2 genauer beschrieben werden. Eine zweite Art der Beschreibung ergibt sich aus der atomistischen Betrachtung der Diffusion. Hierauf wird in Kapitel 4.3 näher eingegangen.

### 4.1 PHÄNOMENOLOGISCHE BESCHREIBUNG DER DIFFUSION IN FESTKÖRPERN, DIE FICK'SCHEN GESETZE

Das erste FICK'sche Gesetz verknüpft die Teilchenstromdichte  $j_i$  eines Systems mit einem Konzentrationsgradienten. Die Teilchenstromdichte einer Spezies ergibt sich aus der Stoffmenge, die innerhalb einer bestimmten Zeit eine Fläche durchdringt. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Teilchenstromdichte proportional zum Gradienten der lokalen Stoffmengenkonzentration, wie es in Gleichung 4.1-1 beschrieben ist.

1. FICK'sches Gesetz:

$$j_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad \text{Gl. 4.1-1}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $D$  wird Diffusionskoeffizient genannt. Er hat in Gasen im allgemeinen einen Wert von  $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , in Flüssigkeiten einen Wert von  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  und in Festkörpern von  $10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [1].

Die zeitliche Änderung eines Diffusionsvorgangs wird durch das 2. FICK'sche Gesetz beschrieben. Im eindimensionalen Fall ergibt sich das 2. FICK'sche Gesetz, wie es in Gleichung 4.1-2 dargestellt ist.

2. FICK'sches Gesetz:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \cdot \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad \text{Gl. 4.1-2}$$

Nimmt man den Diffusionskoeffizienten  $D$  als konzentrationsunabhängig an, vereinfacht sich das 2. FICK'sche Gesetz wie in Gleichung 4.1-3:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 4.1-3}$$

Hieraus erkennt man, daß die zeitliche Änderung einer Konzentration einer Teilchensorte einem Diffusionskoeffizienten und der zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort proportional ist. Die Gleichung 4.1-3 stellt eine Differentialgleichung dar, für dessen Lösung einige Randbedingungen gewählt werden müssen, die von Fall zu Fall aufzustellen sind. Ein einfacher Fall einer Festkörperdiffusion tritt im Fall eines *Tracer*-Experimentes auf. Da nur eine Diffusion entlang einer Achse betrachtet werden soll, kann ein eindimensionaler Festkörper in Form eines Stabes in der Mitte zerteilt werden, um auf die Schnittstelle z.B. radioaktiv markierte *Tracer*-Atome aufzutragen. Anschließend wird der Stab wieder zusammengefügt. Zu einer Zeit  $t = 0$  befinden sich also alle  $N_0$  Atome an einer Stelle  $x = 0$ , woraus eine Anfangskonzentration  $c_0$  resultiert. Wird nun der Stab auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, kommt es zur Diffusion der *Tracer*-Atome in beide als unendlich lang angenommen Probenhälften, also in die positive und negative  $x$ -Richtung. Die *Tracer*-Diffusion ist im Idealfall eine Gegeneinanderdiffusion von *Tracer*-Atomen und den entsprechenden nicht markierten Teilchen. Da die Zahl der *Tracer*-Atome klein ist gegenüber der Zahl der nicht markierten Atome, kann der *Tracer*-Diffusionskoeffizient ( $D_{Tr}$ ) als konzentrationsunabhängig angenommen werden, wodurch sich das 2. FICK'sche Gesetz wie in Gleichung 4.1-4 ergibt.

$$\frac{\partial c_{Tr}}{\partial t} = D_{Tr} \frac{\partial^2 c_{Tr}}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 4.1-4}$$

Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen

$$c_{Tr} = 0 \quad \text{für} \quad |x| > 0, t = 0$$

$$c_{Tr} = c_0 \quad \text{für} \quad x = 0, t = 0$$

$$\text{und} \quad \int_{x=0}^{x=\infty} n_{Tr} = N_0$$

stellt Gleichung 4.1-5 nach RICKERT [18] eine Lösung für den Fall der unendlichen Ausdehnung der beiden Probenhälften dar .

$$c_{Tr}(x, t) = \frac{N_0}{(4\pi D_{Tr} t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{Tr} t}\right) \quad \text{Gl. 4.1-5}$$

Abbildung 4.1-1 zeigt eine grafische Darstellung der Gleichung 4.1-5.

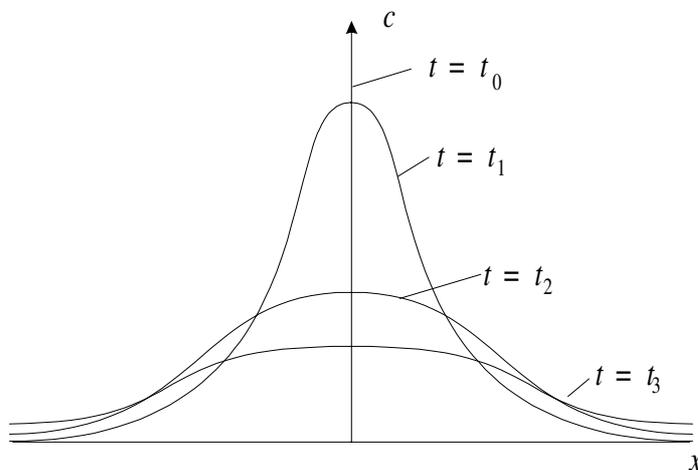


Abbildung 4.1-1: Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe bei einem Tracer-Experiment

Man erkennt in Abbildung 4.1-1, daß sich die Konzentration der *Tracer*-Atome nach einiger Zeit im gesamten Kristall einer Grenzkonzentration angenähert hat, die einer idealen Vermischung der Ausgangsmenge  $N_0$  im gesamten Kristall entspricht. Da als eine Randbedingung die Ausdehnung des Kristalls als unendlich angenommen wurde, sinkt die Konzentration auf null ab.

## 4.2 DIFFUSION VON LEERSTELLEN

Beim Herauslösen von Gallium aus einem Kupfer / Gallium - Kristall treten an Stelle des Galliums Leerstellen auf, die zunächst in der oberste Schicht des Kristalls entstehen. Betrachtet man nun die Diffusion dieser Leerstellen von der Oberfläche in das Kristallinnere, kommt man zur „Lösung mit einer konstanten Quelle“ [19]. Im einfachsten Fall hält man die Konzentration des Diffusors (= Leerstellen V) an der Oberfläche während des ganzen Experimentes auf einem konstanten Wert  $c_0$ . Außerdem gilt als Randbedingung, daß die Probe in Diffusionsrichtung unendlich lang ist und der Diffusor sich zu allen Zeiten im positiven Halbraum befindet:

$$c_V = 0 \quad \text{für} \quad x > 0 \quad \text{und} \quad t = 0$$

$$c_V = 0 \quad \text{für} \quad x \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad t \geq 0$$

$$c_V = c_0 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{und} \quad t \geq 0$$

Eine Lösung der Gleichung 4.1-3 erhält man nach CRANK [19] mit Hilfe der Fehlerfunktion [8], die in Gleichung 4.2-1 wiedergegeben ist

$$\operatorname{erf}(\xi) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^\xi e^{-x^2} dx \quad \text{Gl. 4.2-1}$$

und der komplementären Fehlerfunktion in Gleichung 4.2-2

$$\operatorname{erfc}(\xi) := 1 - \operatorname{erf}(\xi) \quad \text{Gl. 4.2-2}$$

In Abbildung 4.2-1 ist eine Skizze zur Definition der Fehlerfunktion wiedergegeben.

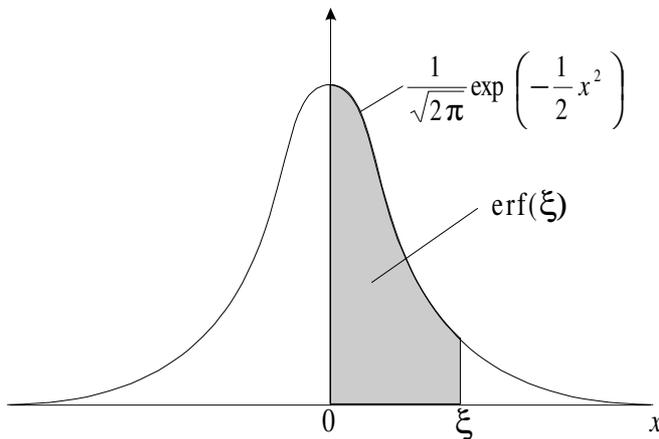


Abbildung 4.2-1: Darstellung der Fehlerfunktion

Die Fehlerfunktion  $\text{erf}(\xi)$  gibt also die Fläche unter der Normalverteilung  $\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right)\right)$  bis zu einem Grenzwert  $\xi$  an. Die Lösung des 2. FICK'schen Gesetzes mit den Randbedingungen für eine „konstante Quelle“ ist in Gleichung 4.2-3 wiedergegeben.

$$c(x,t) = c_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Gl. 4.2-3}$$

Die zweite Ableitung nach dem Ort und die erste Ableitung nach der Zeit der Gleichung 4.2-3 müssen nach Gleichung 4.1-3 identisch sein, wie Gleichung 4.2-4 zeigt.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ c_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = \frac{\partial}{\partial t} \left[ c_0 \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] = \frac{c_0 \cdot x \cdot e^{-\frac{x^2}{4t}}}{2\sqrt{\pi} t^{3/2}} \quad \text{Gl. 4.2-4}$$

Gleichung 4.2-3 wird auch als komplementäre Fehlerfunktionslösung des 2. FICK'schen Gesetzes bezeichnet [19]. Die Gleichung gilt für die Leerstellendiffusion in das Kristallinnere, wenn die Leerstellenkonzentration am Kristallrand konstant gehalten wird.

Für der Fall, daß die Galliumatome mit einer Anfangskonzentration  $c_a$  aus dem Kristall heraus diffundieren, ergibt sich Gleichung 4.2-5 mit den folgenden Randbedingungen, wobei die Annahme getroffen wird, daß die Reaktion an der Oberfläche schnell und vollständig abläuft und auf diese Weise die Galliumkonzentration an der Oberfläche praktisch bei null liegt.

$$c_{Ga} = c_a \quad \text{für} \quad x \geq 0 \quad \text{und} \quad t = 0$$

$$c_{Ga} = c_a \quad \text{für} \quad x \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad t \geq 0$$

$$c_{Ga} = 0 \quad \text{für} \quad x = 0 \quad \text{und} \quad t > 0$$

$$c_{Ga} = c_a \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Gl. 4.2-5

Trägt man jetzt die Ergebnisse der Gleichung 4.2-5 mit verschiedenen Werten für  $2 \cdot \sqrt{Dt}$  grafisch auf, ergibt sich die Abbildung 4.2-2

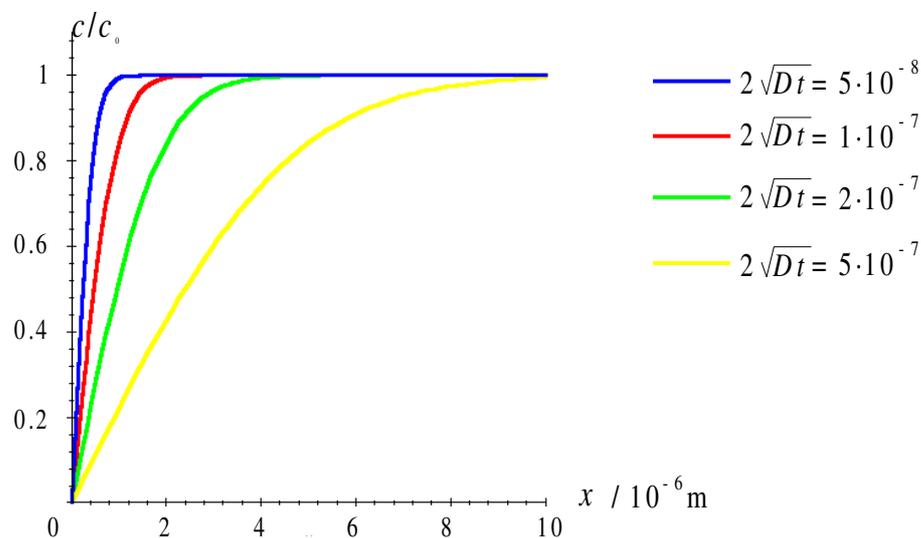


Abbildung 4.2-2: Konzentrationsprofile bei konstanter Startkonzentration und Erniedrigung am Kristallrand mit verschiedenen Werten für  $2 \cdot \sqrt{Dt}$

Wählt man als Einheit für die Zeit  $t$  Sekunden und für die Skalierung der  $x$ -Achse Meter, so kommt man zu einer Größe des Diffusionskoeffizienten mit einer Dimension  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Da diese Lösung allerdings nur für den Fall eines konstanten Diffusionskoeffizienten gilt, der im beschriebenen Fall nicht exakt gegeben ist, gilt diese Lösung nur in grober Näherung. Die phänomenologische Beschreibung mit Hilfe der FICK'schen Gesetze ist für den Fall des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten nicht trivial zu lösen. Aus diesem Grund wird der Ansatz der atomistischen Beschreibung gewählt.

## 4.3 ATOMISTISCHE BESCHREIBUNG DER DIFFUSION IN FESTKÖRPERN

Analog zur Diffusion in Gasen und Flüssigkeiten kann auch die Diffusion in Festkörpern durch die thermisch aktivierte Bewegung der einzelnen Teilchen beschrieben werden [20]. Die Wanderung der Teilchen ist ein Diffusionsprozeß, so daß der Diffusionskoeffizient vom mittleren Verschiebungsquadrat der Teilchen abhängt [21]. Die Verknüpfung des Diffusionskoeffizienten  $D$  mit dem mittleren Verschiebungsquadrat  $\langle \vec{R}^2 \rangle$  und der Zeit  $t$ , in der die Teilchen wandern können, ergibt sich in einem kubischen System aus der *Einstein-Smoluchowski-Relation* :

$$D = \frac{\langle \vec{R}^2 \rangle}{6t} \quad \text{Gl. 4.3-1}$$

In einem Festkörper erfolgt die Diffusion über Sprünge diskreter Sprunglänge in bestimmte Richtungen. Geht man von der Annahme aus, daß alle Sprünge die gleiche Länge besitzen, läßt sich der Diffusionskoeffizient durch eine Verknüpfung der Sprunglänge  $l$  mit einem Geometriefaktor  $g$ , einem Korrelationsfaktor  $f$  und der Sprunghäufigkeit  $\Gamma$  ausdrücken:

$$D = g \cdot l^2 \cdot f \cdot \Gamma \quad \text{Gl. 4.3-2}$$

Der Geometriefaktor  $g$  berücksichtigt die Anzahl, Richtung und Länge der einzelnen Sprünge. Der Korrelationsfaktor  $f$  enthält Informationen darüber, inwieweit der Diffusionssprung von den vorhergegangenen Sprüngen abhängt. Ist der Sprung unabhängig vom vorherigen Sprung, verlaufen die Mechanismen unkorreliert und es gilt  $f = 1$ . Dies ist der Fall bei den *direkten* Diffusionsmechanismen wie z.B. der Diffusion über Zwischengitterplätze. Bei *indirekten* Diffusionsmechanismen wie etwa bei der Diffusion über Leerstellen, erfolgt der Sprung mit Hilfe von Vehikeln (= Punktdefekten). Zwei aufeinander folgende Sprünge sind korreliert und  $f$  ist kleiner als 1. Die Sprunghäufigkeit  $\Gamma$  hängt von der Sprungfrequenz  $\omega$  ab und gibt die mittlere Zahl von Sprüngen pro Zeiteinheit in eine Richtung an. Diese ergibt sich aus einem Arrhenius-Ansatz der Anlauf- oder Versuchsfrequenz  $\nu_0$ , die in der Größenordnung der *Debye-Frequenz* ( $\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) liegt.

$$\omega = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{G^M}{kT}\right) \quad \text{Gl. 4.3-3}$$

Der Elementarsprung der Diffusion ist verbunden mit der Überwindung einer Potentialbarriere. Diese Barriere wird durch die freie Wanderungsenthalpie der Diffusion  $G^M$  (M: Migration von lat.: migrare = wandern) bestimmt. Für direkte Mechanismen sind die Sprunghäufigkeit und die Sprunghäufigkeit gleich groß, während sich die Sprunghäufigkeit bei indirekten Mechanismen aus dem Produkt der Sprunghäufigkeit und der Wahrscheinlichkeit, das richtige Teilchen (z.B. eine Leerstelle) anzutreffen, ergibt.

### 4.3.1 DIFFUSION ÜBER ZWISCHENGITTERPLÄTZE

Die Diffusion über Zwischengitterplätze hat in Metallen nur für die Diffusion von kleinen Fremdatomen (H, C, N und O) eine Bedeutung. Da die einzelnen Sprünge unkorreliert, also unabhängig voneinander stattfinden, ergibt sich mit  $f = 1$  ein Diffusionskoeffizient von :

$$D = g \cdot l^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{G^M}{kT}\right) \quad \text{Gl. 4.3-4}$$

In dichtesten Kugelpackungen, in denen viele Metalle vorliegen, ist die Migrationsenthalpie  $G^M$  für ein Metallatom auf einen Zwischengitterplatz sehr hoch, so daß dieser Mechanismus für intermetallische Verbindungen zu vernachlässigen ist.

### 4.3.2 DIFFUSION ÜBER THERMISCHE LEERSTELLEN

Der Leerstellenmechanismus ist für Metalle, sowohl für die Selbst- als auch für die Fremddiffusion, der wichtigste Mechanismus. Der Elementarsprung für diesen Fall ist der Platzwechsel des beobachteten Atoms mit einer benachbarten Leerstelle. Auf diese Weise bewegt sich das Atom über die im Kristall vorhandenen Leerstellen. Das heißt, daß sich die Sprunghäufigkeit für die beobachteten Atome aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeit einer direkten Nachbarschaft zu einer Leerstelle und der Sprunghäufigkeit berechnet. Im Fall der Selbstdiffusion ergibt sich diese Wahrscheinlichkeit aus dem Molenbruch  $c_v$  der Leerstellen:

$$\omega = \Gamma \cdot c_v \quad \text{Gl. 4.3-5}$$

Die Konzentration der Leerstellen hängt von der freien Bildungsenthalpie  $G^F$  der Leerstellen und der Temperatur ab:

$$c_v = \exp\left(-\frac{G^F}{kT}\right) \quad \text{Gl. 4.3-6}$$

Da die Sprünge beim Leerstellenmechanismus von dieser Konzentration abhängen, fließt diese Größe auch in den Diffusionskoeffizienten ein, der sich nun wie in Gleichung 4.3-7 darstellt.

$$D = g \cdot l^2 \cdot f \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{G^F + G^M}{kT}\right) \quad \text{Gl. 4.3-7}$$

Der Diffusionskoeffizient bei der Diffusion über thermische Leerstellen ergibt sich also aus der freien Wanderungsenthalpie  $G^M$ , die die Sprunghäufigkeit bestimmt und der Anzahl der verfügbaren Leerstellen, die von der freien Bildungsenthalpie  $G^F$  der Leerstellen bestimmt wird.

#### 4.3.3 ATOMISTISCHE BETRACHTUNG DER LEERSTELLENWANDERUNG IN EINEM KRISTALL MIT KONSTANTER LEERSTELLENKONZENTRATION AM RAND

Aufgrund der bisherigen Betrachtungen ist es möglich, ein Modell der Wanderung von Gallium in einem Kupferkristall aufzustellen. Hierzu müssen allerdings einige Annahmen getroffen werden:

- Die Sprünge geschehen in einem idealen Kristall der Symmetrie  $Fm\bar{3}m$ .
- Die Wanderung verläuft ausschließlich über einen Leerstellenmechanismus.
- Die Konzentration der thermischen Leerstellen ist klein gegenüber der Konzentration der dargestellten Leerstellen und wird vernachlässigt.
- Die Leerstellenkonzentration am Rand des Kristalls wird durch eine schnelle Reaktion auf einen konstanten Wert (= 0.1) gesetzt.
- Die Sprungwahrscheinlichkeiten der unterschiedlichen Spezies sind identisch.
- In erster Näherung werden nur Sprünge zu direkten Nachbarn berücksichtigt.

Betrachtet man nun einen Kristall, der diesen Annahmen entspricht, und im einfachsten Fall nur aus einer Art von Atomen aufgebaut ist, ergibt sich die Möglichkeit, die Diffusion von

Leerstellen in diesem Kristall zu beschreiben. Für diesen Zweck wird die Konzentration der Leerstellen in Schichten ( $l$ ) betrachtet, die parallel zu den Atomlagen der Oberfläche liegen. Bringt man nun die Leerstellenkonzentration am Rand auf einen konstanten Wert, können diese Leerstellen durch Platzwechsel mit den Kristallatomen in den Kristall hinein wandern. Man kann die Anzahl der Platzwechsel zwischen den Metallatomen und den Leerstellen nun einfach über das Produkt der jeweiligen Konzentrationen berechnen. Betrachtet man den Kristall nur in der Richtung vom Kristallrand (Index  $R$ ) zum Zentrum des Kristalls (Index  $Z$ ), also eindimensional, können nun in jeder Schicht vier Fälle unterschieden werden. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, werden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den Gleichungen 4.3-8 bis 4.3-22 durch eckige Klammern symbolisiert.

I. Eine Verringerung der Leerstellenkonzentration durch Sprünge zum Rand:

$$\Delta[V]_R^- = [V(l)] \cdot \{1 - [V(l-1)]\} \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-8}$$

II. Eine Verringerung der Leerstellenkonzentration durch Sprünge zum Kristallinneren:

$$\Delta[V]_Z^- = [V(l)] \cdot \{1 - [V(l+1)]\} \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-9}$$

III. Eine Erhöhung der Leerstellenkonzentration durch Sprünge zum Rand:

$$\Delta[V]_R^+ = [V(l-1)] \cdot \{1 - [V(l)]\} \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-10}$$

IV. Eine Erhöhung der Leerstellenkonzentration durch Sprünge zum Kristallinneren:

$$\Delta[V]_Z^+ = [V(l+1)] \cdot \{1 - [V(l)]\} \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-11}$$

Hierbei stellt  $g$  den Geometriefaktor dar, der sich im Fall  $Fm\bar{3}m$  mit 0.5 ergibt. Dieser Geometriefaktor kommt dadurch zustande, daß in der dichtesten Kugelpackung jeder zweite Sprung in der selben Schicht erfolgt, wenn man nur nächste Nachbarschaftssprünge betrachtet. Jedes Atom hat sechs Nachbarn in der selben Schicht und jeweils drei Nachbarn in der Schicht über und unter der eigenen Schicht. Die Leerstelle kann also statistisch mit jedem zweiten Sprung in eine Schicht wechseln, die entweder dichter am Kristallrand liegt ( $l+1$ )

oder weiter im Kristallinneren ( $l-1$ ). Die Leerstellenkonzentration ergibt sich nun aus der Konzentration vor dem Sprung und der Änderungen durch den Sprung:

$$[V(l, t+1)] = [V(l, t)] + \Delta[V]_R^+ + \Delta[V]_Z^+ - \Delta[V]_R^- - \Delta[V]_Z^- \quad \text{Gl. 4.3-12}$$

Läßt man nun die Leerstellenkonzentration nach mehreren Sprüngen in einem Kristall von einem Computer simulieren, kommt man zu einer Konzentrationsverteilung, die in Abbildung 4.3-1 wiedergegeben ist.

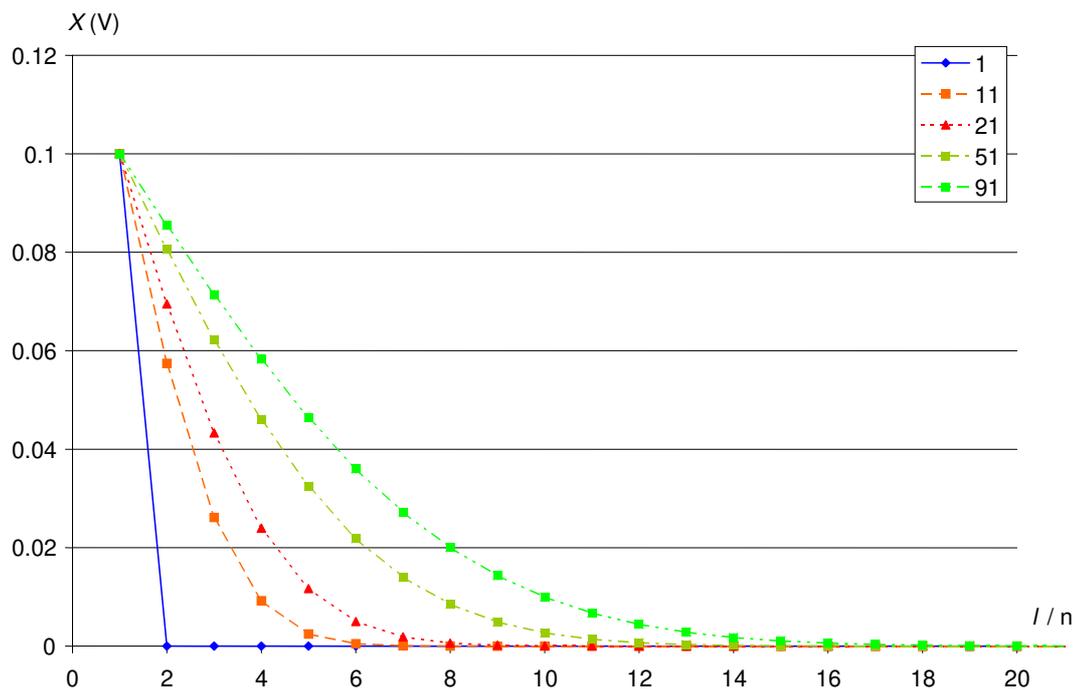


Abbildung 4.3-1: Leerstellenkonzentrationsprofil in einem idealen metallischen Kristall der Symmetrie  $Fm\bar{3}m$  mit einer konstanten Leerstellenkonzentration am Rand

In Abbildung 4.3-1 sind die obersten 20 Atomschichten und die Konzentration der Leerstellen während der ersten 91 Sprünge dargestellt. Man erkennt deutlich die Erhöhung der Leerstellenkonzentration, auch in tieferen Schichten, nach einigen Sprüngen.

#### 4.3.4 ATOMISTISCHE BETRACHTUNG DER KONZENTRATIONÄNDERUNGEN IN EINEM KUPFER/GALLIUM-MISCHKRYSTALL WÄHREND DES HERAUSLÖSEN DES GALLIUMS

Bei einem idealen metallischen Kristall aus einer Kupfer / Gallium-Legierung mit 10 Atom% Gallium, ergeben sich drei Konzentrationsprofile. Der Kristall besitzt die kubisch dichteste Packung  $Fm\bar{3}m$ . Auch hier werden die thermisch erzeugten Leerstellen und die Diffusion

über Zwischengitterplätze vernachlässigt. Für die Konzentration der Leerstellen gelten die gleichen Bedingungen wie in Kapitel 4.3.3. Der Konzentrationsverlauf der Leerstellen im System Kupfer / Gallium / Leerstelle ist in Abbildung 4.3-2 dargestellt.

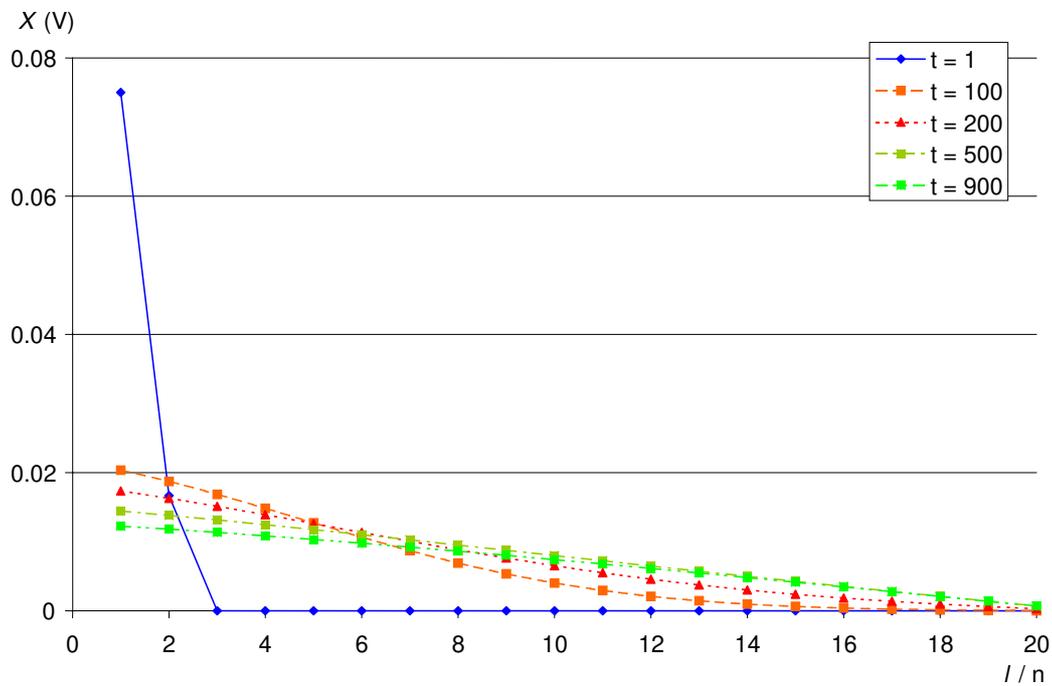


Abbildung 4.3-2: Konzentrationsprofil der Leerstellen im System Kupfer / Gallium / Leerstelle

Betrachtet man den Kristall eindimensional analog der Leerstellendiffusion in Kapitel 4.3.3, können nun vier Fälle unterschieden werden, die für die Konzentrationsänderung des Galliums entscheidend sind:

I. Eine Verringerung der Galliumkonzentration durch Sprünge zum Rand:

$$\Delta[Ga]_R^- = [Ga(t)] \cdot [V(t-1)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-13}$$

II. Eine Verringerung der Galliumkonzentration durch Sprünge zum Kristallinneren:

$$\Delta[Ga]_Z^- = [Ga(t)] \cdot [V(t+1)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-14}$$

III. Eine Erhöhung der Galliumkonzentration durch Sprünge zum Rand:

$$\Delta[Ga]_R^+ = [Ga(t-1)] \cdot [V(t)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-15}$$

IV. Eine Erhöhung der Galliumkonzentration durch Sprünge zum Kristallinneren:

$$\Delta[Ga]_Z^+ = [Ga(t+1)] \cdot [V(t)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-16}$$

Die Galliumkonzentration ergibt sich nun aus der Konzentration vor dem Sprung und der Änderungen durch den Sprung:

$$[Ga(l, t+1)] = [Ga(l, t)] + \Delta[Ga]_R^+ + \Delta[Ga]_Z^+ - \Delta[Ga]_R^- - \Delta[Ga]_Z^- \quad \text{Gl. 4.3-17}$$

Um zur Konzentrationsverteilung zu gelangen, wird wiederum eine Simulation durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.3-3 wiedergegeben ist. Das Programm zur Simulation ist im Anhang aufgeführt.

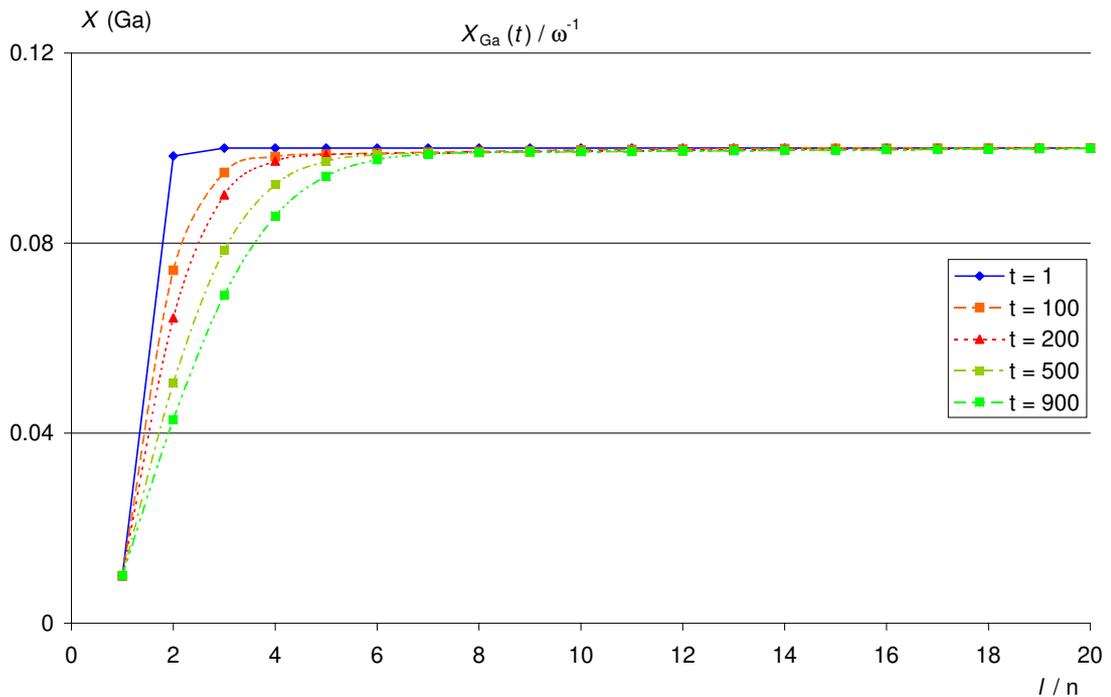


Abbildung 4.3-3: Konzentrationsprofil des Galliums im System Kupfer / Gallium / Leerstelle

Man erkennt die Verringerung der Galliumkonzentration in der Nähe des Kristallrandes. Mit fortschreitender Zeit breitet sich diese Verarmungszone weiter in der Kristall hinein aus.

Die Kupferkonzentration ergibt sich ebenfalls aus 4 Fällen:

- I. Eine Verringerung der Kupferkonzentration durch Sprünge zum Rand:

$$\Delta[Cu]_R^- = [Cu(t)] \cdot [V(t-1)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-18}$$

- II. Eine Verringerung der Kupferkonzentration durch Sprünge zum Kristallinneren:

$$\Delta[Cu]_Z^- = [Cu(t)] \cdot [V(t+1)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-19}$$

- III. Eine Verringerung der Kupferkonzentration durch Sprünge zum Rand:

$$\Delta[Cu]_R^+ = [Cu(t-1)] \cdot [V(t)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-20}$$

- IV. Eine Verringerung der Kupferkonzentration durch Sprünge zum Kristallinneren:

$$\Delta[Cu]_Z^+ = [Cu(t+1)] \cdot [V(t)] \cdot g \quad \text{Gl. 4.3-21}$$

Die Kupferkonzentration ergibt sich nun aus der Konzentration vor dem Sprung und der Änderungen durch den Sprung:

$$[Cu(l, t+1)] = [Cu(l, t)] + \Delta[Cu]_R^+ + \Delta[Cu]_Z^+ - \Delta[Cu]_R^- - \Delta[Cu]_Z^- \quad \text{Gl. 4.3-22}$$

Nach einer Simulation ergibt sich die Konzentrationsverteilung des Kupfers, die in Abbildung 4.3-4 dargestellt ist.

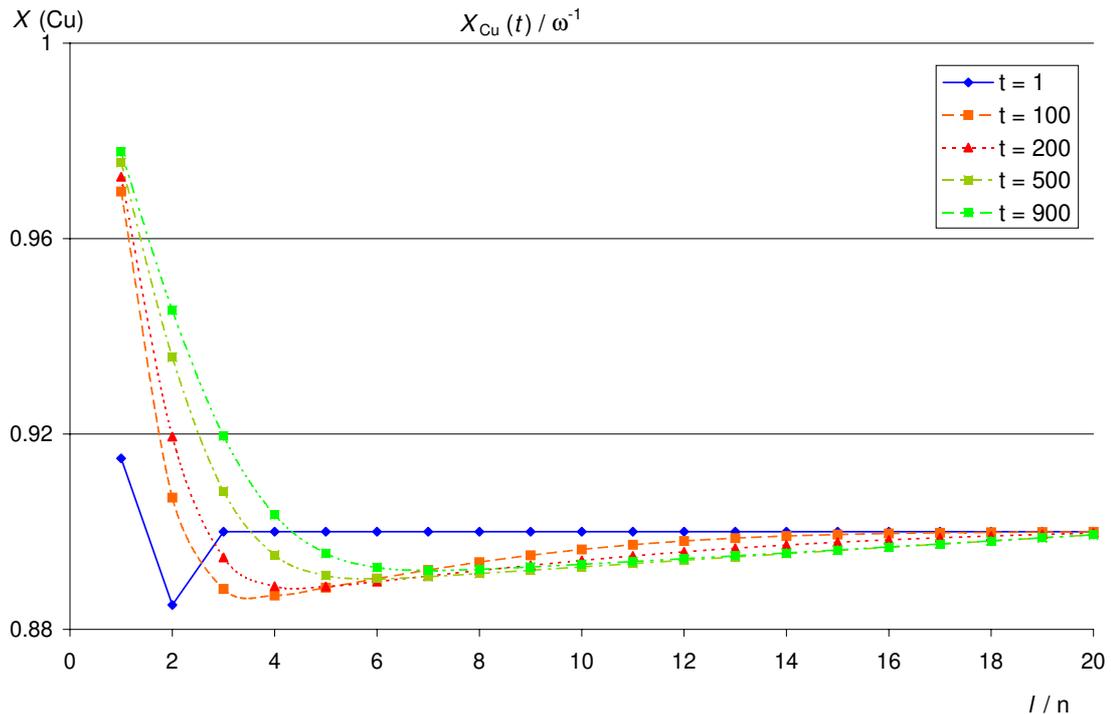


Abbildung 4.3-4: Konzentrationsprofil des Kupfers im System Kupfer / Gallium / Leerstelle

Die Erhöhung der Kupferkonzentration in der obersten Atomlage ergibt sich dadurch, daß die Galliumatome in dieser Schicht sofort herausgelöst werden. Somit erhöht sich die Konzentration der Leerstellen in der obersten Schicht. Die Wahrscheinlichkeit für den Sprung eines Kupferatoms aus der zweiten Schicht in die erste ist deutlich größer als für den umgekehrten Fall. Da aber weniger Kupferatome aus der ersten in die zweite Schicht springen, sinkt die Kupferkonzentration in der zweiten Schicht unter den Ausgangswert ab. Dieser Effekt verlagert sich nach mehreren Sprüngen immer tiefer in den Kristall hinein, so daß ein Konzentrationsprofil wie in Abbildung 4.3-4 entsteht.

Diese Art der atomistischen Betrachtung beruht allerdings nur auf grundlegenden Annahmen, und die Simulation der Leerstellensprünge kann sicherlich in vieler Hinsicht verbessert

werden. Trotzdem zeigen die Profile der Galliumkonzentration (Abbildung 4.3-3), die aus der Simulation erhalten werden, den gleichen Verlauf, wie die Profile (Abbildung 4.2-2), die aus der phänomenologischen Beschreibung über das 2. FICK'sche Gesetz erhalten worden sind. Ein entscheidender Nachteil dieser Beschreibung liegt in der geringen Tiefe der Simulation, da nur die obersten 20 Atomlagen simuliert worden sind. Eine makroskopische Überprüfung der Konzentrationsprofile wird aber in einer Größenordnung von vielen Mikrometern möglich sein, was mehreren zehntausend Atomlagen entspricht. Aus diesem Grund ist eine Simulation der realen Verhältnisse mit den hier beschriebenen Methoden in überschaubarer Zeit nicht durchführbar.

## Teil II: Analytische Methoden und experimentelle Durchführung

### **5 ANALYSENMETHODEN**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf verschiedene Analysenmethoden zurückgegriffen, die nicht in allen Fällen als bekannt vorausgesetzt werden können. Aus diesem Grund sind die Methoden in diesem Kapitel noch einmal zusammengefaßt und beschrieben.

#### *5.1 OBERFLÄCHENMETHODEN*

Die Untersuchung der Oberflächen der Proben erfolgte in den meisten Fällen durch die Kombination eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX). Durch die Verwendung des Rasterelektronenmikroskopes wurde eine Abbildung der Proben, die zum Teil aus Kristallen mit Kantenlängen von etwa 0.1 mm bestanden, möglich. Das EDX-System lieferte praktisch gleichzeitig die Oberflächenzusammensetzung der Probe.

Der prinzipielle Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes besteht aus einer Hochvakuumapparatur, die benötigt wird, um die freie Weglänge der Elektronen hinreichend groß zu halten, und einer Strahlenquelle zur Erzeugung eines Elektronenstrahls. Sie besteht in diesem Fall aus einer Wolfram-Haarnadelkathode und einer Lochanode, an die eine Spannung von z.B. 20 kV angelegt wird. Der so erzeugte Strahl wird über Magnetfelder, die als Elektronenlinsen wirken, gebündelt und auf die Probe fokussiert. Die bei der Wechselwirkung mit der Probe entstehenden Sekundärelektronen werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert und verstärkt, bevor sie zur Helligkeitsregelung einer Bildröhre verwendet werden. Durch diesen Aufbau entsteht ein Bild, das durch die Helligkeitsunterschiede einen räumlichen Eindruck der Probe vermittelt und deshalb eine hohe Aussagekraft über die Oberflächentopographie der Probe hat. Mit heutigen Rasterelektronenmikroskopen lassen sich Auflösungen zwischen 2 und 10 nm erreichen, während das verwendete Gerät mit einer Auflösung von 5 µm an seine Grenzen stößt. Die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung durch auftreffende Primärelektronen ergibt die Möglichkeit der Elementaranalyse. Die EDX-Analyse im verwendeten REM beruht auf der Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren in einem lithiumdotierten Siliciumkristall durch die auftreffende Röntgenstrahlung. Durch eine angelegte Spannung werden diese freien Ladungsträger verstärkt und anschließend gemessen.

Im Gegensatz zur energiedispersiven Analysenmethode beim EDX-System beruht die Messung der charakteristischen Röntgenstrahlung beim WDX-System, wie es in der Mikrosonde Verwendung findet, auf einer Bestimmung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Das verwendete WDX-System ermöglicht durch eine PAP-Matrixkorrektur [22] eine Auflösung, die sich in Fehlern von weniger als einem Atomprozent widerspiegelt. Da die Mikrosonde durch eine sehr gute Strahlfocussierung einen Bereich von nur wenigen Quadratmikrometern im Abstand von weniger als 5 µm Analysen durchführen kann, wurde diese Methode zur örtlich aufgelösten Konzentrationsbestimmung verwendet, die für die Auswertung Diffusionsexperimente unerlässlich war.

### 5.2 VOLUMENMETHODEN

Die Volumenmethoden zur Analyse der dargestellten Phasen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, lassen sich in Methoden zur Bestimmung der Kristallstruktur und der Konzentration aufteilen. Zur Bestimmung der Konzentrationen der beteiligten Elemente eines ganzen Kristalls, wurde die Atom-Emissions-Spektroskopie in Verbindung mit einem induktiv angeregten Plasma (Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy, ICP-OES) [23] verwendet.

Der größte Teil der Strukturbestimmung der erhaltenen Phasen wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Diese wohl am weitesten verbreitete Form der Kristallstrukturbestimmung beruht auf der Beugung und Interferenz an den Elektronen der Gitteratome. Trifft kohärente monochromatische Röntgenstrahlung in einem Winkel  $\theta$  (Glanzwinkel) auf eine Netzebenenschar, so wird ein Teil dieser Strahlung so gebeugt und durch konstruktive Interferenz verstärkt, daß der abgelenkte Sekundärstrahl den gleichen Winkel mit der Netzebenenschar einschließt wie der Primärstrahl [1]. Diese Beziehung zwischen der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung  $\lambda$ , dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Glanzwinkel  $\theta$  wird in der BRAGG'schen Gleichung ausgedrückt, die in Gleichung 5.2-1 wiedergegeben ist [24].

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \qquad \text{Gl. 5.2-1}$$

Die Pulveruntersuchungen in dieser Arbeit wurden mit dem Stoe Pulverdiffraktometrie-System Stadi P durchgeführt. Die Vorteile der Pulverdiffraktometrie liegen in der Möglichkeit, feinkristalline oder pulverförmige Produkte schnell und einfach strukturell zu

bestimmen. Für eine exakte Bestimmung der Atompositionen und Besetzungsfaktoren mußte allerdings auf Einkristallmethoden zurückgegriffen werden. Die Einkristallstrukturanalysen in dieser Arbeit wurden mit einem IPDS-Diffraktometer (**I**magining-**P**late-**D**iffraction-**S**ystem) und einem AED2-Vierkreisdiffraktometer der Firma Stoe durchgeführt.

## 6 ALLGEMEINE VERSUCHDURCHFÜHRUNG

Die Experimente zum Chemischen Transport wurden in geschlossenen Ampullen aus Quarzglas der Firma Heraeus mit Wandstärken zwischen 1 und 2 mm und Innendurchmessern zwischen 7 und 25 mm durchgeführt. Die Präparation der Ampullen verlief für alle Durchmesser ähnlich. Vor der eigentlichen Präparation mußten die Ampullen im Trockenschrank gut getrocknet werden. Da auf der Oberfläche des Quarzglases eine bedeutende Menge von Wasser anhaftet, wurden die Ampullen vor dem Befüllen mit einem Gebläsebrenner ausgeheizt. Hierbei war die Ampulle für mindestens 10 Minuten an eine Vakuumpumpe angeschlossen, um den Partialdruck des Wassers deutlich herabzusetzen. Abbildung 5.2-1 zeigt ein Schema dieser Vakuumpumpe.

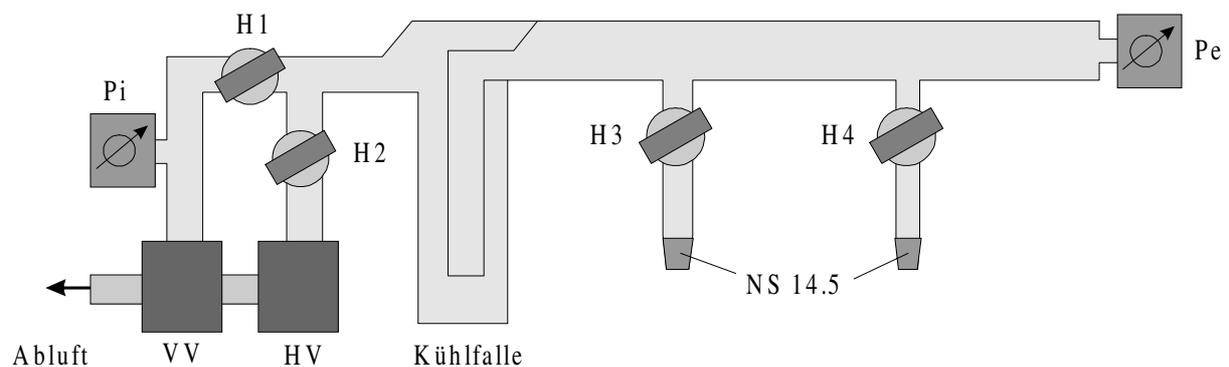


Abbildung 5.2-1 Schematischer Aufbau der verwendeten Vakuumpumpe

Durch die Verwendung einer Öldiffusionspumpe (HV), deren Vorvakuum durch eine Drehschieberpumpe (VV) gewährleistet wurde, konnte ein Druck von weniger als 0.01 Pa erhalten werden. Das Umschalten des Vor- und des Hochvakuums erfolgte mit Hilfe der Hähne H1 und H2, wobei der Vordruck über ein Pirani-Manometer (Pi) und das Hochvakuum über ein Penning-Manometer (Pe) kontrolliert wurde. Unterhalb der Hähne H3 und H4 ist jeweils ein Normschliff NS 14.5 angebracht, über die die Ampullen an der Vakuumpumpe befestigt werden konnten. Nach dem Ausheizen wurden die Ampullen mit Stickstoff belüftet und mit den abgewogenen Mengen der Edukte gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle nochmals an der Vakuumpumpe ausgeheizt und mit Stickstoff belüftet, bevor das Transportmittel, in den meisten Fällen Iod, eingefüllt wurde. Das untere Ende der befüllten Ampulle wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um den Partialdruck des Iods soweit herabzusetzen, daß die Ampulle im Hochvakuum abgeschmolzen werden konnte.

Anschließend wurden die Ampullen in einen Zweizonenofen mit Heizwicklungen aus Kanthal eingebracht, deren Aufbau in Abbildung 5.2-2 skizziert ist.

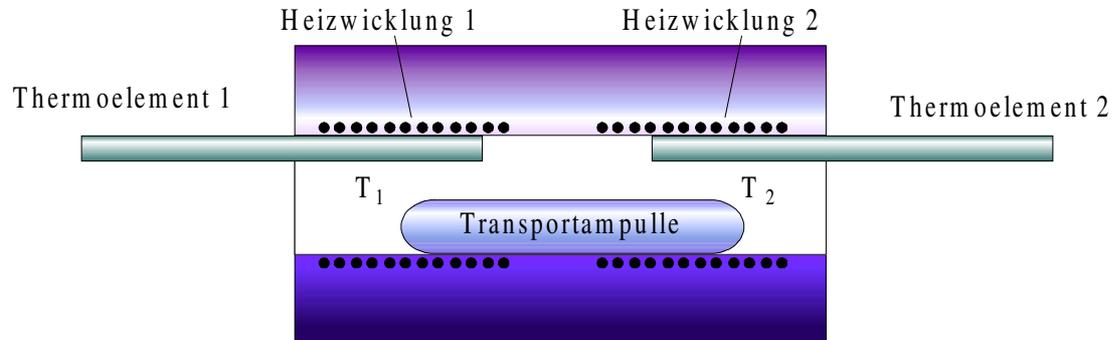


Abbildung 5.2-2 Zweizonenofen mit getrennten Heizzonen

Die Temperaturkontrolle der eingestellten Temperaturen erfolgte über ein Pt/PtRh10-Thermoelement in Kombination mit einem CAL 3200 Temperaturkontroller. Durch die Verwendung der CAL-Temperaturkontroller war es möglich die Temperaturschwankungen deutlich unter 5 °C zu halten. Der eingestellte Temperaturgradient wurde in den meisten Fällen für mindestens eine Woche aufrechterhalten. Nach dieser Zeit wurden die Öfen abgeschaltet, so daß sich die Ampullen in den Öfen innerhalb von ca. 12 h auf Raumtemperatur abkühlen konnten. Durch den geringen Schmelzpunkt der verwendeten intermetallischen Verbindungen war es nicht notwendig, die eingesetzten Proben vor dem eigentlichen Transport zu tempern.

## 7 EXPERIMENTE ZUM CHEMISCHEN TRANSPORT

In den folgenden Abschnitten werden die theoretisch zu erwartenden Transporte, die über die  $K_p$ -Methode ermittelt werden, den experimentell erhaltenen Transporten gegenübergestellt. Zu diesem Zweck werden für die jeweilig behandelten Systeme die Löslichkeiten der einzelnen Komponenten aus den thermodynamischen Daten berechnet. Anschließend werden in allen Systemen die erhaltenen intermetallischen Phasen vorgestellt und charakterisiert, bevor schließlich auf Besonderheiten der einzelnen Phasen eingegangen wird.

### 7.1 CHEMISCHER TRANSPORT IM SYSTEM KUPFER / GALLIUM

Zur Beschreibung des Chemischen Transports im System Kupfer / Gallium wird im ersten Teil der günstige Transportgradient durch eine Berechnung nach der  $K_p$ -Methode ermittelt. Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

#### 7.1.1 BERECHNUNG DER LÖSLICHKEITEN IM SYSTEM KUPFER / GALLIUM MIT DER $K_p$ -METHODE

Zur Berechnung der Partialdrücke und der damit verbundenen Löslichkeiten werden die thermodynamischen Werte benötigt, die für Iodide nicht in allen Fällen bekannt und tabelliert sind. Aus diesem Grund muß hier auf Abschätzungen zurückgegriffen werden. Insbesondere sind die thermodynamischen Daten für die ternären Iodide des Typs  $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{I}_z$  nicht tabelliert. Ternären Gaskomplexe und deren Stabilitäten sind schon von SCHÄFER [25] untersucht worden, wobei sich diese Untersuchungen auf einige Chloride beschränkten. Ausgehend von diesen Ergebnissen können grobe Abschätzungen der thermodynamischen Werte von ternären Iodkomplexen mit Kupfer und Gallium unternommen werden. Beim Transport im System Kupfer / Gallium mit Iod als Transportmittel kann erwartet werden, daß die Gasphasenspezies  $\text{Cu}_3\text{GaI}_6$  und  $\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_8$  einen Teil zum Transport beitragen. Leider sind von diesen ternären Gasphasenkomplexen keine thermodynamischen Werte bekannt. SCHÄFER und RABENECK haben 1978 [26] einige Untersuchungen zur Größenordnung der thermodynamischen Zustandsgrößen solcher Spezies aufgestellt. Allerdings bezogen sich die Untersuchungen auf Verbindungen des Typs  $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$ , weshalb diese Werte auf die benötigten Spezies extrapoliert werden müssen. Die Gleichungen 7.1-1 und 7.1-2 geben die Bildungsreaktionen der ternären Chloride wieder, deren thermodynamischen Werte in Tabelle 7.1-1 zusammengefaßt sind.

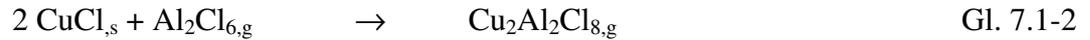


Tabelle 7.1-1: Thermodynamische Werte für die Bildungsreaktionen von  $\text{Cu}_3\text{AlCl}_{6,\text{g}}$  und  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{8,\text{g}}$  [26]

Reaktion	$\Delta_R H^0 (317 \text{ }^\circ\text{C})$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_R S^0 (317 \text{ }^\circ\text{C}) /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$
Gl. 7.1-1	80	85
Gl. 7.1-2	25	22

Zur Berechnung der Standardreaktionsenthalpien und Standardentropien muß der Wert für die Wärmekapazität abgeschätzt werden. Eine Möglichkeit bietet sich durch den Vergleich der Reaktionswärmekapazitäten von ternären Natriumaluminiumfluoriden, die in den Gleichungen 7.1-3 und 7.1-4 beschrieben werden.



Die Berechnung der Reaktionswärmekapazität ergibt sich aus den Wärmekapazitäten der einzelnen Spezies, die neben den Werten für die Verbindungen in Tabelle 7.1-2 zusammengefaßt sind. Die Bildungsenthalpie und Entropie der Reaktionen 7.1-1 und 7.1-2 wurden bei einer Temperatur von 317 °C bestimmt. Um die entsprechenden Werte bei 25 °C zu erhalten, muß die temperaturabhängigkeit der Reaktionswärmekapazität bekannt sein Die Wärmekapazität ist häufig in einer Polynom-Form [13] tabelliert, die in Gleichung 7.1-5 wiedergegeben ist. Mit dieser Gleichung läßt sich die Wärmekapazität bei verschiedenen Temperaturen berechnen.

$$c_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad \text{Gl. 7.1-5}$$

Tabelle 7.1-2: Reaktionswärmekapazitäten für die Bildung von  $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{F}_{z,g}$ 

T / °C	$c_p(\text{NaF}_{,s})$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$c_p(\text{Al}_2\text{F}_{6,g})$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$c_p(\text{NaAlF}_{4,g})$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$c_p(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_{8,g})$ / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$\Delta c_p$ Gl. 7.1-3 / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$\Delta c_p$ Gl. 7.1-4 / J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
25	47.0	109.3	102.8	220.7	1	17
125	49.8	141.2	114.7	244.8	-6	4
225	52.0	156.0	120.3	256.2	-10	-4
325	54.0	164.0	123.5	262.6	-12	-9
425	55.7	168.9	125.5	266.7	-15	-14

Aus der Tabelle 7.1-2 erkennt man, daß die Reaktionswärmekapazität bei den betrachteten Temperaturen einen Betrag in der Größenordnung von ca. -10 J / mol·K besitzt und somit im Temperaturintervall von 317 °C zu 25 °C einen Betrag von max. 3 kJ/mol ergibt. Dieser Wert liegt aber in der Größenordnung des Meßfehlers der verwendeten Substanzen, wodurch die Reaktionswärmekapazität  $\Delta c_p$  für die betrachteten Reaktionen zu vernachlässigen ist. Ist der Beitrag der Reaktionswärmekapazität im betrachteten Temperaturintervall aber sehr klein, so müssen die Reaktionsenthalpien und die Reaktionsentropien für die Gleichungen 7.1-1 und 7.1-2 aber auch bei 25 °C in der gleichen Größenordnung liegen, wie bei 317 °C. Hieraus lassen sich jetzt die Standardwerte für die ternären Chloride ermitteln, die in Tabelle 7.1-3 zusammengefaßt sind.

Tabelle 7.1-3: Standardbildungswerte für  $\text{Cu}_3\text{AlCl}_{6,g}$  und  $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{8,g}$ 

	$\Delta_B H^0 /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0 /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$c_p /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}_3\text{AlCl}_{6,g}$	-979	585	203
$\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{8,g}$	-1545	672	256

In den Gleichungen 7.1-3 und 7.1-4 wurden die Reaktionen mit gasförmigen Aluminiumchlorid betrachtet. Man kann davon ausgehen, daß die thermodynamischen Werte für die Reaktion mit gasförmigem Galliumchlorid in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Werte für die analogen Aluminiumverbindungen. Demnach lassen sich jetzt die

Standardbildungswerte der ternären Kupfer - Gallium - Chloride bestimmen, die in Tabelle 7.1-4 aufgeführt sind.

Tabelle 7.1-4: Standardbildungsenthalpien, Entropien und Wärmekapazitäten für  $\text{Cu}_3\text{GaCl}_{6,g}$  und  $\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_{8,g}$

	$\Delta_B H^0 /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0 /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$c_p /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}_3\text{GaCl}_{6,g}$	-807	598	244
$\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_{8,g}$	-1200	698	284

Aus den abgeschätzten Werten für die chlorhaltigen Gasphasenkomplexe in Tabelle 7.1-4 und den Gegenüberstellungen der thermodynamischen Funktionen, die in Kapitel 3.5 ausführlich diskutiert wurden, können nun die Werte für die Iodide abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1-5 zusammengefaßt.

Tabelle 7.1-5: Standardbildungsenthalpien und Entropien für  $\text{Cu}_3\text{GaI}_{6,g}$  und  $\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_{8,g}$

	$\Delta_B H^0 /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0 /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_p /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}_3\text{GaI}_{6,g}$	-309	843	244
$\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_{8,g}$	-460	1087	284

Mit diesen so ermittelten Werten für die Gasphasenkomplexe kann nun eine  $K_p$ -Rechnung [13] durchgeführt werden. Das Programm sowie eine ausführliche Wertetabelle der erhaltenen Partialdrücke ist im Anhang aufgeführt. Die  $K_p$ -Rechnungen werden in allen hier vorgestellten Systemen mit einer Aktivität von 0.9 für die „edle“ und 0.1 für die „unedle“ Komponente durchgeführt. Als Ergebnis dieser Rechnung erhält man eine grafische Auftragung der Löslichkeiten  $\lambda$  von Kupfer und Gallium. Die Löslichkeit von Kupfer ( $\lambda_{\text{Cu}}$ ) im System Kupfer / Gallium / Iod ist in Gleichung 7.1-6 wiedergegeben.

$$\lambda_{\text{Cu}} = \frac{p_{\text{CuI}} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{GaI}_6} + 2 \cdot p_{\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_8}}{p_{\text{CuI}} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3} + p_{\text{GaI}} + 3 \cdot p_{\text{GaI}_3} + 6 \cdot p_{\text{Ga}_2\text{I}_6} + 6 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{GaI}_6} + 8 \cdot p_{\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_8} + 2 \cdot p_{\text{I}_2} + p_{\text{I}}}$$

Gl. 7.1-6

Die Löslichkeit von Gallium  $\lambda_{\text{Ga}}$  im System Kupfer / Gallium / Iod ergibt sich in Gleichung 7.1-7.

$$\lambda_{\text{Ga}} = \frac{p_{\text{GaI}} + p_{\text{GaI}_3} + 2 \cdot p_{\text{Ga}_2\text{I}_6} + p_{\text{Cu}_3\text{GaI}_6} + 2 \cdot p_{\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_8}}{p_{\text{CuI}} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3} + p_{\text{GaI}} + 3 \cdot p_{\text{GaI}_3} + 6 \cdot p_{\text{Ga}_2\text{I}_6} + 6 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{GaI}_6} + 8 \cdot p_{\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_8} + 2 \cdot p_{\text{I}_2} + p_{\text{I}}}$$

Gl. 7.1-7

Abbildung 7.1-1 zeigt die Löslichkeiten im System Kupfer / Gallium.

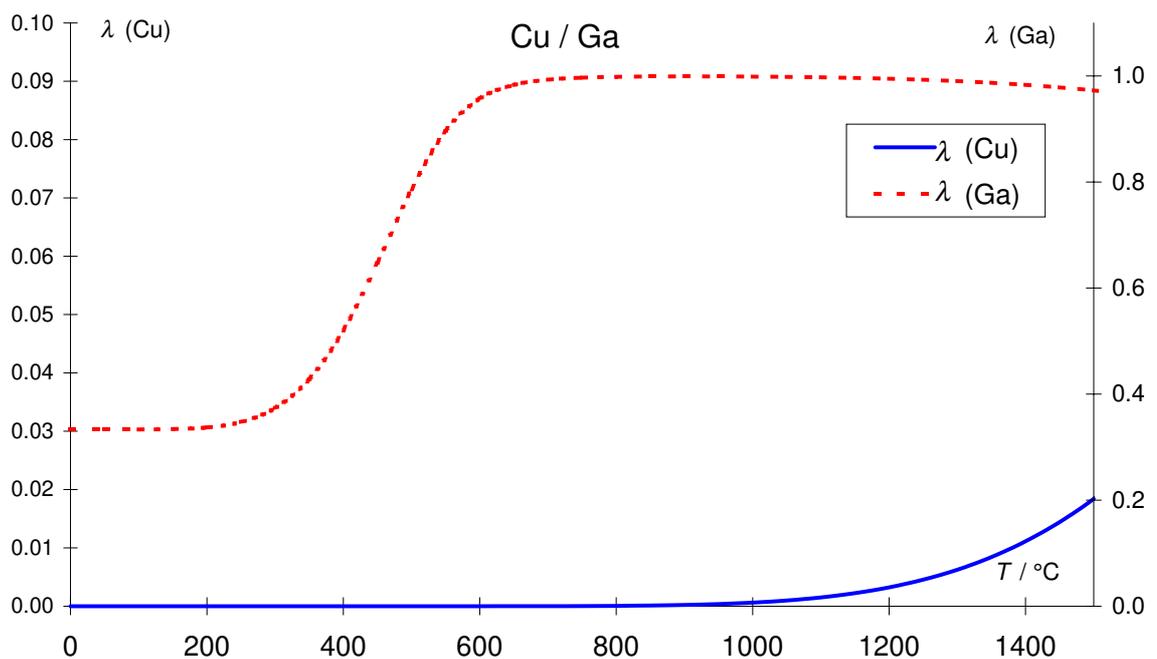


Abbildung 7.1-1: Löslichkeiten im System Kupfer / Gallium

Man erkennt, daß nur ein sehr kleiner Teil des Kupfers in der Gasphase gelöst ist, während der Gehalt an Gallium im gesamten Temperaturbereich dominiert. Ein sinnvoller Temperaturbereich für den Transport ist allerdings in dieser Auftragsstellung nicht eindeutig zu ermitteln, weshalb an dieser Stelle die Löslichkeitsdifferenz eingeführt werden soll. Die Löslichkeitsdifferenz zeigt den Mittelwert der Steigungsgeraden, die sich aus den

Löslichkeiten für die jeweils benachbarten Temperaturen ergeben. Gleichung 7.1-8 gibt also die Löslichkeitsdifferenz des Elementes i wieder.

$$\Delta\lambda = \left[ \frac{\lambda(i_{T-\Delta T}) - \lambda(i_T)}{\Delta T} + \frac{\lambda(i_T) - \lambda(i_{T+\Delta T})}{\Delta T} \right] / 2 \quad \text{Gl. 7.1-8}$$

Trägt man nun die Löslichkeitsdifferenz für die beteiligten Metalle auf, ergibt sich die Abbildung 7.1-2.

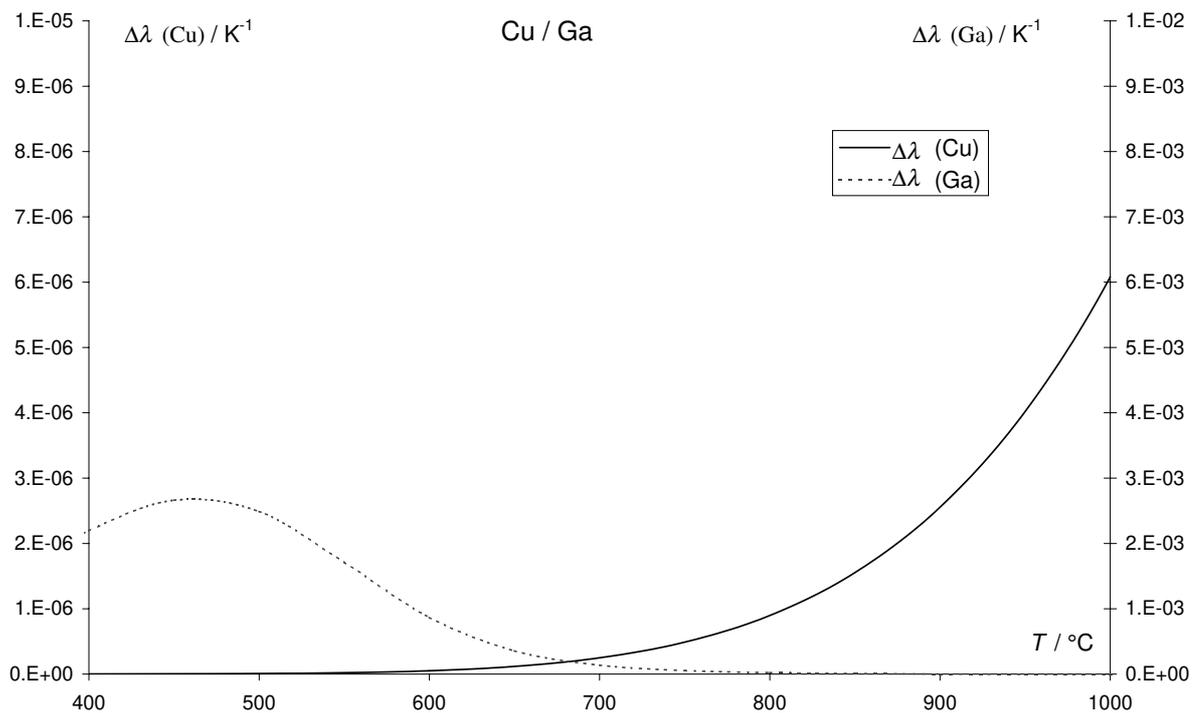


Abbildung 7.1-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Kupfer / Gallium

Zwischen 600 °C und 800 °C sind beide Löslichkeitsdifferenzen positiv, so daß in diesem Bereich ein endothermer Transport erwartet werden kann. Einen Hinweis auf die transportwirksamen Spezies erkennt man aus der Auftragung der Partialdrücke, die in Abbildung 7.1-3 wiedergegeben ist.

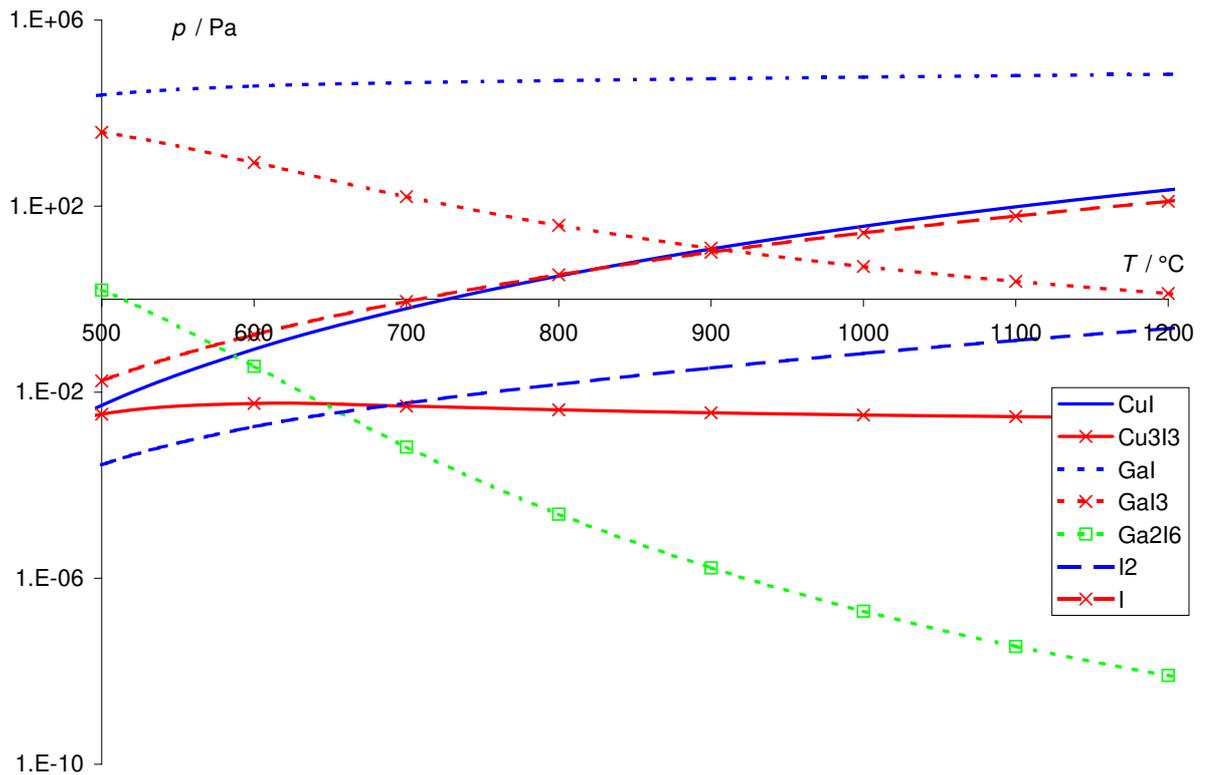


Abbildung 7.1-3: Partialdrücke im System Kupfer / Gallium

Die ternären Gasphasenkomplexe tragen mit Partialdrücken von unter  $10^{-10}$  Pa nur untergeordnet zum Chemischen Transport bei. Bei Temperaturen von mehr als  $900\text{ °C}$  zeigen nur noch die Spezies CuI, GaI und I einen deutlichen Partialdruck, so daß ein Transport über diese Iodide zu erklären ist. Durch die Verwendung von Zweizonenöfen mit Heizwicklungen aus Kanthal ist die Maximaltemperatur auf  $1050\text{ °C}$  beschränkt. Die Transporte wurden jedoch bei tieferen Temperaturen durchgeführt, was im folgenden Kapitel ausführlich beschrieben und erklärt wird.

### 7.1.2 DAS SYSTEM KUPFER / GALLIUM

Das binäre System Kupfer / Gallium kann als HUME-ROTHERY-Phase oder messingartige Phase aufgefaßt werden. Aus diesem Grund lassen sich viele bekannte Phasen in diesem System mit den analogen Verbindungen im Messing-System (Kupfer / Zink) vergleichen. Auf der kupferreichen Seite des Phasendiagramms existiert eine feste Lösung von Gallium in Kupfer, die (Cu)-Phase [27], in der die Galliumatome statistisch verteilt sind und die Positionen der Kupferatome in der kubisch-dichtesten Kugelpackung einnehmen. Da die HUME-ROTHERY-Phasen als klassische Beispiele für den Einfluß der Valenzelektronen-

konzentration (VEK) auf die Struktur gelten [28], bietet die Betrachtung der VEK Vorteile zur Klassifizierung der bekannten Phasen. Die feste Lösung von Gallium in Kupfer sollte bis zu einer VEK von ca. 1.4 stabil sein. Die maximale Löslichkeit von Gallium in Kupfer ergibt sich bei einer Temperatur von 620 °C mit einem Galliumgehalt von 20.6 Atom%, was einer VEK von 1.4 entspricht.

$$VEK_{20\%Ga} = \frac{4 \cdot 1e^- + 1 \cdot 3e^-}{5} = 1.4 \quad \text{Gl. 7.1-9}$$

Erhöht man die VEK durch Steigerung des Galliumgehalts, sollte bei einem Wert von ca. 1.5 die  $\beta$ -Phase stabil sein. Tatsächlich liegt der Existenzbereich der kubisch-innenzentrierten  $\beta$ -Phase [27] zwischen 616 °C und 915 °C mit einem maximalen Homogenitätsbereich zwischen 19.3 und 27.5 Atom% Gallium, was einer VEK von 1.386 – 1.55 entspricht. Ebenso wie in der festen Lösung liegen die Gallium- und Kupferatome in der  $\beta$ -Phase statistisch verteilt vor, so daß man die Struktur richtiger als pseudo-kubisch-innenzentriert beschreiben müßte. Bei Temperaturen zwischen 322 °C und 620 °C existiert die hexagonale  $\zeta$ -Phase [29], die nicht mit der VEK-Regel übereinstimmt. Bei 490 °C hat sie eine Phasenbreite von 20.5 Atom% Gallium bis 22.5 Atom% Gallium. Bei einer weiteren Erhöhung der VEK kommt man bei ca. 1.6 zu einer Überstruktur der  $\beta$ -Phase, der ebenfalls kubischen  $\gamma$ -Phase [27]. Im System Kupfer / Gallium besitzt die  $\gamma$ -Phase eine maximale Phasenbreite zwischen 29.5 bis 34.7 Atom% Gallium [ $\gamma_1$ -CuGa] bzw. 42.7 Atom% Gallium [ $\gamma_3$ -CuGa]. (VEK: 1.59 – 1.694 bzw. 1.854). Abbildung 7.1-4 zeigt ein Phasendiagramm des Systems Kupfer / Gallium. Hierbei zeigen die schraffierten Bereiche die Phasen, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und nachgewiesen werden konnten.

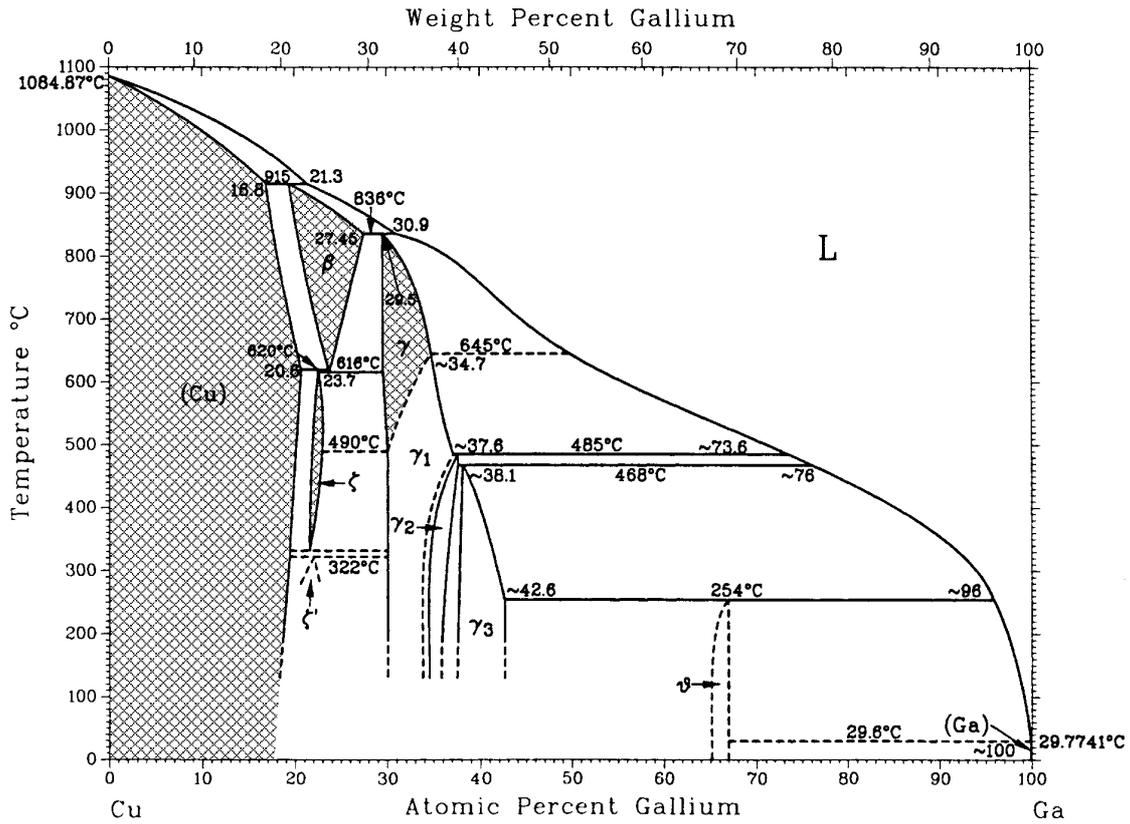


Abbildung 7.1-4: Phasendiagramm des binären Systems Kupfer / Gallium [30]

Um einen Überblick über die bekannten Phasen im System Kupfer / Gallium zu erhalten, sind diese in Tabelle 7.1-6 zusammengestellt. Es sind, neben der Bezeichnung der Phase, der Gehalt an Gallium, die Raumgruppe sowie der Kristalltyp und die Gitterkonstanten angegeben.

Tabelle 7.1-6: Bekannte Phasen im System Kupfer / Gallium

<i>Phase</i>	$X_{Ga} \cdot 100$	<i>Raumgr.</i>	<i>Typ</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>	<i>Lit.</i>
(Cu)	0-20.6	Fm $\bar{3}m$	Cu	361.5			[31]
$\beta$	19.3-27.5	Im $\bar{3}m$	W				[30]
$\zeta$	20.5-22.5	P6 $_3$ mmc	Mg	260		422.9	[32]
$\gamma$	29.5-34.7	P $\bar{4}3m$	Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub>	873.6			[33]
$\gamma$	29.5-34.7	P $\bar{4}3m$	Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub>	874.7			[34]
$\gamma$	29.5-34.7	I $\bar{4}3m$	Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub>	873.28			*
$\theta$	64.6-66.7	P4/mmm	FeSi <sub>2</sub>	283		583.9	[35]

\* Diese Arbeit

Im System Kupfer / Gallium konnten zahlreiche Phasen durch Chemischen Transport dargestellt werden. Tabelle 7.1-7 gibt einen Überblick über die dargestellten Phasen. Es sind die Versuchsnummer und der Galliumgehalt sowie die Meßmethode und die Gitterkonstanten angegeben.

Tabelle 7.1-7: Charakterisierte Phasen im System Kupfer / Gallium

<i>Nr</i>	<i>X<sub>Ga</sub></i> ( <i>QBK</i> )	<i>erhaltene</i> <i>Phase</i>	<i>Methode</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>	<i>Bes.</i>
			<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	361.6(1)			{ 7.1-1 }
26/2	0.22	Cu	Stadi P	366.889(17)			
39/2	0.39	Cu	Stadi P	364.57(3)			
			<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	260		422.9	
45/3	0.29	ζ	Stadi P	260.4(8)		423.2(11)	
26/4	0.40	ζ	Stadi P	260.05(13)		423.84(14)	
			<i>I<math>\bar{4}3m</math></i>				
45/3	0.29	γ	Stadi P	873.09(15)			
45/4	0.40	γ	Stadi P	873.28(4)			

{ 7.1-1 } : Referenzmessung eines reinen Kupferkristalls mittels IPDS

Die Methoden zur Strukturbestimmung wurden im Kapitel 5.2 behandelt. Der Transport wurde im allgemeinen in Quarzglasampullen mit einer Länge von 200 mm und in einem Temperaturgradienten von 800-700 °C durchgeführt. Tabelle 7.1-8 zeigt eine Auswahl von Experimenten zur Darstellung der verschiedenen Phasen im System Kupfer / Gallium. Es sind die Versuchsnummer, die Zusammensetzung des eingesetzten Bodenkörpers und die Einwaagen der Elemente sowie der Ampullendurchmesser, der Transportmitteldruck bei der mittleren Transporttemperatur und die Transportraten angegeben. Außerdem zeigt Tabelle 7.1-8 die gemessenen Galliumkonzentrationen im Senkenbodenkörper, die durch EDX-Analysen ermittelt worden sind und die Phasen, die durch röntgenographische Charakterisierungen bestätigt worden sind.

Tabelle 7.1-8: Experimente im System Kupfer / Gallium

Nr.	$X_{Ga} \cdot 100$ (QBK)	$m_{Cu} /$ mg	$m_{Ga} /$ mg	$m_{I_2} /$ mg	$\varnothing /$ mm	$p /$ $10^5 Pa$	$t /$ d	$m_{Prod.}$ /mg	$TR /$ $mg \cdot d^{-1}$	$X_{Ga} \cdot 100$ (SBK)	XRD	Bes.
17/1	19.7	392	108	31	8	2.07	10	140	17.5	10.3 / 16.4	(Cu), $\zeta$	
45/1	20.3	195	56	33	8	2.21	7	147	18.4	21.1	(Cu)	
26/1	21.2	781	237	120	18	1.58	7	948	52.7		(Cu), $\gamma$	
77/1	21.7	395	123	119	18	1.57	34	491	27.3	22.5		{ 7.1-2 }
30/2	22.6	2250	743	266	25	1.82	7	2300	92	13.1 / 28.7	(Cu), $\gamma$	{ 7.1-3 }
26/2	23.2	740	253	119	18	1.57	7	938	52.1	20.0	(Cu)	
45/3	26.4	178	72.5	31	8	2.07	7	72	9	23.9	$\zeta, \gamma$	
62/1	35.7	599	386	268	25	1.83	14	891	35.6		$\gamma$	
65/1	36.3	606	400	251	25	3.09	7	900	128.6	29.7	$\gamma$	{ 7.1-4 }
75/4	36.5	63	42	50	9	2.64	28	85	9.4		$\gamma$	{ 7.1-5 }

{ 7.1-2 } : nach dem Transport in kaltem Wasser abgeschreckt

{ 7.1-3 } :  $\Delta T = 750-700 \text{ }^\circ\text{C}$

{ 7.1-4 } : Ampullenlänge = 100 mm

{ 7.1-5 } : Pendelofen:  $\Delta T = 700-800 \text{ }^\circ\text{C}$  für 8 Stunden, dann  $800-700 \text{ }^\circ\text{C}$  für 16 h

Um den Einfluß des Transportmittels zu bestimmen, wurden Versuche mit verschiedenen Halogenen durchgeführt. Tabelle 7.1-9 zeigt einige Ergebnisse, wobei auch hier die Transporte in einem Temperaturgradienten von  $800-700 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden.

Tabelle 7.1-9: Transportexperimente mit Brom und Chlor im System Kupfer / Gallium

Nr.	$X_{Ga}$ (QBK)	$m_{Cu}$ / mg	$m_{Ga}$ / mg	$p_{Hal}^{298}$ / $10^5 Pa$	$t$ / d	$m_{Prod.}$ / mg	TR / $mg \cdot d^{-1}$	$X_{Ga} \cdot 100$ (SBK)	XRD
39/2	0.25	189	63	1 (Br <sub>2</sub> )	18	<10	<1	11.3 ± 3.2	(Cu)
39/5	0.25	187	62	1 (Cl <sub>2</sub> )	18	165	9.2		(Cu)

Wie die Versuche 39/2 und 39/5 zeigen, hat die Verwendung von leichteren Halogenen als Transportmittel einen negativen Effekt auf die Transportrate. Allerdings konnte hierdurch in bestimmten Fällen eine saubere Kristallisation erreicht werden, weshalb in einigen Fällen nicht nur Iod als Transportmittel Verwendung fand.

### 7.1.3 DIE FESTE LÖSUNG VON GALLIUM IN KUPFER

Die feste Lösungen von Gallium in Kupfer, die auch als (Cu)-Phase bezeichnet wird, kristallisieren in der kubisch dichtesten Packung  $Fm\bar{3}m$  mit einer Elementarzellenlänge von  $a = 361.5$  pm bis  $a = 366.9$  pm. Abbildung 7.1-5 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle.

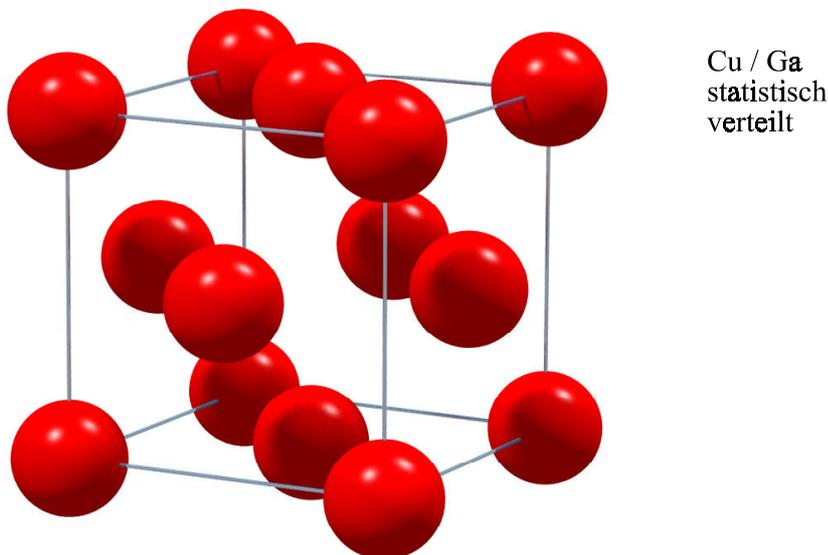


Abbildung 7.1-5: Elementarzelle von (Cu)-Kupfer-Gallium

Der kupferreiche Mischkristall kristallisierte im allgemeinen in Oktaedern mit ausgeprägtem Habitus, während sich bei höheren Transportraten allerdings häufig Verwachsungen bildeten. Nach einer typischen Transportzeit von einer Woche konnten regelmäßige kubische Kristalle

mit einer Kantenlänge bis zu 3 mm erhalten werden. Die Abbildung 7.1-6 und Abbildung 7.1-7 zeigen zwei Formen von Einkristallen, während Abbildung 7.1-8 und Abbildung 7.1-9 typische Verwachsungen aus vielen kubischen Kristallen bei höheren Transportraten zeigen.

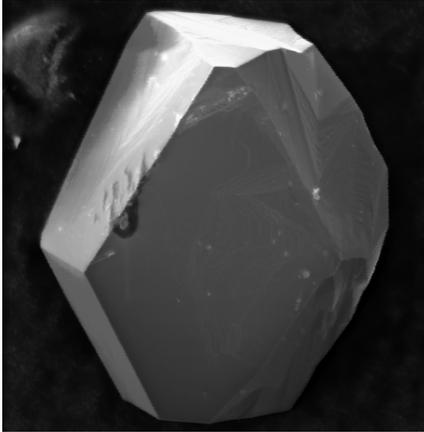


Abbildung 7.1-6: Kristall der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (11 Atom% Gallium)

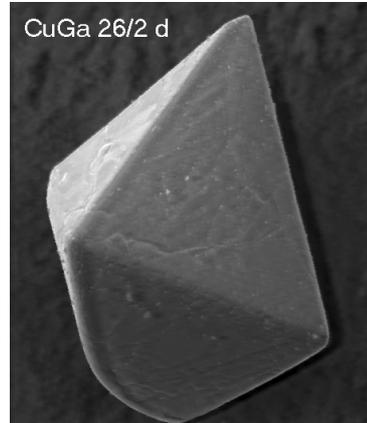


Abbildung 7.1-7: Kristall der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (19.8 Atom% Gallium)

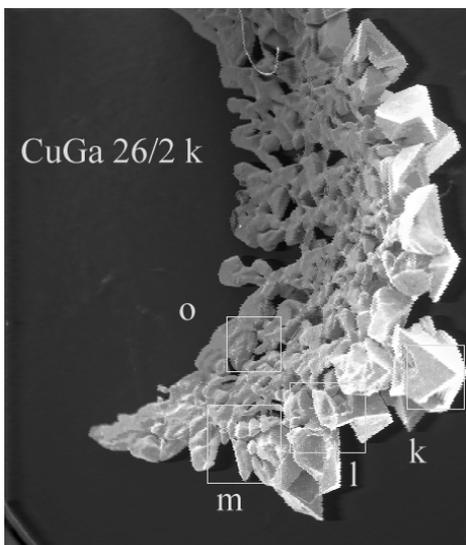


Abbildung 7.1-8: Verwachsungen aus Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (18 Atom% bis 28 Atom% Gallium)

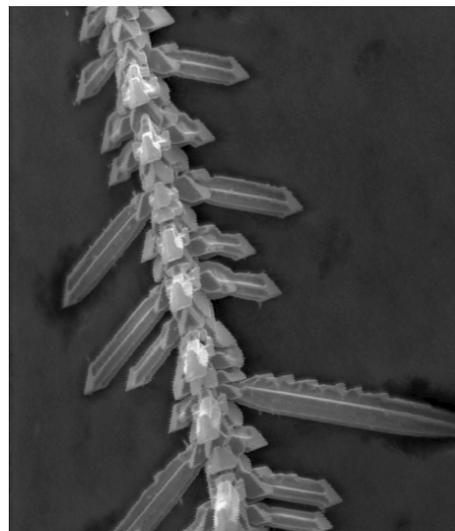


Abbildung 7.1-9: Verwachsungen aus Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (9.4 Atom% Gallium)

Zur Strukturbestimmung wurden Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern und Einkristallen durchgeführt. Die Einkristallanalysen wurden an ausgewählten Kristallen mit einer typischen Kantenlänge von ca. 1 mm durchgeführt. Die Gerätespezifikationen und die verwendeten

Methoden wurden schon im Kapitel 5.2 behandelt. Da bei vielen Experimenten nur Kristalle mit einer Kantenlänge von deutlich weniger als 1 mm entstanden sind, konnten hiervon Pulveraufnahmen angefertigt werden. Die Ergebnisse einiger Analysen sind in der Tabelle 7.1-7 zusammengefaßt. An Kristallen der (Cu)-Phase läßt sich die Gitteraufweitung durch den Einbau von Gallium in das Kupfergitter zeigen, was mit dem etwas größeren Kovalenzradius des Galliums (125 pm) gegenüber dem des Kupfers (117 pm) zu erklären ist. Tabelle 7.1-10 zeigt die Ergebnisse einiger Messungen, wobei der Einfluß der Galliumkonzentration auf die Gitterkonstante deutlich wird. Um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, ist von einem reinen Kupferkristall ebenfalls eine Gitterkonstantenbestimmung durchgeführt worden. Die Messung ergab eine kubische Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von 361.6(1) pm.

Tabelle 7.1-10: Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen von Kupfer-Gallium-Mischkristallen

<i>V-Nr.</i>	$X_{Ga}$ ( <i>QBK</i> )	<i>Methode</i>	<i>a / pm</i>
<i>Cu</i>		<i>IPDS</i>	<i>361.6(1)</i>
17/1b	0.22	Stadi P	364.15(5)
39/2	0.25	Stadi P	364.50(8)
39/5	0.25	Stadi P	364.57(3)
30/2	0.25	Stadi P	365.81(12)
34/2	0.25	Stadi P	366.56(9)
26/2n	0.25	Stadi P	366.889(17)
17/2	0.29	IPDS	365.0(2)
17/2	0.29	AED2	365.6(2)

In Tabelle 7.1-10 sind die Versuchsnummer mit dem jeweiligen Galliumgehalt des eingewogenen Bodenkörpers, die Methode der Röntgenuntersuchung und die Gitterkonstante aufgetragen. Abbildung 7.1-10 zeigt ein typisches Pulverdiffraktogramm einer Probe aus (Cu)-Kupfer / Gallium. Man erkennt deutlich die Verschiebung der gemessenen Reflexe hin zu kleineren  $\theta$ -Werten, die durch die Gitteraufweitung verursacht wird.

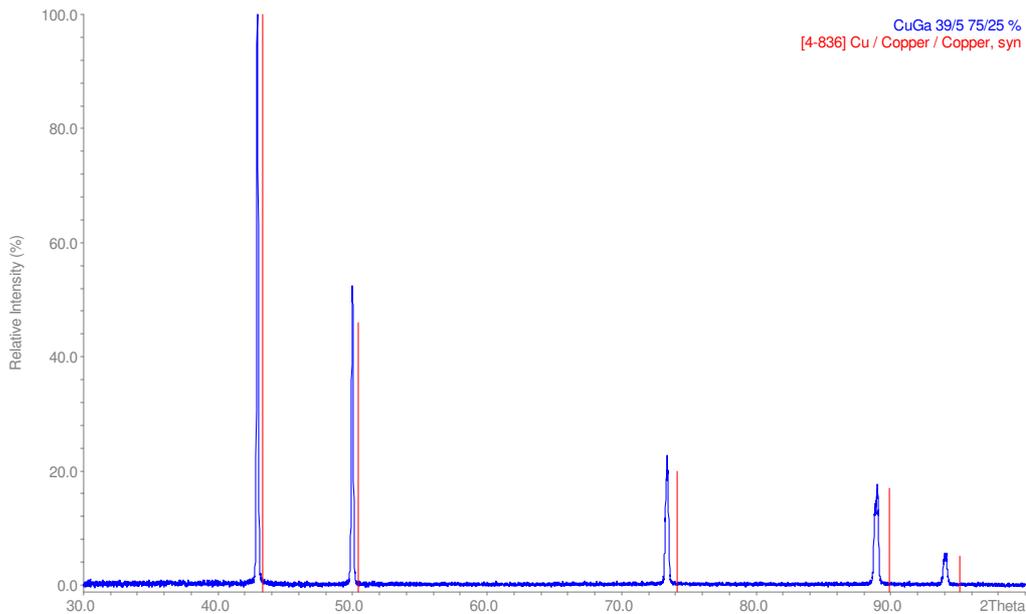


Abbildung 7.1-10: Pulverdiffraktogramm von (Cu)- Kupfer / Gallium

#### 7.1.4 DIE KUBISCHE $\beta$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER / GALLIUM

Die  $\beta$ -Phase kristallisiert in der kubisch-innenzentrierten Raumgruppe  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ , im Wolfram-Typ. Abbildung 7.1-11 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle.

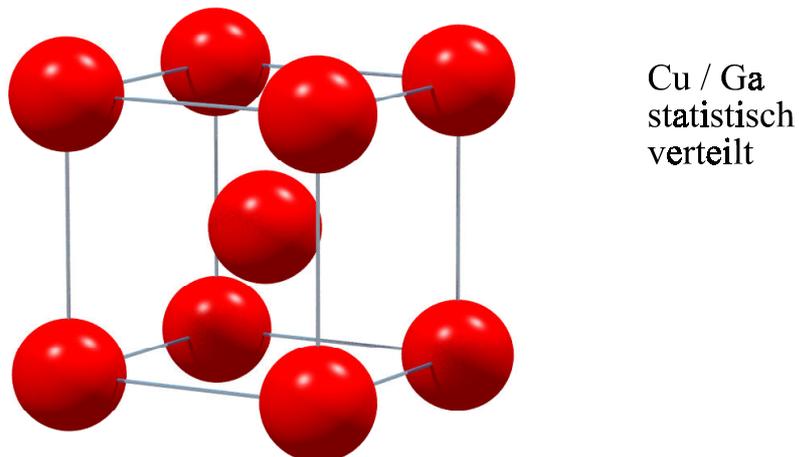


Abbildung 7.1-11: Die kubisch-innenzentrierte Zelle der  $\beta$ -Phase im System Kupfer / Gallium

Die  $\beta$ -Phase ist durch Chemischen Transport nur schwer darzustellen, da sich diese Hochtemperaturphase beim Abkühlen in die hexagonale  $\zeta$ -Phase und die kubische  $\gamma$ -Phase

umwandelt. Die  $\beta$ -Phase konnte durch röntgenographische Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden.

#### 7.1.5 DIE HEXAGONALE $\zeta$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER / GALLIUM

Die  $\zeta$ -Phase kristallisiert in einem Temperaturbereich zwischen 322 °C und 620 °C im Magnesium-Typ, der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . Die Kantenlänge  $a$  ist 260 pm lang, die Kantenlänge  $c$  beträgt 422.9 pm. Zur Strukturbestimmung wurden Pulver der erhaltenen Kristalle röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1-7 zusammengefaßt. Da die  $\zeta$ -Phase nur durch eine Phasenumwandlung aus der  $\beta$ -Phase entsteht, konnten keine sauberen Einkristalle mit deutlich erkennbaren Kanten erhalten werden. Die Phase konnte nur in der Form von Schmelzkugel oder extrem verwachsene Kristallen erhalten werden. Abbildung 7.1-12 zeigt ein Beispiel für die schlechte Kristallisation.

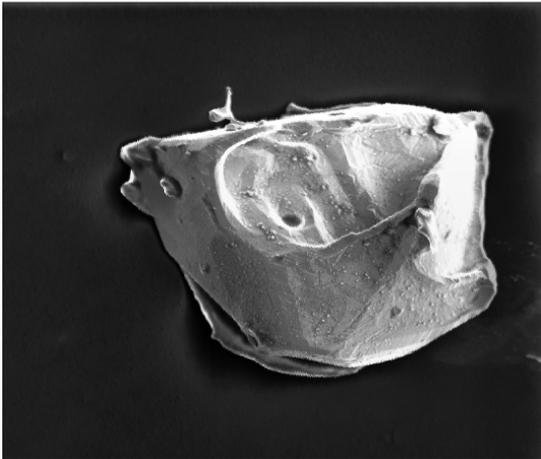


Abbildung 7.1-12: Kristall der  $\zeta$ -Phase im System Kupfer / Gallium

#### 7.1.6 DIE KUBISCHE $\gamma$ -PHASE

Die  $\gamma$ -Phase ( $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ ) existiert in einem Bereich zwischen 29.8 Atom% Gallium bis 34.7 % Atom% Gallium. Diese Phase wird in der Literatur als kubisch primitiv ( $P\bar{4}3m$ ) bezeichnet [33,34]. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen zeigen aber, daß die Struktur innenzentriert ( $I\bar{4}3m$ ) ist. Zur Strukturlösung wurden Pulver- und Einkristalluntersuchungen durchgeführt, von denen einige Ergebnisse in Tabelle 7.1-7 zusammengefaßt sind. Da kein Diffraktogramm von  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  mit einer  $I\bar{4}3m$ -Symmetrie in der Literatur bekannt ist, wurde ein entsprechendes Pulverdiffraktogramm mit Hilfe des Programms STOE-WinXPow 1.03

generiert, welches zur Identifizierung der Proben verwendet wurde. In Abbildung 7.1-13 wird ein berechnetes Diffraktogramm zusammen mit einer Röntgenaufnahme der Probe 62/1 gezeigt. Zum Vergleich ist auch das Pulverdiffraktogramm mit der  $\overline{P43m}$ -Symmetrie dargestellt.

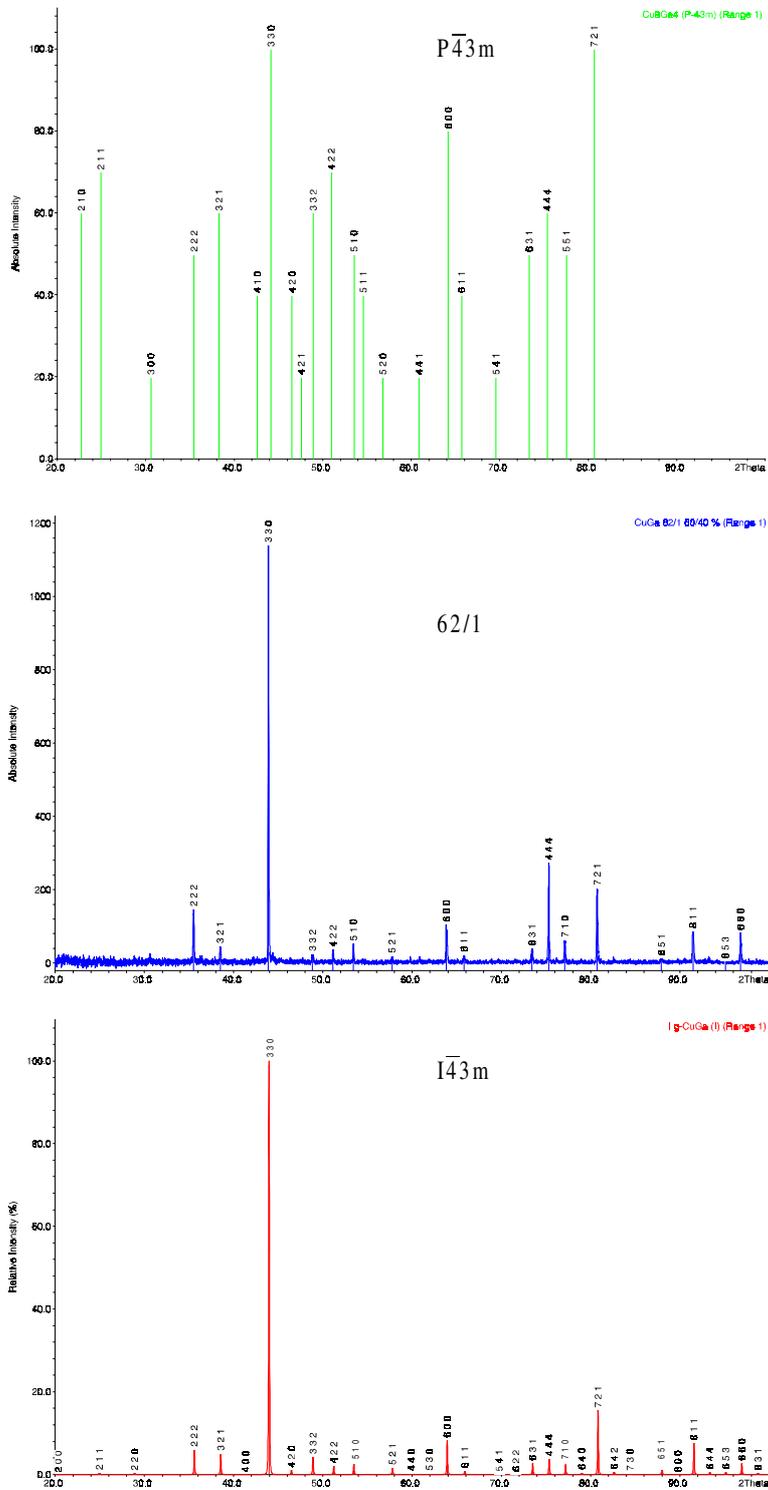


Abbildung 7.1-13: Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  mit  $\overline{P43m}$ -Symmetrie, der Probe 62/1 und des berechneten  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  mit  $\overline{I43m}$ -Symmetrie

In Abbildung 7.1-13 erkennt man, daß die Positionen der berechneten Reflexe sehr gut, die Intensitäten in guter Näherung mit den gemessenen Ergebnissen übereinstimmen. Insbesondere erkennt man das Fehlen einzelner Reflexe, wie z.B. die Reflexe (2 1 0) und (2 1 1), die aufgrund der Auslöschungsgesetze in der innenzentrierten Struktur nicht vorkommen dürfen [24]. Um die Struktur zu bestimmen, wurden die gemessenen Reflexe mit dem Programm WinXPow INDEX verfeinert. STOKHUYZEN [34] führte 1974 Beugungsexperimente an einem Einkristall durch, aus denen die Atomlagen bestimmt werden konnten, deren Ergebnisse in Tabelle 7.1-11 zusammengestellt sind.

Tabelle 7.1-11: Atomlagen der primitiven Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>-Zelle nach STOKHUYZEN [34]

$a = 874.7(2) \text{ pm}$	$x =$	$y =$	$z =$	Besf.
Cu1	0.6034	0.6034	0.6034	1
Cu2	0.3232	0.3232	0.3232	1
Cu3	0.8315	0.8315	0.8315	1
Ga1	0.1244	0.1244	0.1244	1
Cu4	0.3534	0.0000	0.0000	1
Cu5	0.8564	0.0000	0.0000	1
M1	0.3167	0.3167	0.0279	1
M2	0.8115	0.8115	0.5352	1

M1= 75 Atom% Cu + 25 Atom% Ga

M2= 25 Atom% Cu + 75 Atom% Ga

Aufgrund von Einkristalluntersuchungen konnten die Atomlagen der innenzentrierten Struktur bestimmt werden.

Tabelle 7.1-12: Atomlagen der innenzentrierten Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>-Phase

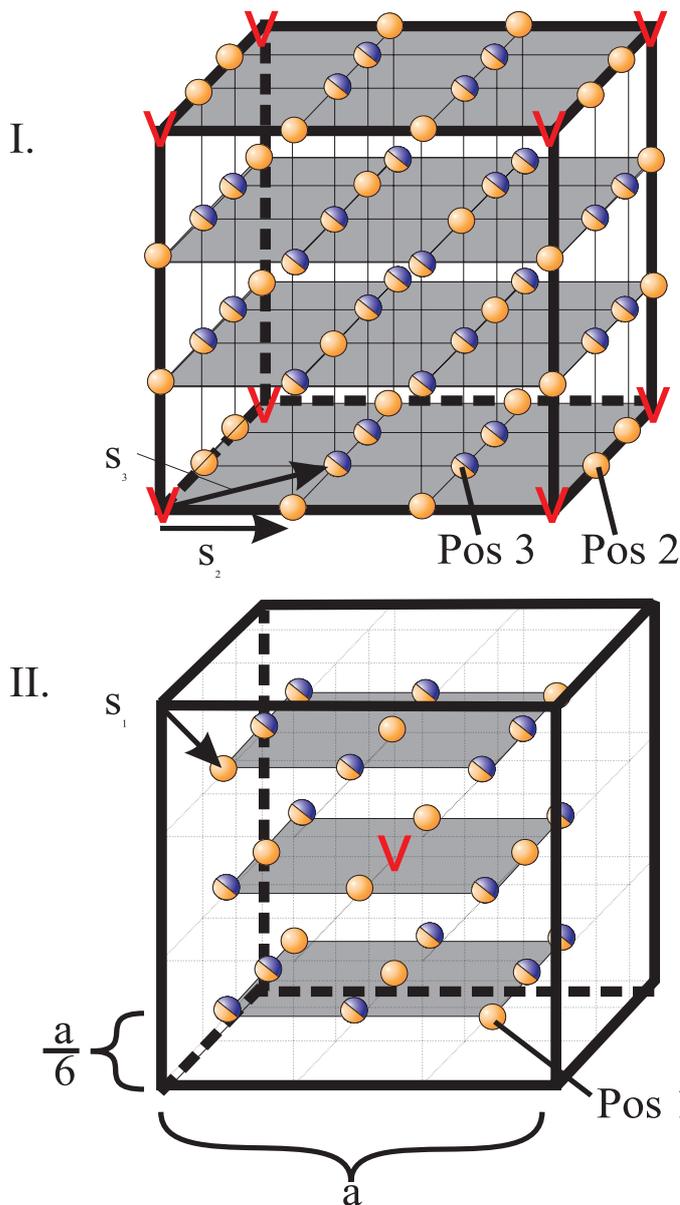
$a = 873.28(4)$ <i>pm</i>	$x$	$y$	$z$	<i>Besf.</i>
Cu1	0.3552(1)	0	0	1
Cu2	0.3271(1)	0.3271(1)	0.3271(1)	1
M1	0.1130(1)	0.1130(1)	0.1130(1)	0.47(1) / 0.53(1)
M2	0.3133(1)	0.3133(1)	0.0320(1)	0.49(1) / 0.51(1)

M1= 47 Atom% Cu + 53 Atom% Ga

M2= 49 Atom% Cu + 51 Atom% Ga

Man erkennt, daß die eindeutige Besetzung einiger Kupferlagen verloren geht. Die Struktur läßt sich, analog zum  $\gamma$ -Messing (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>) als Überstruktur der kubisch-innenzentrierten Packung beschreiben. Hierbei wird die Gitterkonstante verdreifacht, woraus sich eine  $3^3 = 27$  mal größeren Elementarzelle ergibt. Diese 27 Würfel werden im folgenden als Primärwürfel bezeichnet. Da die Zelle allerdings nur 52 Atome enthält, ergeben sich 2 Leerstellen, die im Zentrum und je zu einem Achtel an den 8 Ecken der Elementarzelle festgelegt sind. Die nachfolgende Abbildung soll die Atomverteilung verdeutlichen. In der Abbildung 7.1-14 sind die Ecken und die Zentren der 27 Primärwürfel zur besseren Unterscheidung getrennt aufgetragen. Im Teil I ist das Teilgitter aufgetragen, das durch die Atome aufgebaut wird, die sich auf den Ecken der Primärwürfel befinden, während Teil II das Teilgitter beschreibt, das aus den Atomen aufgebaut ist, die in den Zentren der Primärwürfel liegen.

$\gamma\text{-Cu}_9\text{Ga}_4(\bar{I}43m)$



**27 pseudo-cub.I. Würfel**

Ecken der Würfel:

- 12 Außenkanten mit  $2 \times \frac{1}{4}$  Cu : 6 Cu
- 6 Außenflächen mit  $2 \times \frac{1}{2}$  Cu: 6 Cu und  $2 \times \frac{1}{2}$  Ga: 6 Ga

8 Ecken des zentralen Würfels

- 4 x Cu: 4 Cu
- 2 x Cu: 2 Cu
- 2 x Ga: 2 Ga

V 8 Ecken der Elementarzelle nicht besetzt

Zentren der 27 Würfel:

- 16 Atomlagen  
50% Cu: 8 Cu  
50% Ga: 8 Ga
- 10 Atomlagen  
10x Cu: 10 Cu

V Zentrum des zentralen Würfels nicht besetzt



Abbildung 7.1-14: Die Atomlagen in der innenzentrierten  $\gamma\text{-Cu}_9\text{Ga}_4$ -Phase

Auffallend ist hierbei die Häufung von Kupferatomen in der Nähe der Leerstellen. Zur Erläuterung müssen verschiedene Positionen der Atome berücksichtigt werden:

Ausgehend von einer Ecke der Elementarzelle ( $\cong$  Leerstelle V) befinden sich die nächsten Nachbarn in den Zentren der benachbarten 8 Primärwürfel (Pos 1). Betrachtet man den Kristall als ideal, d.h. keine Verschiebungen der Atome aus den idealen geometrischen Lagen, ergibt sich ein Abstand von:

$$s_1 = \sqrt{3} \cdot \frac{a}{6} \approx 1.73 \cdot \frac{a}{6}, \quad \text{Gl. 7.1-10}$$

wobei  $a$  die Elementarzellenlänge von 873.28 pm darstellt. Um eine bessere Übersicht zu erhalten, bietet sich eine Längeneinheit von  $\frac{a}{6}$  an, die der halben Kantenlänge eines Primärwürfels entspricht. Die zweitnächsten Nachbarn befinden sich entlang der Achsen in einem Abstand von

$$s_2 = \sqrt{4} \cdot \frac{a}{6} = 2 \cdot \frac{a}{6} \quad \text{Gl. 7.1-11}$$

auf 6 der Ecken der 8 benachbarten Primärwürfel (Pos 2). Die drittnächsten Nachbarn befinden sich in einem Abstand von

$$s_3 = \sqrt{8} \cdot \frac{a}{6} \approx 2.83 \cdot \frac{a}{6} \quad \text{Gl. 7.1-12}$$

auf 12 der Ecken der benachbarten Primärwürfel (Pos 3). Aus Symmetriegründen sind hiermit alle minimalen Abstände bestimmt. Betrachtet man jetzt die Verteilung der Kupfer und Galliumatome auf diesen Positionen, zeigt sich eine deutliche Kupfer-Leerstellen-Affinität. Tabelle 7.1-13 verdeutlicht diese Affinität.

Tabelle 7.1-13: Besetzung der nächsten Nachbarn einer Leerstelle im  $\gamma$ -Kupfer / Gallium

<i>Pos</i>	$l / \frac{a}{6}$	<i>Kupfer</i>	<i>Gallium</i>
1	$1.73 = \sqrt{3}$	6	2
2	$2 = \sqrt{4}$	6	0
3	$2.83 = \sqrt{8}$	4	4

Hieraus ergibt sich ein mittlerer Kupfer-Leerstellen-Abstand von

$$s_{Cu-V} = \frac{(6 \cdot \sqrt{3} + 6 \cdot \sqrt{4} + 4 \cdot \sqrt{8})}{16} \cdot \frac{a}{6} \cong 2.1 \cdot \frac{a}{6} \approx 0.3511 \cdot a \quad \text{Gl. 7.1-13}$$

während sich der mittlere Gallium-Leerstellen-Abstand mit

$$s_{Ga-V} = \frac{(2 \cdot \sqrt{3} + 4 \cdot \sqrt{8})}{6} \cdot \frac{a}{6} \cong 2.5 \cdot \frac{a}{6} \approx 0.4167 \cdot a \quad \text{Gl. 7.1-14}$$

berechnet. Der mittlere Gallium-Leerstellen-Abstand ist also um fast 20% größer als der Kupfer-Leerstellen-Abstand. Diese allgemeine Kupfer-Leerstellen-Affinität läßt sich über den etwas größeren Atomradius und damit höheren Platzbedarf von Kupfer erklären. Die Kupferatome nutzen also den freien Platz der Leerstelle aus.

Bezieht man die Abstände, die die Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls aus Versuch 30/2 (Anhang) liefert mit ein, ergeben sich andere Abstände:

$$s_{1a(Cu-X)} = 0.137 \cdot a \approx 0.822 \cdot \frac{a}{6} \quad \text{Gl. 7.1-15}$$

$$s_{1b} = 0.113 \cdot a \approx 0.678 \cdot \frac{a}{6} \quad \text{Gl. 7.1-16}$$

$$s_{2a} = 0.355 \cdot a = 2.13 \cdot \frac{a}{6} \quad \text{Gl. 7.1-17}$$

$$s_{3a} = 0.444 \cdot a \approx 2.664 \cdot \frac{a}{6} \quad \text{Gl. 7.1-18}$$

Die verschiedenen  $s_1$ -Abstände ergeben sich aus der eindeutigen Zuordnung einer bestimmten Position, die nur mit Kupfer besetzt ist. Tabelle 7.1-14 zeigt die Ergebnisse als Übersicht. Aufgetragen sind die verschiedenen Abstände mit der Zuordnung der Atomsorten sowie die geometrischen („idealen“) Abstände und die realen Abstände, die sich aus den röntgenographischen Untersuchungen ergeben. Zusätzlich ist noch das Verhältnis der idealen zu den realen Abständen aufgetragen. Ein Wert kleiner als eins zeigt demnach eine Verlagerung des Atoms auf dieser Position dichter an die Leerstelle heran.

Tabelle 7.1-14: Mittlere Abstände der Kupfer- und Galliumatome in der idealen und in der realen Elementarzelle

<i>Abstand</i>	<i>Sorte</i>	$Ideal / \frac{a}{6}$	$Real / \frac{a}{6}$	$\frac{Ideal}{Real} rel.$
s <sub>1</sub>	Cu-V	1.73	0.822	0.475
	(Cu/Ga)-V	1.73	0.678	0.391
s <sub>2</sub>	Cu	2	2.13	1.065
s <sub>3</sub>	(Cu/Ga)-V	2.83	2.664	0.942

In Tabelle 7.1-14 sind die idealen Abstände den realen Abständen gegenübergestellt, woraus man erkennt, daß in der tatsächlichen Struktur die Atome in der direkten Nachbarschaft zu einer Leerstelle stark in diese Richtung verschoben sind. Hierbei sieht man, daß die reinen Kupfer-Lagen weniger stark in Richtung der Leerstelle verschoben sind als die gemischten Lagen. Als Erklärung bietet sich, neben der geringeren Größe der Galliumatome, die Darstellung ausgehend von einem fiktiven Ionengitter an, bei der einer Fehlstelle in dieser Situation eine partiell negative Ladung gegenüber dem Gitter zugeschrieben werden kann, da an dieser Stelle kein positiv geladener Atomrumpf sitzt. Da Kupfer elektronegativer (1.9) ist als Gallium (1.8) [36], sollte ein Elektronentransfer vom Gallium zum Kupfer stattfinden. Hierdurch sollte sich das Kupfer partiell negativ und das Gallium partiell positiv aufladen, wodurch die Galliumatome von der Fehlstelle angezogen werden, während Kupferatome von der negativen Leerstelle abgestoßen werden. Eine Erklärung für diesen Unterschied zwischen der idealen und realen Atomverteilung wird in der KRÖGER - VINK - Schreibweise ersichtlich. In dieser Schreibweise läßt sich ein geringer Ladungstransfer vom Gallium zum Kupfer, wie Gleichung 7.1-19, verdeutlichen.



In dieser Schreibweise symbolisiert  $\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\text{X}}$  ein Kupferatom, das sich auf einer regulären Kupferposition befindet und somit keine Ladung gegenüber dem Gitter trägt. Nach dem Ladungstransfer besitzt das Kupferatom eine partiell negative Ladung, das durch  $\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\delta'}$  symbolisiert wird, während  $\text{Ga}_{\text{Ga}}^{\delta\bullet}$  für ein partiell positiv geladenes Galliumatom auf einer

regulären Galliumposition steht. Es kommt also zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen einem Galliumatom und einer Leerstelle, wodurch das Galliumatom in Richtung der Leerstelle verschoben ist (Gleichung 7.1-20) und das Kupferatom durch die elektrostatische Abstoßung einen größeren Abstand von der Leerstelle (Gleichung 7.1-21) besitzt.



Summiert nun man die mittleren Abstände der einzelnen Atomsorten gewichtet mit der Häufigkeit der einzelnen Atomsorten auf diesen Positionen auf, ergeben sich folgende mittlere Abstände:

$$s_{\text{Cu-V}} = \frac{(4 \cdot 0.137 + 2 \cdot 0.113 + 6 \cdot 0.355 + 4 \cdot 0.444)}{16} \cdot a \approx 0.344 \cdot a \quad \text{Gl. 7.1-22}$$

$$s_{\text{Ga-V}} = \frac{2 \cdot 0.113 + 4 \cdot 0.444}{6} \cdot a \approx 0.361 \cdot a \quad \text{Gl. 7.1-23}$$

Hieraus ergibt sich, daß der mittlere Kupfer-Leerstellen-Abstand um ca. 5% geringer ist als der mittlere Gallium-Leerstellen-Abstand. Aus dieser Betrachtung erkennt man, daß der Energiegewinn durch die sterische Ausnutzung des freien Platzes, der sich aus der symmetrischen Betrachtung ergibt, den größeren Beitrag zur Besetzung der Plätze liefert. Die elektrostatischen Wechselwirkungen spielen offenbar nur eine untergeordnete Rolle.

Die Phase  $\gamma\text{-Cu}_9\text{Ga}_4$  kristallisierte im allgemeinen in bis zu 1 cm langen verwachsenen Nadeln oder länglichen Kristallen mit silbernem Aussehen. Abbildung 7.1-15 zeigt einige dieser Nadeln. Bei Transporten in einem Pendelofen, bei dem die Temperaturgradienten in regelmäßigen Abständen invertiert wurden, um kleine Keime zu entfernen, waren auch Kristalle mit kubischem Habitus zugänglich. Bei dieser Art der Präparation ergab sich allerdings in fast allen Fällen eine geringere Transportrate, so daß nur in wenigen Fällen von dieser Methode Gebrauch gemacht worden ist.

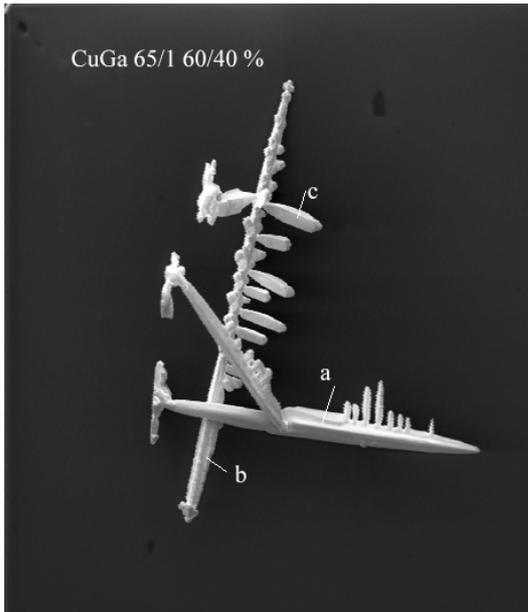


Abbildung 7.1-15: Nadelartige Kristalle der Phase  $\gamma$ -Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>

#### 7.1.7 ZUSAMMENFASSUNG ZUM SYSTEM KUPFER / GALLIUM

Im System Kupfer / Gallium konnten alle intermetallischen Phasen mit einem Schmelzpunkt über 500 °C dargestellt und, mit Ausnahme der  $\beta$ -Phase, auch charakterisiert werden. Die Transportraten waren mit zum Teil über 100 mg pro Tag akzeptabel hoch. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen nach der  $K_p$ -Methode überein, wenn auch die Partialdrücke der ternären Gasphasenspezies sehr klein scheinen. Durch die hohen Transportraten konnten in diesem System Kristalle mit Kantenlängen von mehreren Millimetern erhalten werden, die später bei der Modifizierung Verwendung finden. Eine Besonderheit in diesem System zeigt die kubisch-innenzentrierte  $\gamma$ -Phase. Durch eine Vielzahl von röntgenographischen Untersuchungen, bei denen pulverdiffraktometrische Methoden neben verschiedenen Einkristallmethoden Verwendung fanden, zeigte sich eindeutig, daß die dargestellten Kristalle eine innenzentrierte Struktur aufwiesen, die aufgrund der VEK-Regel auch erwartet werden darf. Um Effekte zu unterdrücken, die durch eine zu schnelle Kristallisation zustande kommen, wurden Versuche (z.B. V75/4) in einem Pendelofen durchgeführt. Auch bei dieser langsamen Kristallisation konnten keine Hinweise auf die primitive Struktur erhalten werden.

## 7.2 CHEMISCHER TRANSPORT IM SYSTEM SILBER / GALLIUM

Im folgenden Kapitel sollen die Berechnungen nach der  $K_p$ -Methode und die dargestellten intermetallischen Phasen im System Silber / Gallium vorgestellt werden.

### 7.2.1 BERECHNUNG DER LÖSLICHKEITEN IM SYSTEM SILBER / GALLIUM MIT DER $K_p$ -METHODE

Die Berechnung der Löslichkeiten im System Silber / Gallium beruht auf den thermodynamischen Werten der gasförmigen Iodide von Silber und Gallium, die nur zum Teil literaturbekannt [17] sind. Mit Hilfe von abgeschätzten Werten lassen sich durch die  $K_p$ -Methode die Löslichkeiten der beteiligten Metalle ermitteln, die in Abbildung 7.2-1 wiedergegeben sind.

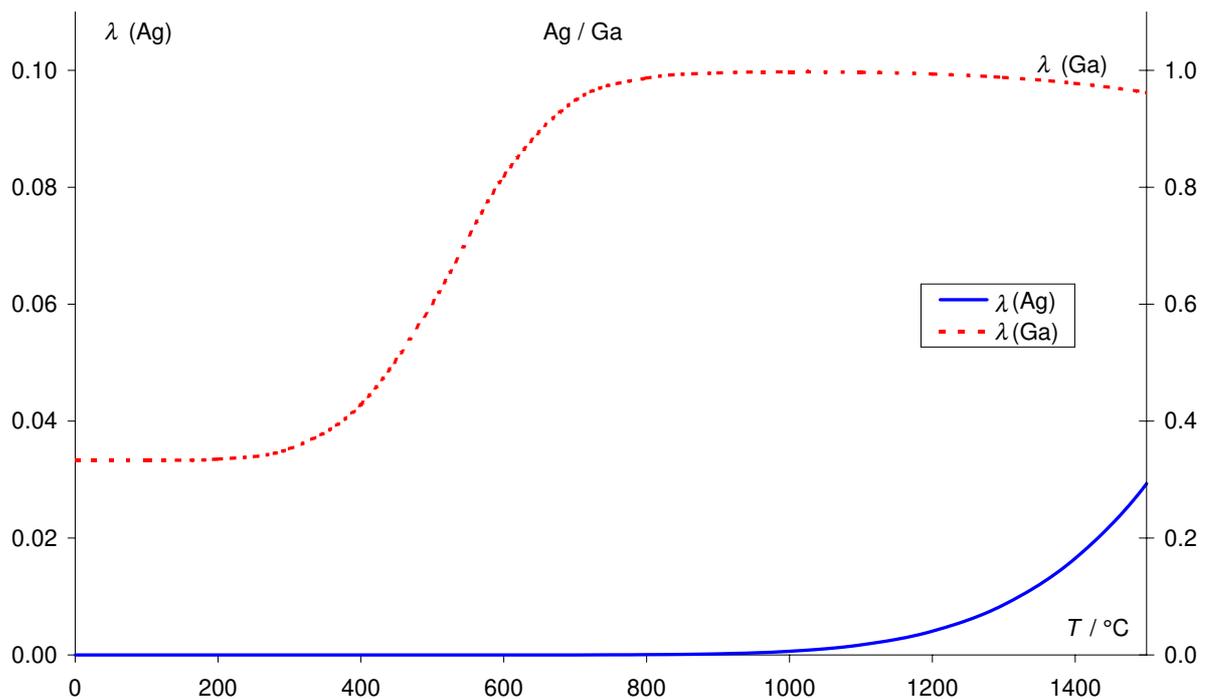


Abbildung 7.2-1: Löslichkeiten im System Silber / Gallium

Man erkennt, daß die Löslichkeit des Galliums im gesamten Temperaturbereich überwiegt, während die Löslichkeit des Silbers in der Gasphase einen sehr geringen Wert annimmt. Die Auftragung der Partialdrücke der beteiligten Spezies in Abbildung 7.2-2 gibt einen detaillierteren Einblick.

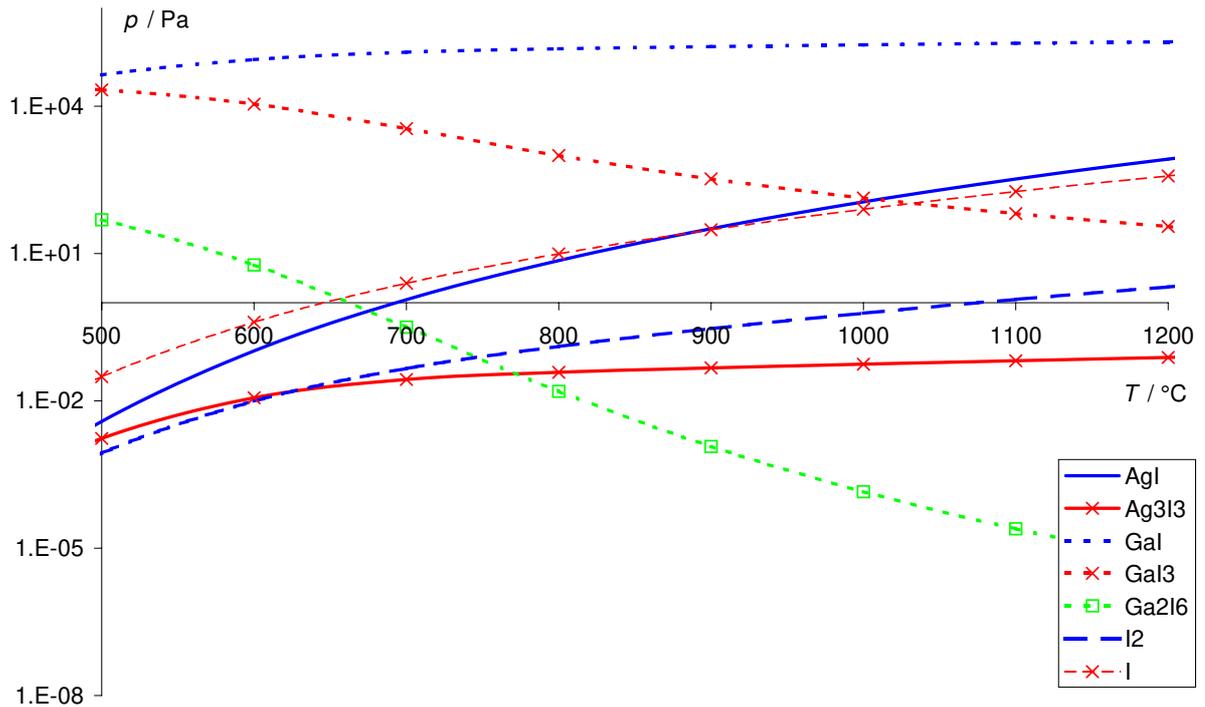


Abbildung 7.2-2: Partialdrücke im System Silber / Gallium

Man erkennt deutlich, daß bei Temperaturen bis 1000 °C praktisch die gesamte Menge an eingewogenem Iod als Galliumiodid vorliegt, was bei dem „unedlerem“ Charakter des Galliums auch nicht verwundert. Erst bei höheren Temperaturen und steigendem Anteil an freiem Iod wird auch der Anteil von Silberiodid deutlich größer. Für eine Vorhersage der Transportierbarkeit in diesem System soll allerdings wieder auf die Löslichkeitsdifferenzen zurückgegriffen werden, die in Abbildung 7.2-3 wiedergegeben sind.

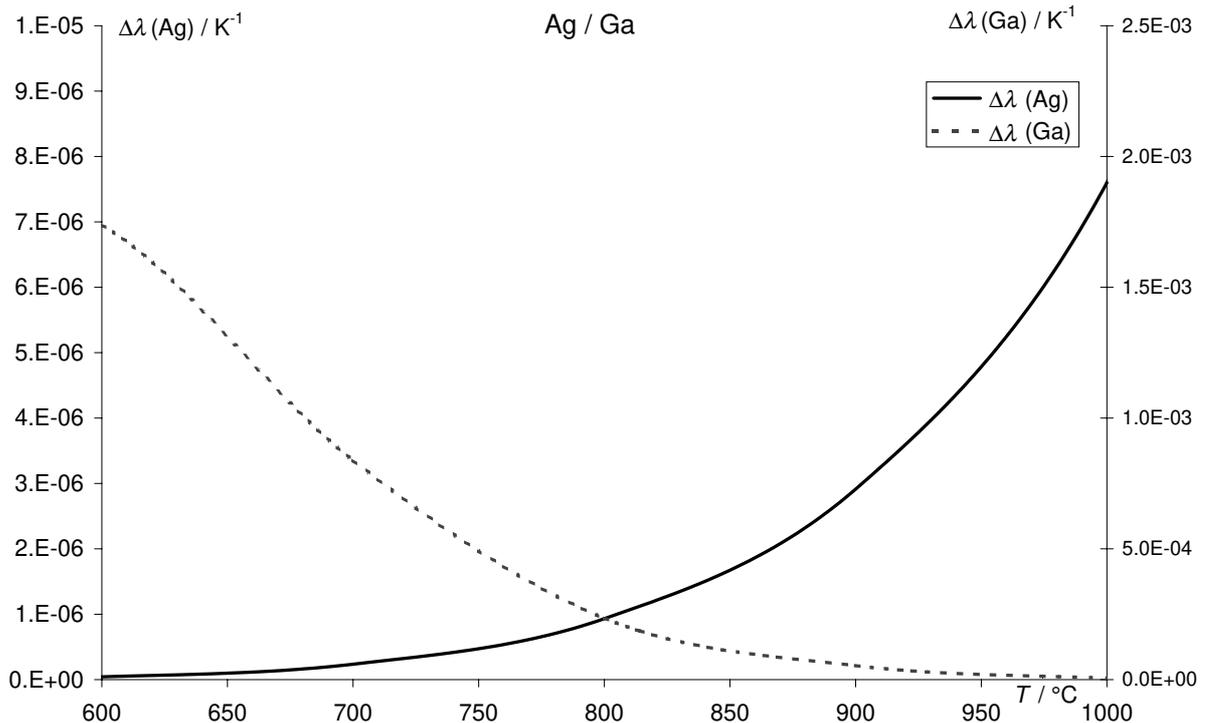


Abbildung 7.2-3: Löslichkeitsdifferenzen im System Silber / Gallium

Bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C besitzen beide Elemente eine positive Löslichkeitsdifferenz, so daß hier ein endothermer Transport zu erwarten ist. Die maximale Temperatur für einen Transport in diesem System ist durch die geringen Schmelzpunkte der zu erhaltenen Phasen allerdings auf 962 °C für die feste Lösung von Gallium in Silber, und maximal 611 °C für die  $\zeta$ -Phase begrenzt (siehe Abbildung 7.2-4). Die minimale Temperatur ist wie bei praktisch allen Transportversuchen mit etwa 400 °C gegeben, da die Zersetzung der gasförmigen Iodide bei zu niedrigen Temperaturen nicht mehr in ausreichendem Maße stattfindet und die Dampfdrücke der einzelnen Spezies stark absinken, was die Gefahr der Auskondensation hervorruft. Aufgrund dieser Überlegungen wurden die Experimente zur Darstellung der intermetallischen Verbindungen im System Silber / Gallium bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C durchgeführt.

### 7.2.2 DAS SYSTEM SILBER / GALLIUM

Im System Silber / Gallium sind neben der festen Lösung von Gallium in Silber und dem reinen Gallium nur zwei intermetallische Phasen bekannt. Es sind dies die  $\zeta$ -Phase und die  $\zeta'$ -Phase, die beide in einer hexagonalen Struktur kristallisieren. Tabelle 7.2-1 zeigt eine Übersicht über die bekannten Phasen im System Silber / Gallium. Es ist der Name der Phase

und der Existenzbereich angegeben. Außerdem gibt Tabelle 7.2-1 Informationen über die Raumgruppe und die Gitterkonstanten.

Tabelle 7.2-1: Bekannte Phasen im System Silber / Gallium

<i>Phase</i>	$X_{Ga} \cdot 100$	<i>RaumGr.</i>	<i>Typ</i>	$a / pm$	$b / pm$	$c / pm$	<i>Bes.</i>	<i>Lit.</i>
(Ag)	0 - 19	$Fm\bar{3}m$	Cu	408.62				[37]
$\zeta$	21 - 37	$P6_3/mmc$	Mg	288.69		467.53	$\gamma=120^\circ$	[38]
$\zeta'$	25 - 33.5	$P\bar{3}$	$\zeta$ -AgZn	776.82		287.65	$\gamma=120^\circ$	[39]

Die Löslichkeit von Gallium in Silber ist bei 611 °C mit 19 Atom% zwar geringer als im System Kupfer / Gallium, aber immer noch beträchtlich. Die Hochtemperaturphase  $\zeta$ -Ag<sub>3</sub>Ga hat einen Existenzbereich zwischen 381 °C und 611 °C mit einer Galliumkonzentration zwischen 21 und 37 Atom%. Bei Galliumkonzentrationen zwischen 25 und 33.5 Atom% Gallium und Temperaturen unterhalb 425 °C ist die  $\zeta'$ -Ag<sub>7</sub>Ga<sub>3</sub>-Phase stabil. Abbildung 7.2-4 zeigt ein Phasendiagramm des Systems Silber / Gallium, wobei die schraffierten Flächen die dargestellten und charakterisierten Phasen markieren.

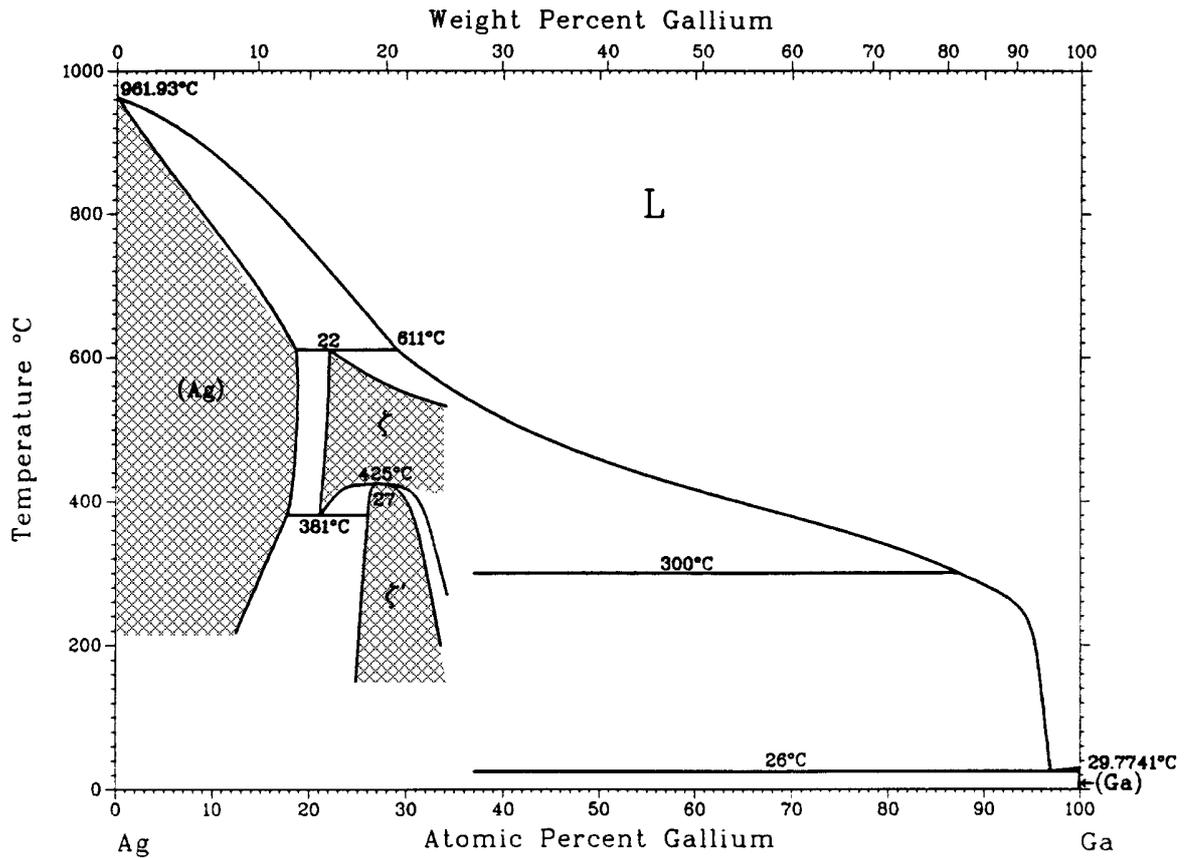


Abbildung 7.2-4: Phasendiagramm des Systems Silber / Gallium [30]

Die Experimente zur Darstellung der verschiedenen Phasen im System Silber / Gallium wurden wiederum in Quarzglasampullen in einem Temperaturgradienten von 600-400 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2-2 zusammengefasst. Es sind die Versuchsnummer, die Galliumkonzentration des eingesetzten Bodenkörpers und die Einwaagen der Elemente sowie der Ampulldurchmesser, die Transportdauer und die Transportraten angegeben. Außerdem zeigt Tabelle 7.2-2 die Galliumkonzentration der erhaltenen Kristalle, die durch EDX-Analysen ermittelt worden ist.

Tabelle 7.2-2: Experimente im System Silber / Gallium

<i>Nr.</i>	$X_{Ga}$ (QBK)	$m_{Ag}$ / mg	$m_{Ga}$ / mg	$m_{I_2}$ / mg	$\varnothing$ / mm	$p$ / $10^5 Pa$	$t$ / $d$	$m_{Prod.}$ /mg	$TR$ / $mg \cdot d^{-1}$	$X_{Ga} \cdot 100$ (SBK)	XRD	Bes.
61/1	0.13	223	32	32	8	2.14	7	24	3.4	$36 \pm 2$	$\zeta'$	{ 7.2-1 }
18/1	0.14	433	68	29	8	1.94	7	49	7.0	$22 \pm 3$	$\alpha$	{ 7.2-2 }
18/2	0.16	419	79	32	8	2.14	7	86	12.3	$31 \pm 9$	$\alpha, \zeta, \zeta'$	
18/3	0.29	352	147	29	8	1.94	7	185	26.4	$33 \pm 7$	$\alpha, \zeta, \zeta'$	

{ 7.2-1 } :  $\Delta T = 700-500$  °C

{ 7.2-2 } :  $\Delta T = 650-550$  °C

Im System Silber / Gallium konnten alle Phasen mit Schmelzpunkten über 300 °C dargestellt werden. In Tabelle 7.2-3 sind einige Ergebnisse und die gemessenen Gitterkonstanten sowie die Meßmethode zusammengefaßt.

Tabelle 7.2-3: Charakterisierte Phasen im System Silber / Gallium

<i>Nr</i>	$X_{Ga}$ (QBK)	<i>erhaltene</i> <i>Phase</i>	<i>Methode</i>	<i>a / pm</i>	<i>c / pm</i>
			$Fm\bar{3}m$	408.62	
18/1	0.14	(Ag)	<i>Stadi P</i>	407.67(7)	
18/3	0.29	(Ag)	<i>Stadi P</i>	408.59(3)	
			$P6_3/mmc$	288.69	467.53
18/2	0.16	$\zeta$	<i>Stadi P</i>	288.2(3)	509.0(12)
18/3	0.29	$\zeta$	<i>Stadi P</i>	282(4)	443(3)
			$P\bar{3}$	776.82	287.65
61/1	0.13	$\zeta'$	<i>Stadi P</i>	777.31(14)	287.95(7)
18/2	0.16	$\zeta'$	<i>Stadi P</i>	776.99(15)	287.90(6)

### 7.2.3 DIE FESTE LÖSUNG VON GALLIUM IN SILBER

Die (Ag)-Phase im System Silber / Gallium kristallisierte isotyp zu der festen Lösung von Gallium in Kupfer (Abbildung 7.1-5), wobei in diesem Fall allerdings eine Abnahme der Gitterkonstanten zwischen 407.7 pm und 408.6 pm erkannt werden konnte. Die Abnahme der Gitterkonstanten läßt sich mit dem kleineren Kovalenzradius des Galliums (125 pm) gegenüber dem des Silbers (134 pm) erklären. Die feste Lösung von Gallium in Silber kristallisierte zum Teil in Oktaedern mit ausgeprägtem Habitus (Abbildung 7.2-5), zum Teil auch in verwachsenen Nadeln (Abbildung 7.2-6).

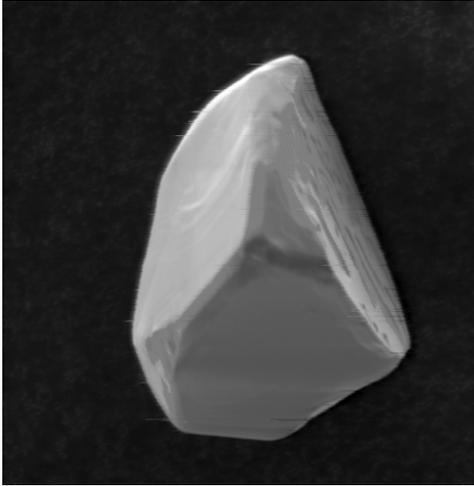


Abbildung 7.2-5: Kristall der (Ag)-Phase im System Silber / Gallium (18.2 Atom% Gallium)

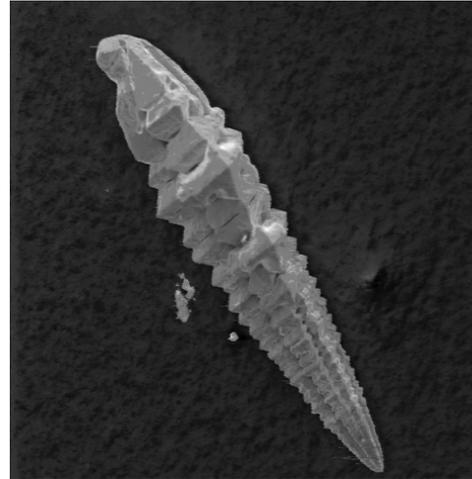


Abbildung 7.2-6: typische Verwachsungen der (Ag)-Phase im System Silber / Gallium (26.9 Atom% Gallium)

Die Transportexperimente wurden entsprechend der Tabelle 7.2-2 durchgeführt. Zur Strukturbestimmung wurden Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 7.2-3 zusammengestellt sind. Man erkennt die Gitterverkürzung durch den Einbau von Gallium in das kubische Gitter.

#### 7.2.4 DIE HEXAGONALE $\zeta$ -PHASE IM SYSTEM SILBER / GALLIUM

Die  $\zeta$ -Phase im System kristallisiert zwischen 381 °C und 611 °C mit einem Galliumgehalt zwischen 22 Atom% und ca. 38 Atom% isotyp zur  $\zeta$ -Phase im System Kupfer / Gallium. Die hexagonale Elementarzelle vom Magnesium-Typ ( $P6_3/mmc$ ) hat eine Gitterkonstante  $a = 288.69$  pm und eine Gitterkonstante  $c = 467.53$  pm. Zur Strukturbestimmung wurden die erhaltenen Kristalle röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7.2-3 aufgelistet. Da die  $\zeta$ -Phase nur oberhalb von 381 °C stabil ist, kommt es beim Abkühlen zum Teil zu einer Phasenumwandlung in die  $\zeta'$ -Phase. Durch diese nur partiell verlaufende Phasenumwandlung entstehen Kristalle mit unebenen Flächen und Kanten. Außerdem kommt es zu einer Verzerrung der Gitterkonstanten. Abbildung 7.2-7 zeigt einen solchen verformten Kristall der  $\zeta$ -Phase. Durch die Phasenumwandlung war es auch nicht möglich, die  $\zeta$ -Phase rein, also ohne die  $\zeta'$ -Phase zu erhalten.

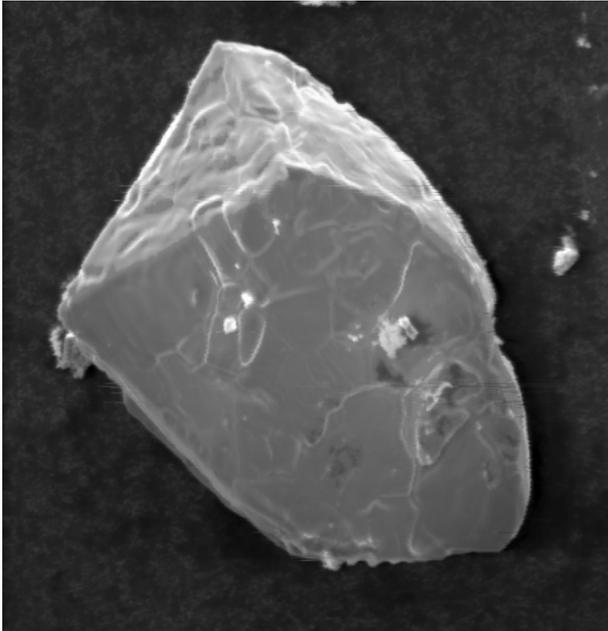


Abbildung 7.2-7: Verformter Kristall der ζ-Phase im System Silber / Gallium

#### 7.2.5 DIE HEXAGONALE ζ'-PHASE IM SYSTEM SILBER / GALLIUM

Die ζ'-Phase kristallisiert unterhalb von 425 °C mit einem Galliumgehalt zwischen ca. 25 Atom% und 35 Atom% Gallium im hexagonalen ζ-AgZn-Typ ( $P\bar{3}$ ) mit einer Gitterkonstanten  $a = 776.82$  pm und einer Gitterkonstanten  $c = 287.65$  pm. Abbildung 7.2-8 zeigt eine Darstellung des  $P\bar{3}$ -Typs.

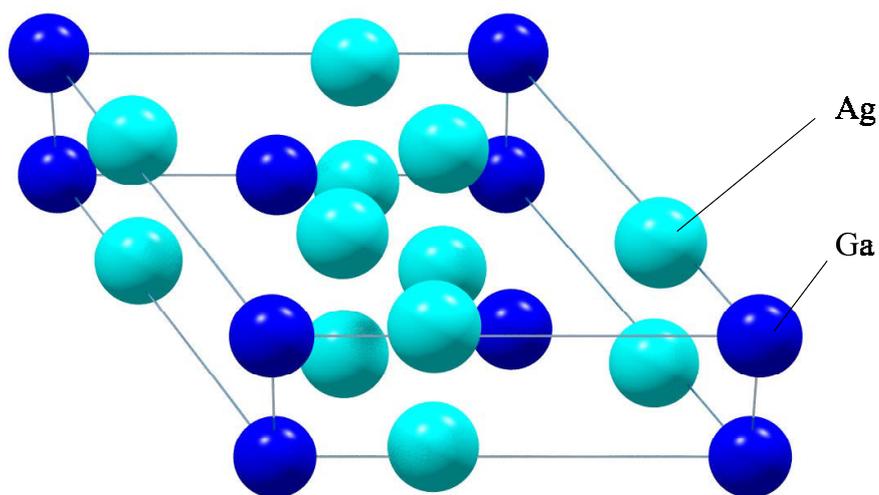


Abbildung 7.2-8: Elementarzelle der ζ'-Phase ( $P\bar{3}$ ) im System Silber / Gallium

Die Darstellung erfolgte analog zur Darstellung der  $\zeta$ -Phase (Tabelle 7.2-2). Durch die Phasenumwandlung zwischen  $\zeta$ - und  $\zeta'$ -Phase lagen beide Phasen in allen Versuchen nebeneinander vor. Die Charakterisierung der Phase wurde durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt, wobei auch hier die Ergebnisse in Tabelle 7.2-3 zusammengefaßt sind.

#### 7.2.6 ZUSAMMENFASSUNG ZUM SYSTEM SILBER / GALLIUM

Im System Silber / Gallium konnten alle bekannten intermetallischen Verbindungen mit Schmelzpunkten über 300 °C dargestellt und eindeutig charakterisiert werden. Der Einfluß der Bodenkörperaktivität konnte in diesem System nicht so eindeutig gezeigt werden, da in fast allen Fällen mehr als eine Phase aus dem Gasraum abgeschieden wurde.

### 7.3 CHEMISCHER TRANSPORT IM SYSTEM NICKEL / GALLIUM

Im folgenden Kapitel sollen die dargestellten intermetallischen Phasen im System Nickel / Gallium und die Berechnung nach der  $K_p$ -Methode gezeigt werden.

#### 7.3.1 BERECHNUNG DER LÖSLICHKEITEN IM SYSTEM NICKEL / GALLIUM MIT DER $K_p$ -METHODE

Zur Berechnung der Löslichkeiten im System Nickel / Gallium muß auf Abschätzungen für thermodynamische Werte zurückgegriffen werden, da nicht alle notwendigen Werte in der Literatur [17] angegeben sind. Die Möglichkeiten zur Abschätzung von thermodynamischen Werten ist in Kapitel 7.1-1 ausführlich diskutiert worden. Die für die  $K_p$ -Rechnung im System Nickel / Gallium benutzten Werte sind im Anhang aufgeführt. Aus diesen Werten lassen sich die Löslichkeiten der beteiligten Metalle ermitteln, die in Abbildung 7.3-1 wiedergegeben sind.

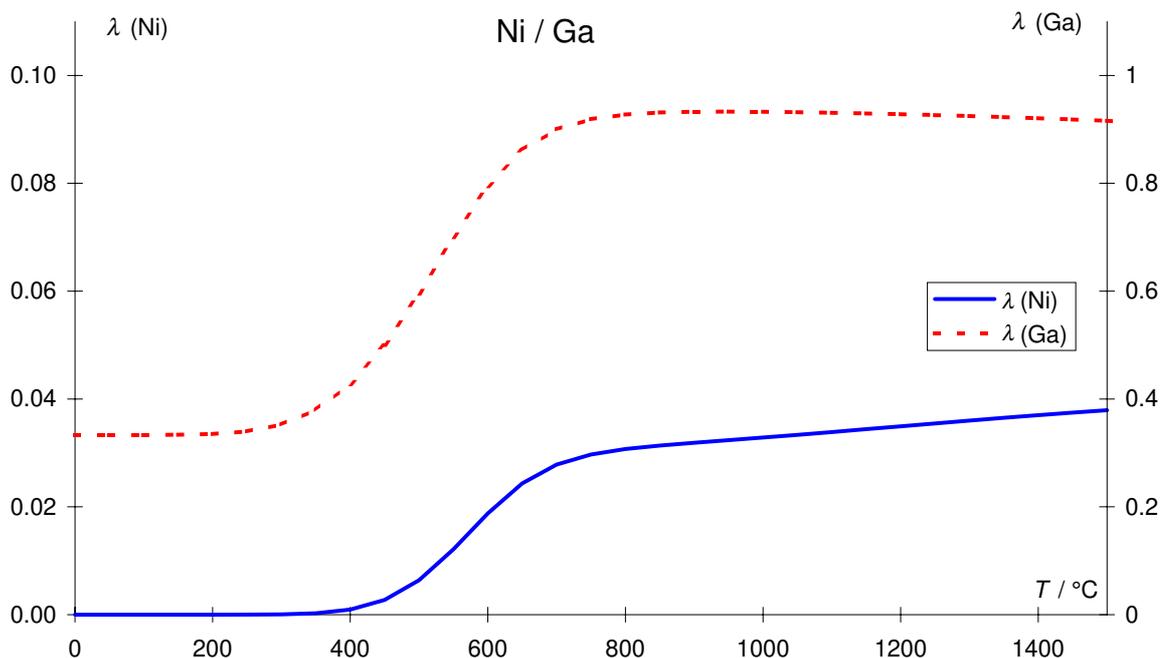


Abbildung 7.3-1: Löslichkeiten im System Nickel / Gallium

Schon im Löslichkeitsdiagramm läßt sich erkennen, daß ein endothermer Transport bei Temperaturen um 800 °C zu erwarten ist. In Abbildung 7.3-2 sind die Löslichkeitsdifferenzen dieses Systems aufgetragen.

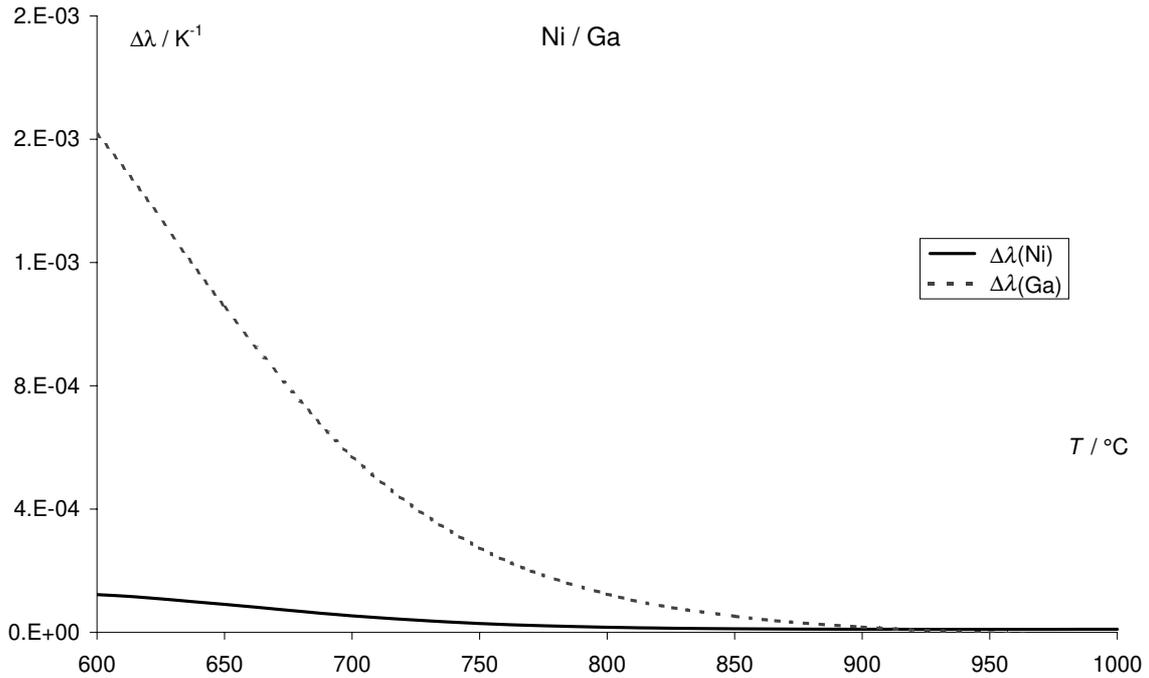


Abbildung 7.3-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Nickel / Gallium

Zwischen 600 °C und 1000 °C sind die Löslichkeitsdifferenzen beider Metalle in der gleichen Größenordnung und positiv, was ebenfalls für einen endothermen Transport spricht. Durch die Auftragung der Partialdrücke, die in Abbildung 7.3-3 wiedergegeben ist, ergibt sich ein detaillierterer Einblick .

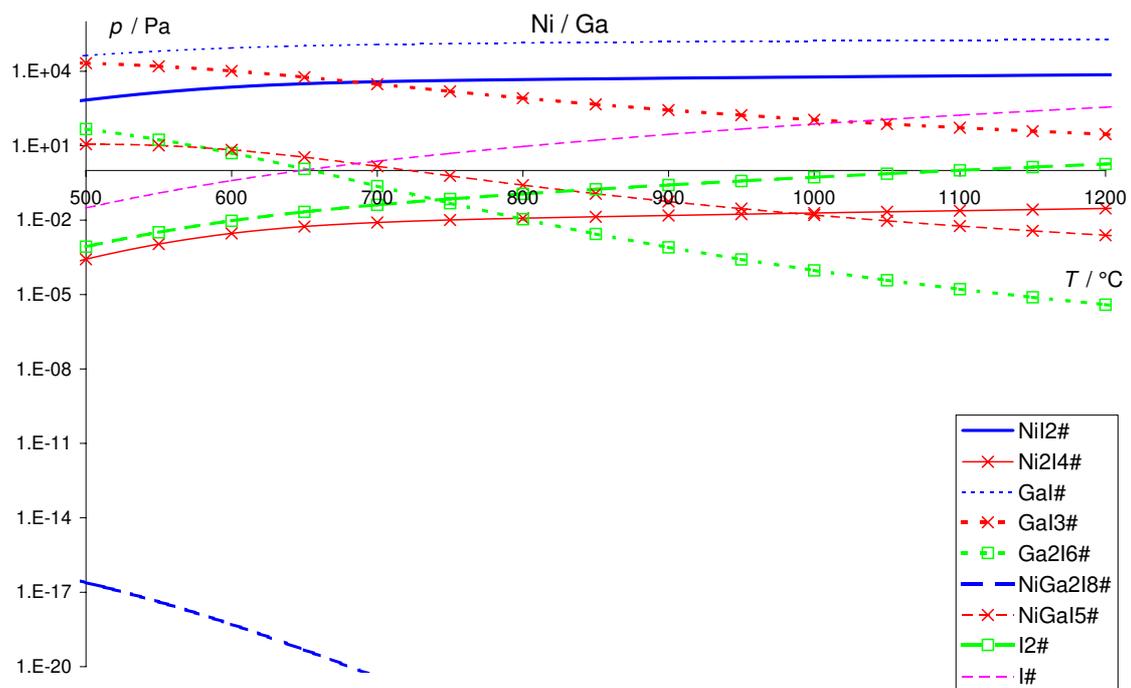


Abbildung 7.3-3: Partialdrücke im System Nickel / Gallium



Tabelle 7.3-1: Bekannte Phasen im System Nickel / Gallium

<i>Phase</i>	$X_{Ga} \cdot 100$	<i>RaumGr.</i>	<i>Typ</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>	<i>Bes.</i>	<i>Lit.</i>
(Ni)	0 - 24.3	Fm $\bar{3}m$	Cu	352.38				[40]
$\alpha'$	22.6 - 30	Pm $\bar{3}m$	AuCu <sub>3</sub>	358.5				[41]
$\delta$	36.2 - 38	Cmmm	Ga <sub>3</sub> Pt	753	672	377		[42]
$\gamma$	35 - 41	P6 <sub>3</sub> /mmc	NiAs	400		498.3		[43]
$\gamma(?)$	39 - 42	C2/m	In <sub>9</sub> Pt <sub>13</sub>	1382	788	849	$\beta=35.812^\circ$	[44]
$\beta$	30.4 - 57	Pm $\bar{3}m$	CsCl	288.6				[41]
Ni <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	56.6 - 57.6	Ia $\bar{3}d$	Ga <sub>4</sub> Ni <sub>3</sub>	1141.1				[44]
$\beta'$	60	P $\bar{3}m1$	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	406		489.7		[43]
$\epsilon$	80	I $\bar{4}3m$	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	842.4				[45]

Im System Nickel / Gallium konnten eine Vielzahl von Phasen dargestellt werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 7.3-2 wiedergegeben. Es sind der eingewogene Galliumgehalt sowie die Meßmethode und die erhaltenen Phasen und Gitterkonstanten aufgetragen.

Tabelle 7.3-2: Charakterisierte Phasen im System Nickel / Gallium

Nr.	$X_{Ga}$ (QBK)	erhaltene Phasen	Methode	$a / pm$	$b / pm$	$c / pm$	$\beta / ^\circ$
			$Fm\bar{3}m$	352.38			
31/3	0.19	(Ni)	Stadi P	354.340(14)			
50/1	0.20	(Ni)	Stadi P	356.00(6)			
37/2	0.37	(Ni)	Stadi P	358.448(13)			
			$Pm\bar{3}m$	358.5			
36/1	0.37	$\alpha'$	Stadi P	359.60(4)			
36/5	0.37	$\alpha'$	Stadi P	359.45(5)			
			$Cmmm$	753	672	377	
35/5	0.60	$\delta$	Stadi P	755.2(9)	674.2(13)	374.2(6)	
			$P6_3/mmc$	400	498.3		
27/3	0.43	$\gamma$	Stadi P	397.0(10)	497.3(8)		
35/5	0.60	$\gamma$	Stadi P	399.0(10)	497.9(8)		
			$C2/m$	1382	788	848.9	35.812
27/2	0.37	$\gamma$	Stadi P	1383.2(3)	790.7(3)	845.5(3)	35.812(19)

Auch hier erkennt man deutlich den Einfluß der Aktivität des Quellenbodenkörpers auf die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers. Die Experimente zur Darstellung der intermetallischen Verbindungen sind in Tabelle 7.3-3 zusammengefaßt.

Tabelle 7.3-3: Experimente im System Nickel / Gallium

Nr.	$X_{Ga}$ (QBK)	$m_{Ni}/$ mg	$m_{Ga}/$ mg	$m_{I_2}/$ mg	$\emptyset/$ mm	$p/$ $10^5 Pa$	$t/d$	$m_{Prod.}$ /mg	$TR/$ $mg \cdot d^{-1}$	$X_{Ga} \cdot 100$ (SBK)	XRD	Bes.
31/3	0.19	201.0	48.0	119.0	18	1.57	7	26.0	3.7		(Ni)	
27/1	0.20	206.0	51.0	32.0	8	2.14	14	14.0	1.0	$12 \pm 2$	(Ni)	{ 7.3-1 }
35/1	0.20	405.0	101.0	135	18	1.78	14	29.0	2.1	$19.5 \pm 2$	(Ni)	
50/1	0.20	201	51	55	8	3.68	21	25	1.2	$16 \pm 9$	(Ni)	
27/2	0.37	160.0	92.0	29.0	8	1.94	14	15.0	1.1	$38 \pm 5$	$\gamma$	{ 7.3-1 }
37/2	0.37	157	92	60	18	0.79	14	19	1.4	$28 \pm 3$	(Ni)	
36/1	0.37	316.0	186.0	56.0	18	0.74	14	<10	<1	$31 \pm 4$	(Ni), $\alpha'$	
36/5	0.37	318.0	185.0		18	2.00	14	13.0	0.9		$\alpha'$	{ 7.3-2 }
27/3	0.43	143.0	108.0	29.0	8	1.94	14	12.0	0.9	$18 \pm 3$	$\gamma, \gamma'$	{ 7.3-1 }
35/5	0.60	201	299	90	18	1.19	14	<10	<1	$35 \pm 3$	$\delta, \gamma$	

{ 7.3-1 }  $\Delta T = 900-700$  °C

{ 7.3-2 } : Transport mit Brom : ca.  $2 \cdot 10^5$  Pa bei 800 °C einkondensiert

In Tabelle 7.3-3 sind die Versuchsnummer sowie der Stoffmengenanteil und die Einwaage des Quellenbodenkörpers und des Transportmittels und der daraus resultierende Transportmitteldruck bei der mittleren Transporttemperatur angegeben. Außerdem ersieht man die Transportdauer und die erreichte Transportrate. Darüber hinaus ist noch die Galliumkonzentration aufgetragen, die durch EDX- Untersuchungen des Senkenbodenkörpers ermittelt werden konnten, sowie Abweichungen von den Standardbedingungen. Die Transporte wurden in Zweizonenöfen vorwiegend in einem Temperaturgradienten von 800-700 °C durchgeführt.

### 7.3.3 DIE FESTE LÖSUNG VON GALLIUM IN NICKEL

Die feste Lösung von Gallium in Nickel kristallisierte in der kubisch dichtesten Packung  $Fm\bar{3}m$  mit einer Gitterkonstanten zwischen  $a = 354.34$  (14) pm und  $a = 358.448$ (13) pm. Die maximale Löslichkeit von Gallium wird bei einer Temperatur von 1220 °C mit einer Konzentration von 24.3 Atom% Gallium erreicht. Die Raumgruppe ist im System Kupfer /

Gallium (Abbildung 7.1-5) wiedergegeben. Die (Ni)-Phase kristallisierte in Kristallen mit ausgeprägtem Habitus. Durch die allgemein sehr geringen Transportraten sind diese Kristalle allerdings sehr klein (Kantenlängen < 1 mm).

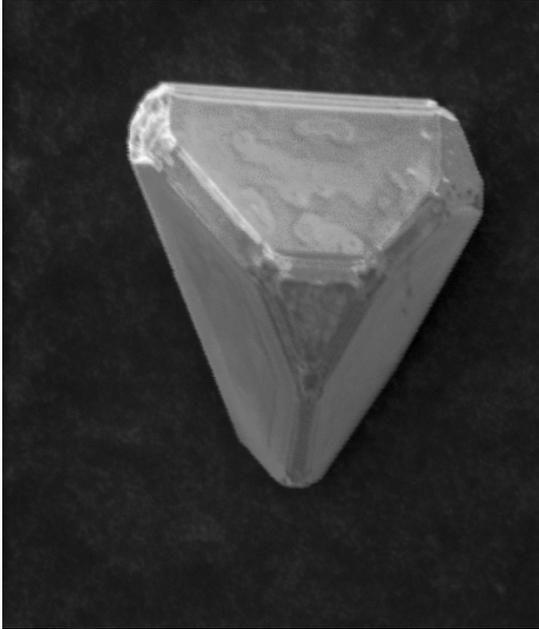


Abbildung 7.3-5: Typischer Kristall der (Ni)-Phase im System Nickel / Gallium (19.4 Atom% Gallium)

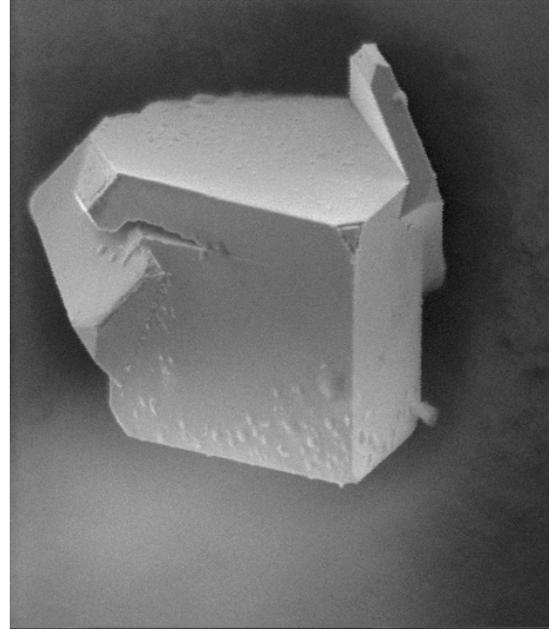


Abbildung 7.3-6: Leicht verwachsener Kristall der (Ni)-Phase im System Nickel / Gallium (12.5 Atom% Gallium)

Die Bilder (Abbildung 7.3-5 und Abbildung 7.3-6) zeigen typische Kristallformen der festen Lösung von Gallium in Nickel. Zur Strukturbestimmung wurden die erhaltenen Kristalle röntgenographisch untersucht. Da die Kristalle im allgemeinen Kantenlängen von deutlich unter 1 mm aufwiesen, wurden die Untersuchungen am Pulverdiffraktometer durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 7.3-2 zusammengestellt sind.

#### 7.3.4 DIE KUBISCHE $\alpha'$ -PHASE IM SYSTEM NICKEL / GALLIUM

Die  $\alpha'$ -Phase kristallisiert im  $\text{AuCu}_3$ -Typ ( $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) mit einer Gitterkonstanten von  $a = 358.5 \text{ pm}$ . Die Zusammensetzung variiert zwischen 22.6 Atom% Gallium und 30 Atom% Gallium bei Temperaturen bis zu  $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abbildung 7.3-7 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle.

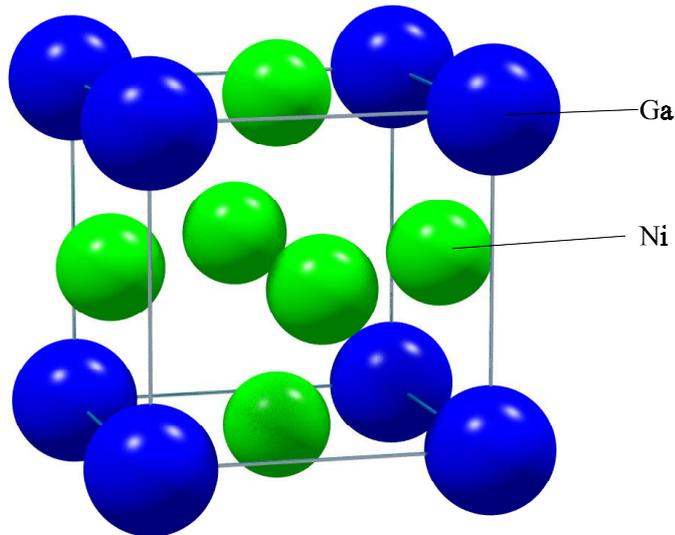


Abbildung 7.3-7: Die  $\alpha'$ -Phase im System Nickel / Gallium

Die  $\alpha'$ -Phase konnte nur als Mischung mit der (Ni)-Phase erhalten werden. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente sind in Tabelle 7.3-2 dargestellt. Aufgrund der geringen Transportraten konnten nur sehr kleine Kristalle (Kantenlänge  $< 0.1$  mm) oder schlecht auskristallisierte Verwachsungen der  $\alpha'$ -Phase erhalten werden.

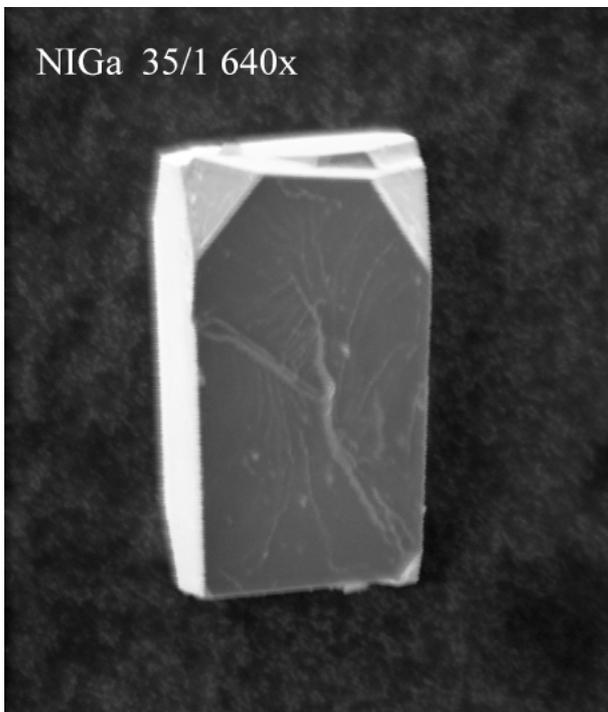


Abbildung 7.3-8: Kristall der  $\alpha'$ -Phase im System Nickel / Gallium (25.1 Atom% Gallium)

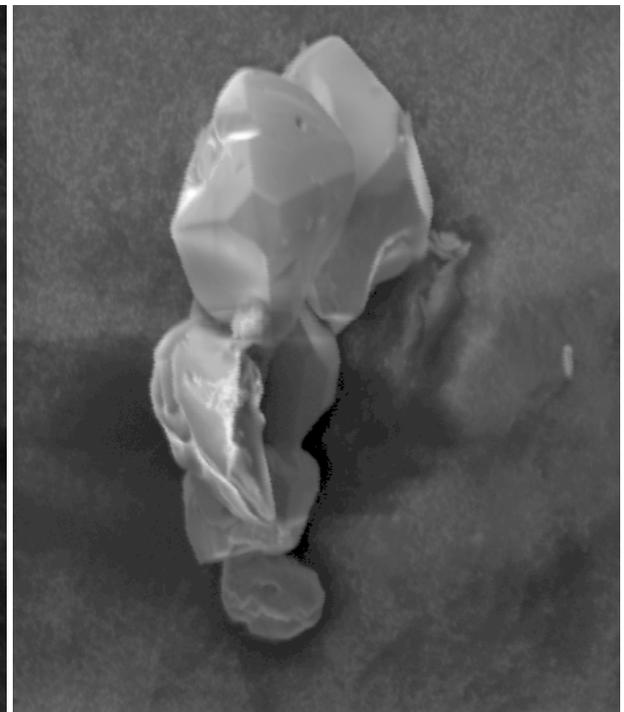


Abbildung 7.3-9: Verwachsungen von Kristallen aus  $\alpha'$ -NiGa (26.9 Atom% Gallium)

Die Abbildung 7.3-8 zeigt einen Kristall mit einer Kantenlänge von weniger als 0.2 mm. Die Kristalle in Abbildung 7.3-9 besitzen zwar eine Gesamtlänge von ca. 1 mm, die einzelnen Kristalle zeigen aber Verwachsungen und keine regelmäßigen Kristallformen. Die  $\alpha'$ -Phase gehört zu den geordneten Legierungen [28], die im System Gold / Kupfer in der Form AuCu und AuCu<sub>3</sub> wohlbekannt sind. In der Abbildung 7.3-10 ist ein typisches Pulverdiffraktogramm aus einer Mischung von Kristallen der (Ni)-Phase und der  $\alpha'$ -Phase wiedergegeben.

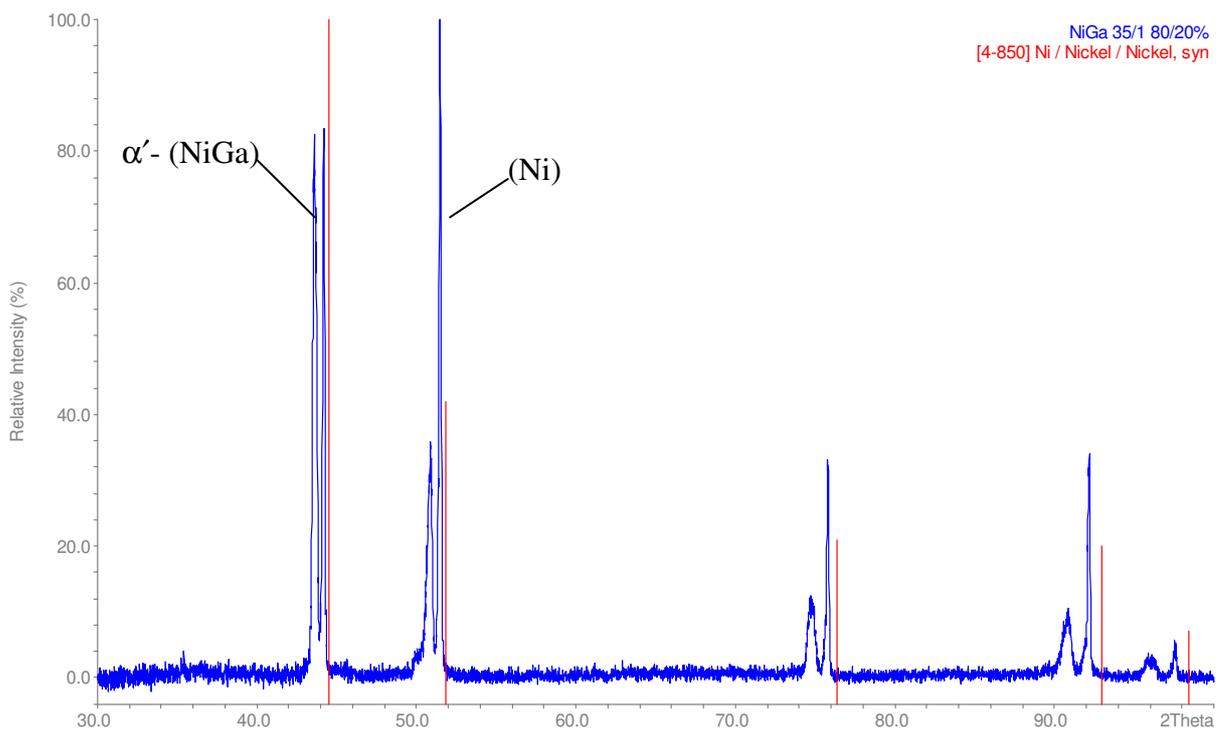


Abbildung 7.3-10: Pulverdiffraktogramm der Probe 35/1

Man erkennt deutlich, daß die Reflexe der (Ni)-Phase durch den Einbau von Gallium in die kubisch-dichteste Packung und die daraus resultierende Gitteraufweitung zu niedrigeren Winkeln als die Reflexe des reinen Nickels verschoben sind. Die Reflexe der ebenfalls kubischen  $\alpha'$ -Phase weisen eine noch größere Verschiebung zu niedrigen Winkeln auf, da der Galliumanteil in dieser Phase noch höher und die Gitterkonstante demzufolge noch größer ist.

### 7.3.5 DIE $\delta$ -PHASE IM SYSTEM NICKEL / GALLIUM

Die  $\delta$ -Phase hat nur eine geringe Phasenbreite zwischen 36.2 und 38 Atom% Gallium bei Temperaturen unterhalb von 714 °C. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Cmmm mit Gitterkonstanten  $a = 753$  pm,  $b = 672$  und  $c = 377$  pm. Abbildung 7.3-11 zeigt

die Elementarzelle. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die  $\delta$ -Phase nur in einem Experiment dargestellt (Tabelle 7.3-3) und charakterisiert (Tabelle 7.3-2) werden.

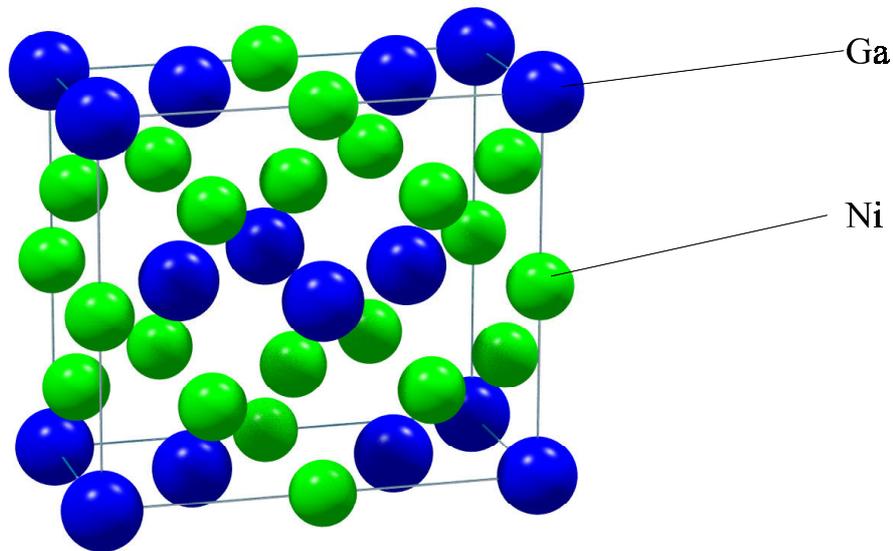


Abbildung 7.3-11: Die orthorhombische  $\delta$ -Phase [42]

Da die Phase nur mit sehr geringen Transportraten und auch nur in Mischung mit Kristallen der  $\gamma$ -Phase erhalten wurde, konnten keine eindeutigen elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt werden.

### 7.3.6 DIE HEXAGONALE $\gamma$ -PHASE

Die  $\gamma$ -Phase kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  im Magnesium-Typ mit Gitterkonstanten  $a = 400$  pm und  $c = 498.3$  pm. Die Phase ist isostrukturell zur  $\epsilon$ -Phase im System Kupfer / Gallium und existiert zwischen Temperaturen von  $680$  °C bis  $949$  °C mit Galliumgehalten zwischen  $35$  Atom% und  $41$  Atom% Gallium. Die Experimente zur Darstellung sind in Tabelle 7.3-3 zusammengefaßt, während die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung in Tabelle 7.3-2 aufgelistet sind. Auch die  $\gamma$ -Phase konnte trotz zahlreicher Parametervariationen nur mit Transportraten unter  $1$  mg pro Tag dargestellt werden, weshalb ebenfalls eindeutige elektronenmikroskopische Aufnahmen fehlen.

### 7.3.7 DIE ORTHOROMBISCHE $\gamma'$ -PHASE

Die  $\gamma'$ -Phase kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/m$  mit Gitterkonstanten von  $a = 1382$  pm,  $b = 788$  pm und  $c = 848.9$  pm und einem Winkel  $\beta$  von  $35.812$  °. Der Existenzbereich liegt

zwischen 39.2 und 42.2 Atom% Gallium bei Temperaturen unterhalb von 680 °C, über der die Phasenumwandlung in die  $\gamma$ -Phase stattfindet. Abbildung 7.3-12 zeigt eine Abbildung der Elementarzelle.

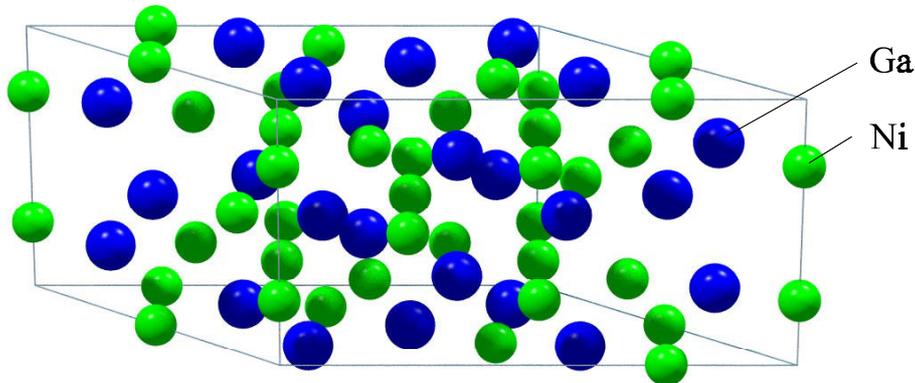


Abbildung 7.3-12: Die  $\gamma$ -Phase im System Nickel / Gallium

Die  $\gamma$ -Phase kristallisierte zum Teil in kleinen Kristallen mit ausgebildeten Flächen, wobei die Ausbeute auch für diese Phase nicht deutlich über 1 mg pro Tag zu erhöhen war. Die Experimente zur Darstellung der  $\gamma$ -Phase sind in Tabelle 7.3-3 zusammengefaßt, während einige Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen in Tabelle 7.3-2 aufgelistet sind.

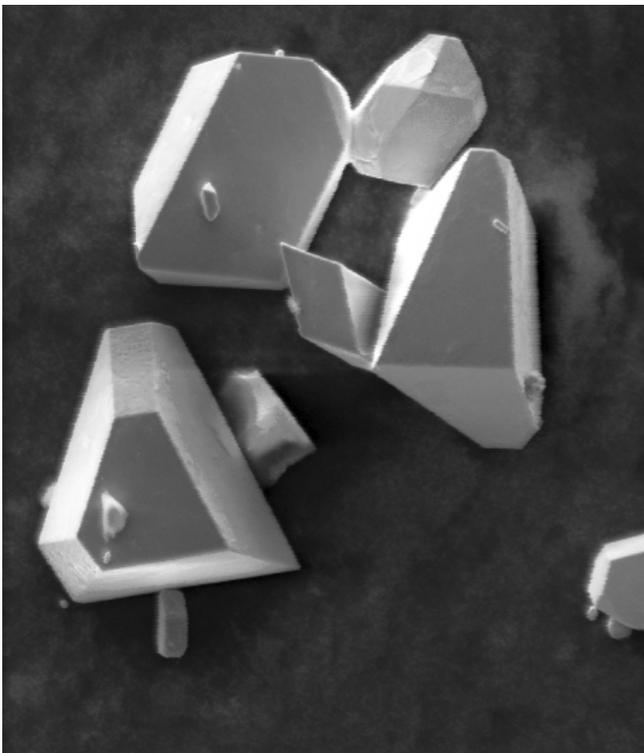


Abbildung 7.3-13: Kristalle der  $\gamma$ -Phase im System Nickel / Gallium

Abbildung 7.3-13 zeigt einige Kristalle der  $\gamma'$ -Phase mit Kantenlängen von unter 0.5 mm. Galliumreichere Phasen konnten in diesem System nicht dargestellt werden, da die ohnehin schon geringen Transportraten bei Erhöhung der Galliumkonzentration noch geringer wurden und keine Kristalle mehr charakterisiert werden konnten. Diese Beobachtung kann durch eine  $K_p$ -Rechnung mit einer Gallium-Aktivität von 0.9 und einer Nickel-Aktivität von 0.1 bestätigt werden. Die Löslichkeit von Nickel, die durch den edlen Charakter des Nickels allgemein eher klein ist, läßt sich durch eine geringe Aktivität um mehrere Zehnerpotenzen senken.

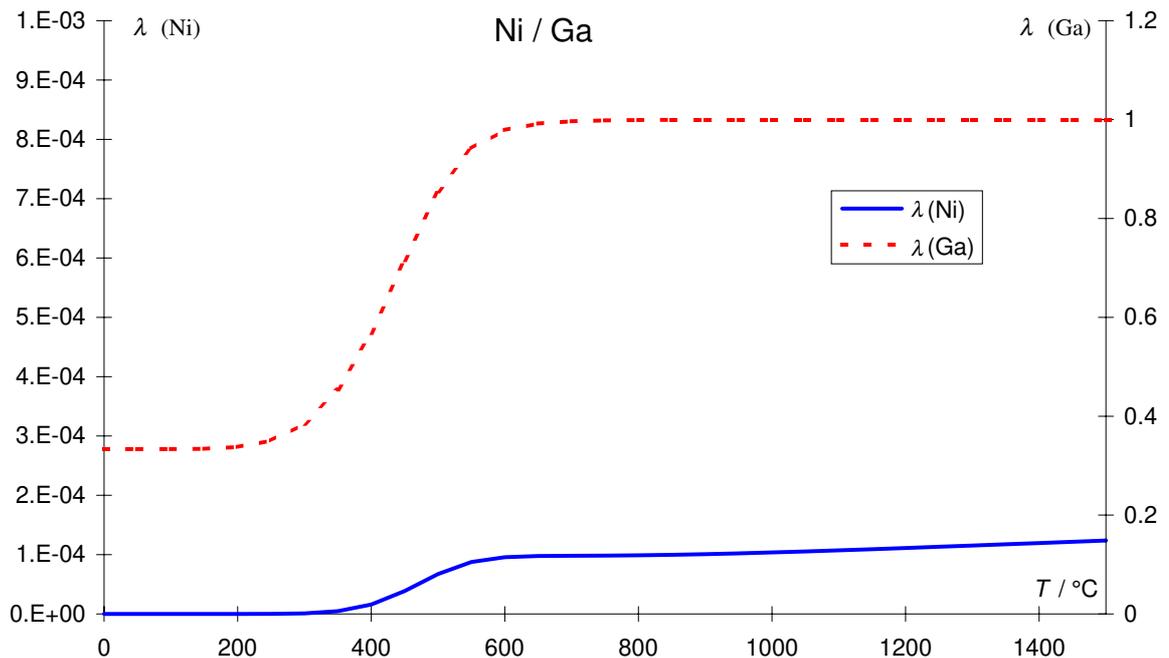


Abbildung 7.3-14 Löslichkeitskurven im System Nickel / Gallium mit  $a(\text{Ni}) = 0.1$  und  $a(\text{Ga}) = 0.9$

Die Löslichkeit von Nickel ist mit ca.  $1 \cdot 10^{-4}$  über den gesamten Bereich so klein, daß praktisch kein Transport mehr zu beobachten sein sollte.

### 7.3.8 ZUSAMMENFASSUNG ZUM SYSTEM NICKEL / GALLIUM

Im System Nickel / Gallium konnten die fünf Phasen (Ni),  $\alpha'$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  und  $\gamma'$  dargestellt und charakterisiert werden. Durch die geringen Transportraten in den meisten Fällen von nur etwa 1 mg pro Tag konnten aber keine Kristalle mit Kantenlängen von mehr als 0.5 mm erhalten werden.

#### 7.4 CHEMISCHER TRANSPORT IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die dargestellten intermetallischen Phasen im System Kupfer / Zink und zeigt eine Gegenüberstellung zu den erwarteten Transportmöglichkeiten, die durch Berechnungen nach der  $K_p$ -Methode erhalten werden konnten.

##### 7.4.1 BERECHNUNG DER LÖSLICHKEITEN IM SYSTEM KUPFER / ZINK MIT DER $K_p$ -METHODE

Zur Berechnung der Löslichkeiten im System Kupfer / Zink muß, wie schon in anderen Systemen, auf Abschätzungen für einige thermodynamische Werte zurückgegriffen werden, da nicht die Werte aller beteiligten Spezies in der Literatur [17] bekannt sind. Die benutzten thermodynamischen Zahlenwerte sind im Anhang zusammengefaßt. Mit Hilfe dieser Daten können die Löslichkeiten der beteiligten Metalle berechnet werden.

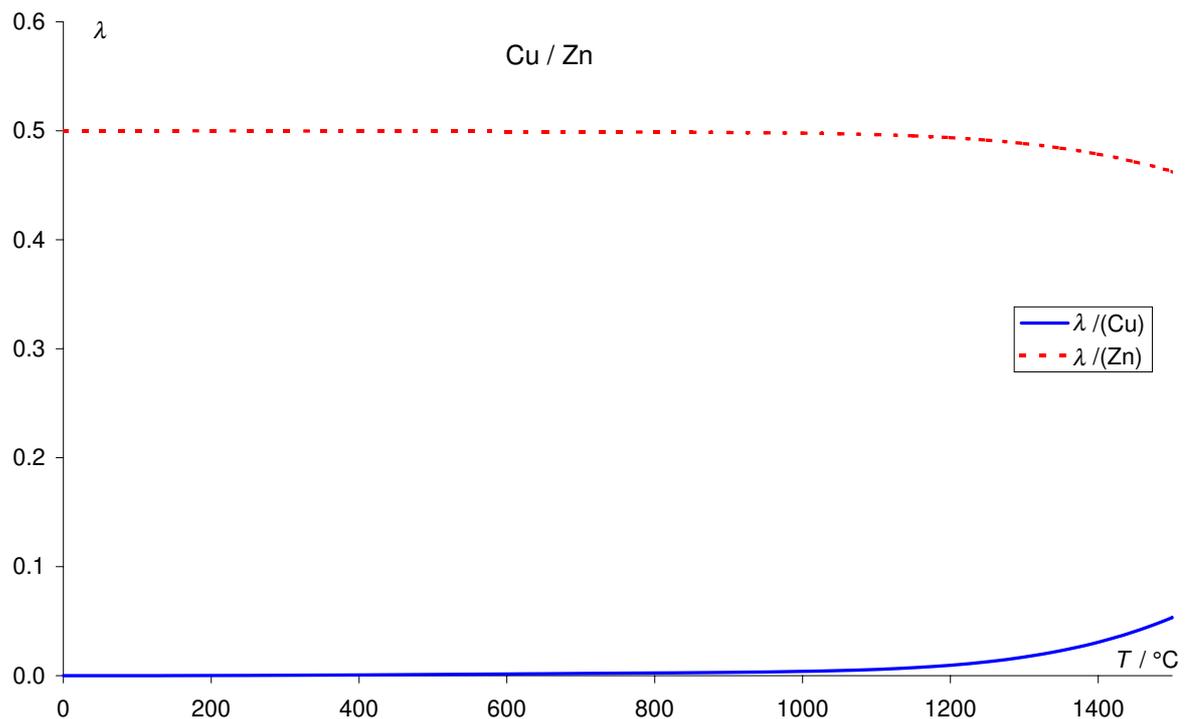


Abbildung 7.4-1: Löslichkeiten im System Kupfer / Zink

Die Löslichkeiten der beteiligten Metalle in Abbildung 7.4-1 scheinen im gesamten Temperaturbereich gegenläufig zu sein, was durch die Betrachtung der Löslichkeitsdifferenzen bestätigt wird.

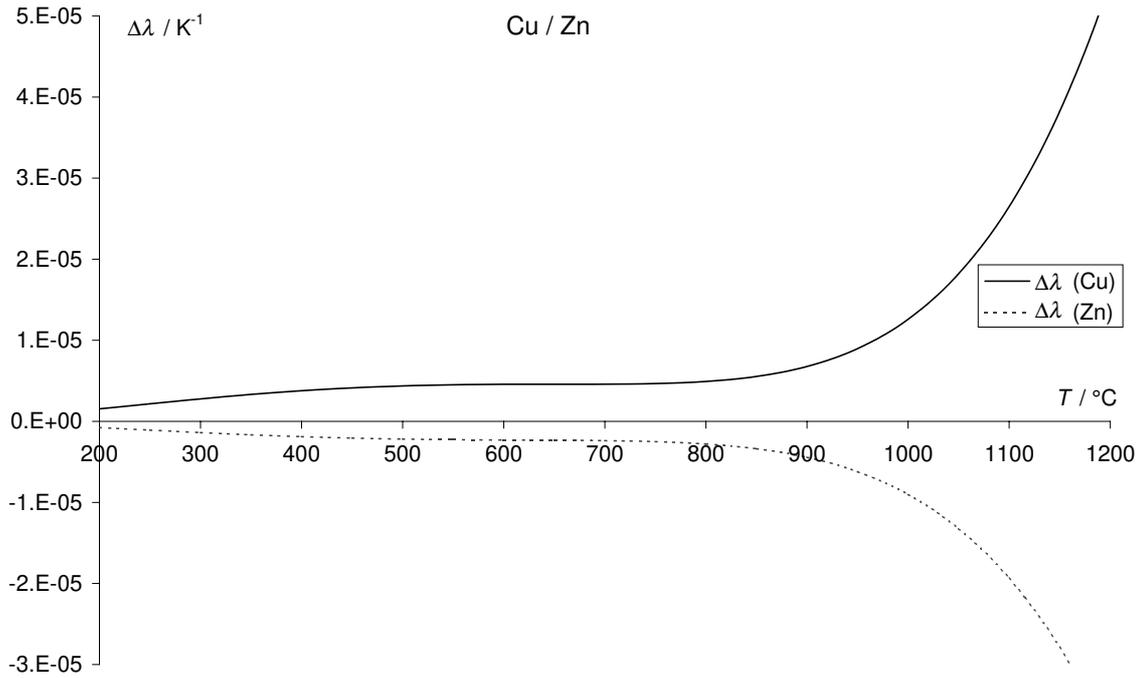


Abbildung 7.4-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Kupfer / Zink

Wie man in Abbildung 7.4-2 erkennt, ist die Löslichkeitsdifferenz von Kupfer über dem gesamten Temperaturbereich positiv, während die Löslichkeitsdifferenz von Zink negativ ist. Eine Betrachtung der Partialdrücke der beteiligten Spezies, die in Abbildung 7.4-3 wiedergegeben ist, gibt einen detaillierteren Einblick.

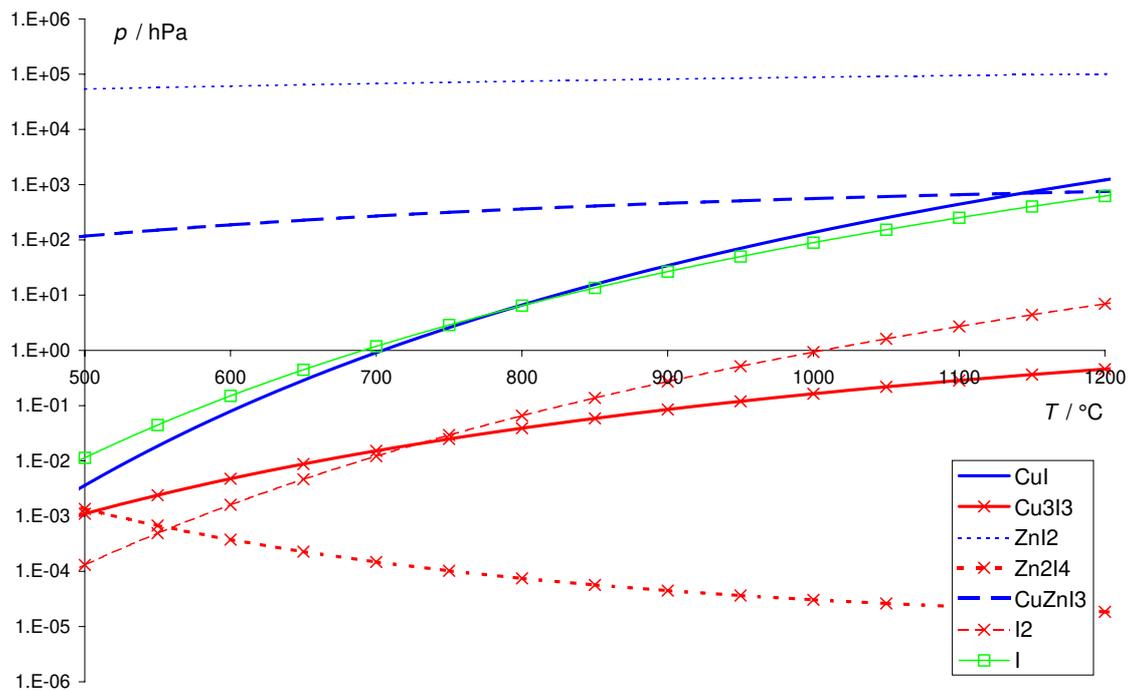


Abbildung 7.4-3: Partialdrücke im System Kupfer / Zink

Durch die Auftragung der Partialdrücke läßt sich erkennen, daß der größte Teil des eingewogenen Iod als Zinkiodid gebunden ist. Wie die folgenden Experimente zeigen, konnten Kupfer und Zink in einer endothermen Transportreaktion zusammen transportiert werden. Diese Beobachtung läßt sich weder durch die Betrachtung der Löslichkeitsdifferenzen noch durch die Auftragung der Partialdrücke erklären.

#### 7.4.2 DAS SYSTEM KUPFER / ZINK

Im System Kupfer / Zink existieren neben der festen Lösung von Zink in Kupfer eine Vielzahl von intermetallischen Verbindungen, die bis auf die  $\beta$ -Hochtemperaturmodifikation durch Chemischen Transport im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden konnten. Abbildung 7.4-4 zeigt ein Phasendiagramm des Systems Kupfer / Zink.

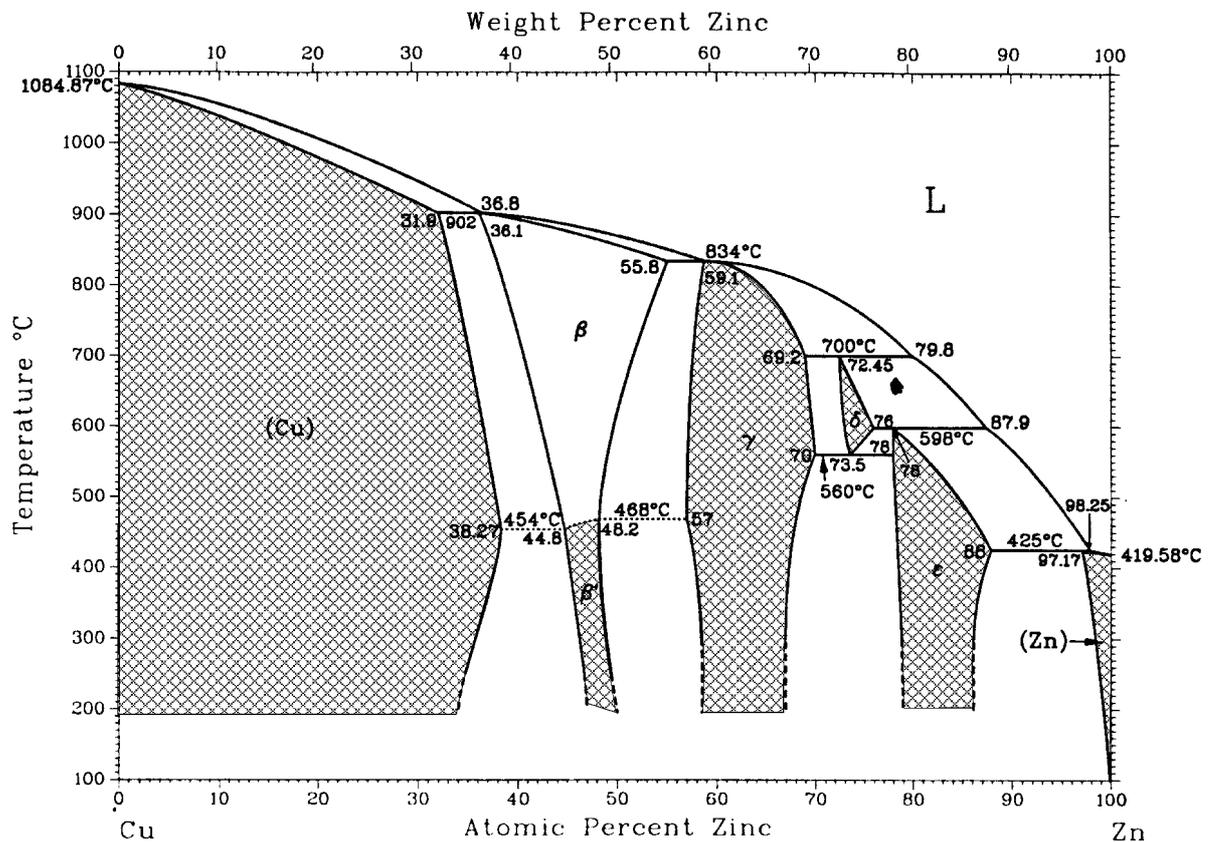


Abbildung 7.4-4: Phasendiagramm des Systems Kupfer / Zink [30]

Das Phasendiagramm zeigt die Existenzbereiche der intermetallischen Verbindungen, wobei die markierten Bereiche die dargestellten und charakterisierten Phasen kennzeichnen. Außer den im Phasendiagramm gezeigten Phasen werden in der Literatur noch andere erwähnt. Aus diesem Grund ist in Tabelle 7.4-1 eine Zusammenfassung der bekannten Phasen aufgelistet,

während die in dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten Phasen in Tabelle 7.4-2 zusammengefaßt sind.

Tabelle 7.4-1: Intermetallische Phasen im System Kupfer / Zink

<i>Phase</i>	$X_{Zn} \cdot 100$	<i>RaumGr.</i>	<i>Typ</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>	<i>Bes.</i>	<i>Lit.</i>
(Cu)	0 - 38.3	Fm $\bar{3}m$	Cu	361.5				[31]
Cu <sub>0.61</sub> Zn <sub>0.39</sub>	39	Orthor.		427	446	267		[46]
$\beta'$	44.7 - 48.2	Pm $\bar{3}m$	CsCl	295.4				[47]
CuZn	38 - 42	R $\bar{3}m$		425.6	999.6			[48]
$\beta_1$	50			331	261	296	$\beta = 87.0^\circ$	[49]
$\gamma$	57 - 70	I4 $\bar{3}m$	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	886.9				[50]
Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	62	Orthor.		511	365	528		[51]
Danbeite	67	cub. P.		776.1				[52]
$\delta$	72.5 - 76	P $\bar{6}$	CuZn <sub>3</sub>	427.5		259		[53]
$\epsilon$	78 - 88	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mg	274.2		429.4		[54]
$\eta$ (Zn)	97.2 - 100	P6 <sub>3</sub> /mmc	Mg	267.7		483.2		[55]

Tabelle 7.4-1 gibt einen Überblick über die Bezeichnung und den Zinkgehalt der einzelnen Phasen sowie einige kristallographische Daten, wie Raumgruppe, Typ und Gitterkonstanten.

Tabelle 7.4-2: Charakterisierte Phasen im System Kupfer / Zink

<i>Nr</i>	$X_{Zn} \cdot 100$ (QBK)	<i>erhaltene</i> <i>Phasen</i>	<i>Methode</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>
			$Fm\bar{3}m$	361.5		
14/8	85	Cu	Stadi P	362.61(3)		
32/1	40	Cu	Stadi P	369.81(6)		
			$R\bar{3}m$	425.6		999.6
14/2	53	CuZn	Stadi P	425.8(10)		1001.4(17)
			$Pm\bar{3}m$	295.39		
32/1	40	$\beta'$	Stadi P	295.06(3)		
32/2	55	$\beta'$	Stadi P	295.44(23)		
			$I\bar{4}3m$	886.9		
32/3	72	$\gamma$	Stadi P	886.68(20)		
32/4	78	$\gamma$	Stadi P	885.86(24)		
			$P\bar{6}$	427.5		259
52/3	55	$\delta$	Stadi P	424(5)		256.0(5)
			$P6_3/mmc$	274.18		429.39
32/2	55	$\epsilon$	Stadi P	274.90(19)		429.48(23)
			$P6_3/mmc$	267.7		483.2
14/4	65	$\eta$ (Zn)	AED2	266.68(4)		494.58(9)
52/3	55	$\eta$ (Zn)	Stadi P	266.38(17)		495.1(3)

In Tabelle 7.4-2 sind die Versuchsnummer und der Zinkgehalt des Quellenbodenkörpers sowie die Röntgenmethode (siehe Kapitel 6) und die erhaltenen Gitterkonstanten aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind auch die bekannten kristallographischen Daten der einzelnen Phasen noch einmal aufgeführt. Der Einfluß der Bodenkörperaktivität ist im System Kupfer / Zink nicht so eindeutig zu erkennen, wie in den Systemen mit Gallium. Der Grund für die Abscheidung der (Cu)-Phase im Versuch 14/8 war die Einstellung eines Temperaturgradienten von 700-500 °C. Durch den Siedepunkt von Zinkiodid ( $bp_{ZnI_2} = 726 \text{ °C}$ ) kam es zu einer Auskondensation des Zinkiodids, das demnach nicht mehr zum Transport beitragen konnte. Die Experimente zur Darstellung der Phasen sind in Tabelle 7.4-3 zusammengefaßt.

Tabelle 7.4-3: Experimente im System Kupfer / Zink

Nr	$X_{Zn} \cdot 100$ (QBK)	$m_{Cu} /$ mg	$m_{Zn} /$ mg	$m_{I_2} /$ mg	$p_{Hal} /$ $10^5 Pa$	$t / d$	$m_{Prod.} /$ mg	TR / $md \cdot d^{-1}$	$X_{Zn} \cdot 100$ (SBK)	XRD	Bes.
31/1	40	150	98	118.0	1.73	7	18	2.6		(Cu)	
32/1	40	300	196	122	1.79	7	<10	<1	$50 \pm 5$	(Cu), $\beta'$	
39/7	40	150	101		3.75	5	22	4.4	$26 \pm 4 / 65$	(Cu)	{ 7.4-1 }
14/2	53	229	261	29.5	2.19	14	8	0.6	$26 \pm 8$	(Cu) CuZn	{ 7.4-2 }
32/2	55	225	271	119	1.74	7	19	2.7	$62 \pm 2 / 86$	$\beta', \epsilon$	
52/3	55	226	275	31.0	2.30	44	151	3.4		$\delta, (Zn)$	{ 7.4-2 }
14/4	65	174	322	33.0	2.45	14	90	6.4	$65 \pm 5$ $/ 82 \pm 5$	(Zn)	{ 7.4-2 }
32/3	72	141	370	123	1.62	14	20	1.4	$63 \pm 1 / 99$	$\gamma$	{ 7.4-3 }
52/4	75	140	361	31.0	2.30	14	55	1.0		(Zn)	{ 7.4-2 }
32/4	78	111	384	120	1.58	14	5	0.4	$49 / 63 \pm 2$	$\gamma$	{ 7.4-3 }
14/8	85	76	421	31	1.96	14	90	6.4	$10 \pm 3$	(Cu)	{ 7.4-4 }

{ 7.4-1 } : Transport mit Chlor ( $1 \cdot 10^5 Pa$  bei 25 °C)

{ 7.4-2 } :  $\emptyset = 8 \text{ mm}$

{ 7.4-3 } :  $\Delta T = 700-600 \text{ °C}$

{ 7.4-4 } :  $\emptyset = 8 \text{ mm}$  und  $\Delta T = 700-500 \text{ °C}$

Der Transport fand in den meisten Fällen in Quarzglasampullen mit 18 mm Durchmesser und einer Länge von 180 mm in einer Zeit von ein bis zwei Wochen in einem Temperaturgradienten von 800-700 °C statt. In Tabelle 7.4-3 sind neben der Versuchsnummer und der Zinkkonzentration des Quellenbodenkörpers die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie der resultierende Transportmitteldruck bei der mittleren Transporttemperatur aufgetragen. Außerdem gibt Tabelle 7.4-3 Auskunft über die erreichten Transportraten, die Zusammensetzungen des Senkenbodenkörpers, die mit Hilfe eines EDX-Systems bestimmt werden konnten, und die durch Röntgenbeugung charakterisierten Phasen sowie Besonderheiten, die von den typischen Bedingungen abweichen.

### 7.4.3 DIE (Cu)-PHASE IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Die feste Lösung von Kupfer in Zink kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung  $Fm\bar{3}m$  (siehe Abbildung 7.1-5) mit einer Gitterkonstanten zwischen 362.61 pm und 369.81 pm. Die maximale Löslichkeit von Zink in Kupfer wird mit 38.3 Atom% Zink bei einer Temperatur von 454 °C erreicht. Trotz Variation des Transportmittels und der Transporttemperaturen konnten nur Transportraten von unter 10 mg pro Tag erreicht werden, wobei Kristalle mit Kantenlängen unter 1 mm entstanden, von denen ein typischer Vertreter in Abbildung 7.4-5 abgebildet ist.

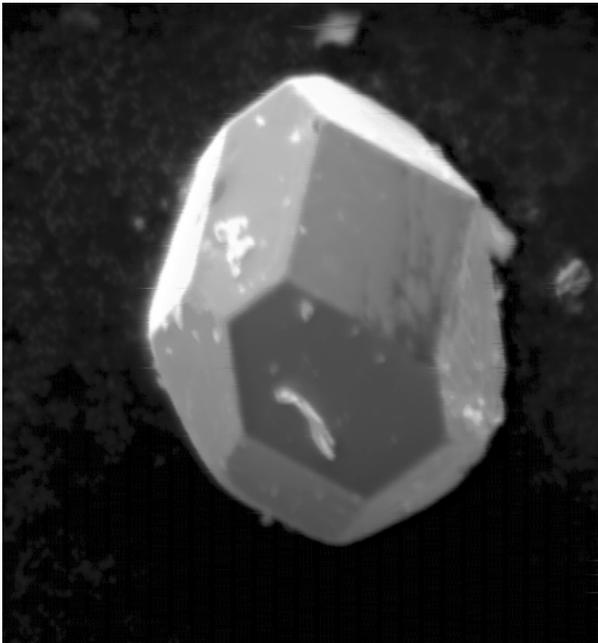


Abbildung 7.4-5: Kristall der (Cu)-Phase im System Kupfer / Zink (21 Atom% Zn)

Zur weiteren Charakterisierung wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 7.4-2 zusammengefaßt sind.

#### 7.4.4 DIE RHOMBOEDRISCHE PHASE CU<sub>2</sub>ZN IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Im Bereich zwischen 38 und 42 Atom% Zink konnten SURYANARAYANA und ANANTHARAMAN [48] ein „ $\alpha$ - $\beta$ -Messing“ mit der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  und den Gitterkonstanten  $a = 425.6$  pm und  $c = 996.6$  pm erhalten. Diese Raumgruppe konnte aufgrund einer pulverdiffraktometrischen Untersuchung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4-2 zusammengefaßt.

#### 7.4.5 DIE KUBISCHE $\beta'$ PHASE IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Unterhalb von 468 °C und zwischen 44.8 und 48.2 Atom% Zink existiert im System Kupfer / Zink die kubisch primitive  $\beta'$  Phase mit der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  analog zur  $\alpha'$  Phase im System Nickel / Gallium (Abbildung 8.3-5) mit einer Gitterkonstanten  $a$  von 295.4 pm. Oberhalb dieser Temperatur wandelt sich die  $\beta'$  Phase in die  $\beta$ -Phase um, die aber in dieser Arbeit nicht charakterisiert werden konnte. Durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabelle 7.4-2 zusammengefaßt sind, konnte die Raumgruppe der  $\beta'$  Phase bestätigt werden. Durch die Phasenumwandlung beim Abkühlen nach der Transportreaktion konnten keine Kristalle mit ausgeprägtem Habitus erhalten werden. Die Kristalle waren oft verwachsen und zeigten ungleichmäßig ausgebildete Kristallflächen. Abbildung 7.4-6 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der  $\beta'$  Phase.

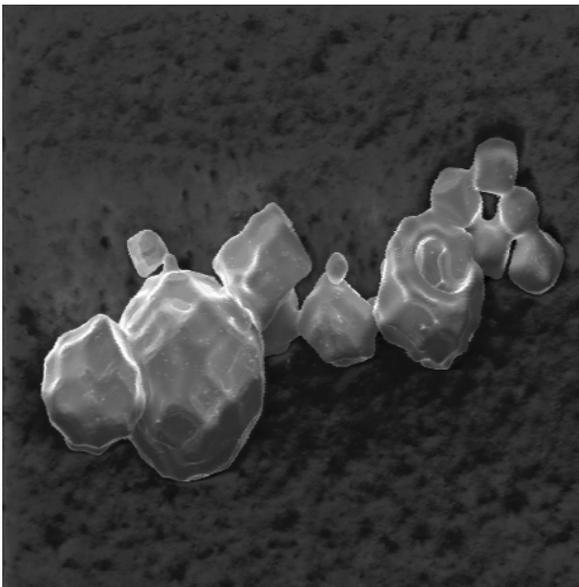


Abbildung 7.4-6: Verwachsungen aus Kristallen der  $\beta'$  Phase im System Kupfer / Zink (47 Atom% Zink)

#### 7.4.6 DIE KUBISCHE $\gamma$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Zwischen einem Zinkgehalt von 57 und 70 Atom% und bei Temperaturen bis 834 °C liegt der Existenzbereich der kubisch innenzentrierte  $\gamma$ -Phase ( $\bar{I}43m$ ), die durch verschiedene Experimente (Tabelle 7.4-3) dargestellt und charakterisiert (Tabelle 7.4-2) werden konnte. Da aber auch hier die Transportraten mit weniger als 3 mg pro Tag sehr klein sind, konnten nur Einkristalle mit Kantenlängen unter 1 mm dargestellt werden, die mit Einkristallmethoden nicht untersucht werden konnten. Außerdem kristallisierte die Phase in polyederartigen Strukturen aus, die schon aus dem System Tantal / Cobalt [56] bekannt sind. Abbildung 7.4-7 zeigt einen solchen typischen Mehrlingskristall.

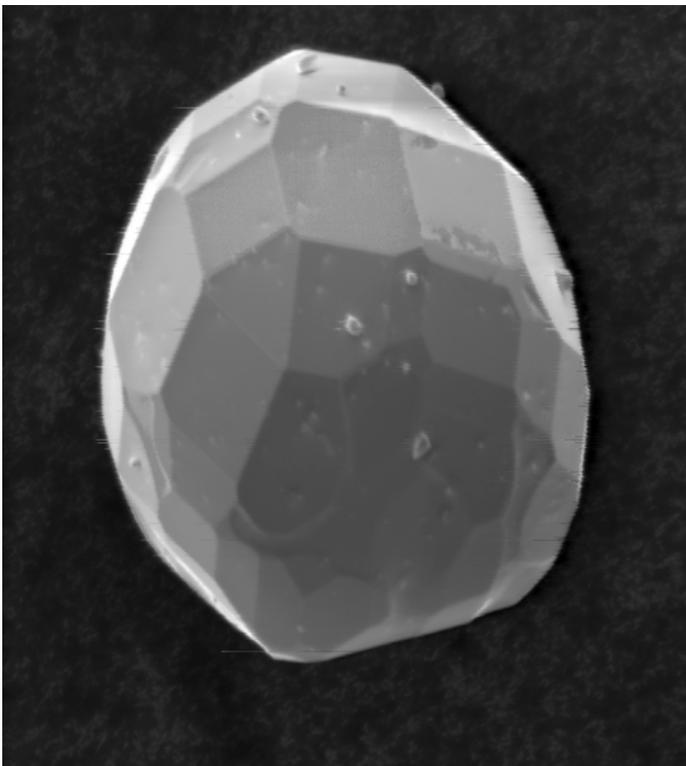


Abbildung 7.4-7: „Polykristall“ der  $\gamma$ -CuZn-Phase (66 Atom% Zink)

#### 7.4.7 DIE HEXAGONALE $\delta$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Die  $\delta$ -Phase existiert zwischen 72.5 und 76 Atom% Zink in einem Temperaturbereich zwischen 560 °C und 700 °C in der hexagonalen Raumgruppe  $P\bar{6}$  mit Gitterkonstanten  $a = 427.5$  pm und  $c = 259$  pm. Abbildung 7.4-8 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle.

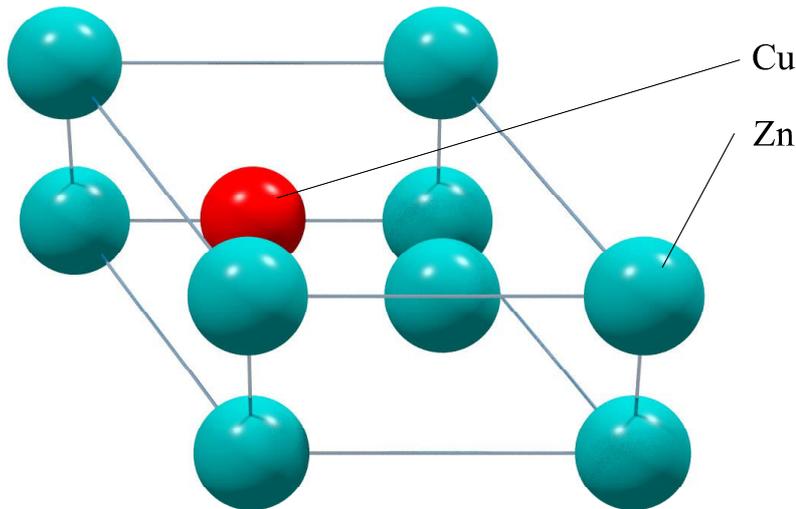


Abbildung 7.4-8: Elementarzelle der hexagonalen  $\delta$ -Phase im System Kupfer / Zink

Diese Phase konnte allerdings nur in einem Experiment (V. Nr. 52/3, Tabelle 7.4-3) erhalten und charakterisiert werden. Hierbei trat die  $\delta$ -Phase nur schlecht kristallisiert und im Gemenge mit Zinkkristallen auf. Das Ergebnis der pulverdiffraktometrischen Untersuchung ist in Tabelle 7.4-2 wiedergegeben.

#### 7.4.8 DIE HEXAGONALE $\epsilon$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Unterhalb 598 °C in einem Bereich zwischen 78 und 88 Atom% Zink existiert die  $\epsilon$ -Phase im Magnesium-Typ, mit Gitterkonstanten von  $a = 274.18$  pm und  $c = 429.39$  pm. Leider konnte auch diese Phase nur in einem einzigen Experiment (V.Nr. 32/2, siehe Tabelle 7.4-3) in einer Mischung mit Kristallen der  $\gamma$ -Phase erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über ein Pulverdiffraktogramm, dessen Ergebnis in Tabelle 7.4-2 aufgeführt ist.

#### 7.4.9 DIE HEXAGONALE (Zn)-PHASE IM SYSTEM KUPFER / ZINK

Auch die feste Lösung von Kupfer in Zink konnte durch Chemischen Transport dargestellt werden. Sie existiert bei Temperaturen unter 425 °C und mit Zinkkonzentrationen über 97.2 Atom% in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit Gitterkonstanten von  $a = 267.7$  pm und  $c = 483.2$  pm. Die (Zn)-Phase kristallisiert in hexagonalen Kristallen und wird mit Transportraten von bis zu 4 mg pro Tag erhalten. Abbildung 7.4-9 zeigt einen dieser Kristalle der (Zn)-Phase.

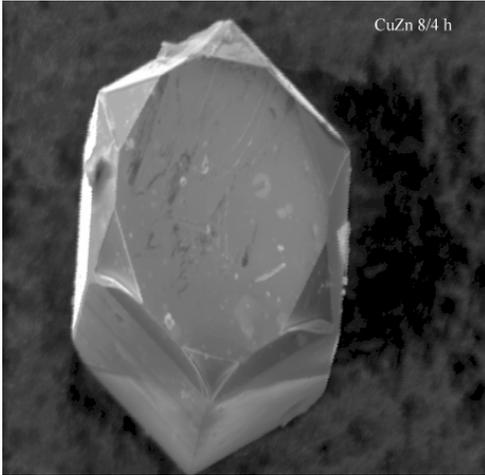


Abbildung 7.4-9: Hexagonaler Kristall der (Zn)-Phase im System Kupfer / Zink

Da die Kristalle zum Teil Kantenlängen von mehr als 2 mm aufwiesen, konnten an diesen auch Einkristallanalysen durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7.4-2 gezeigt worden.

#### 7.4.10 ZUSAMMENFASSUNG ZUM SYSTEM KUPFER / ZINK

Im System Kupfer / Zink konnten bis auf die Hochtemperaturphase  $\beta$ -CuZn alle Phasen durch chemischen Transport dargestellt und anschließend charakterisiert werden. Der Einfluß der Bodenkörperaktivität auf die abgeschiedenen Phasen im Senkenbodenbereich ist deutlich zu erkennen, wobei in diesem System auch die Transporttemperatur durch den geringen Dampfdruck der gasförmigen Zinkspezies einen deutlichen Einfluß hinsichtlich einer Erhöhung der Kupferkonzentration zeigt. Die Transportraten liegen insgesamt deutlich unter 10 mg pro Tag, wodurch nur sehr kleine Kristalle erhalten werden konnten. Aus diesem Grund mußte die Charakterisierung wieder mit einem Schwerpunkt auf Pulvermethoden erfolgen, wobei die Ergebnisse jedoch deutlich zeigen, daß viele Phasen zweifelsfrei nachgewiesen werden konnten. Der Einfluß der Quellenbodenkörperzusammensetzung und damit der Aktivität des Bodenkörpers ist in Tabelle 7.4-3 gezeigt.

### 7.5 CHEMISCHER TRANSPORT IM SYSTEM SILBER / ZINK

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die dargestellten intermetallischen Phasen im System Silber / Zink gezeigt werden. Die theoretische Beschreibung des Transportes in diesem System erfolgt wiederum über eine  $K_p$ -Rechnung.

#### 7.5.1 BERECHNUNG DER LÖSLICHKEITEN IM SYSTEM SILBER / ZINK MIT DER $K_p$ -METHODE

Zur Bestimmung eines möglichen Transportes im System Silber / Zink wird eine  $K_p$ -Rechnung aufgrund der bekannten [17] und abgeschätzten thermodynamischen Daten durchgeführt, die zu folgenden Löslichkeitskurven der beteiligten Metalle führen.

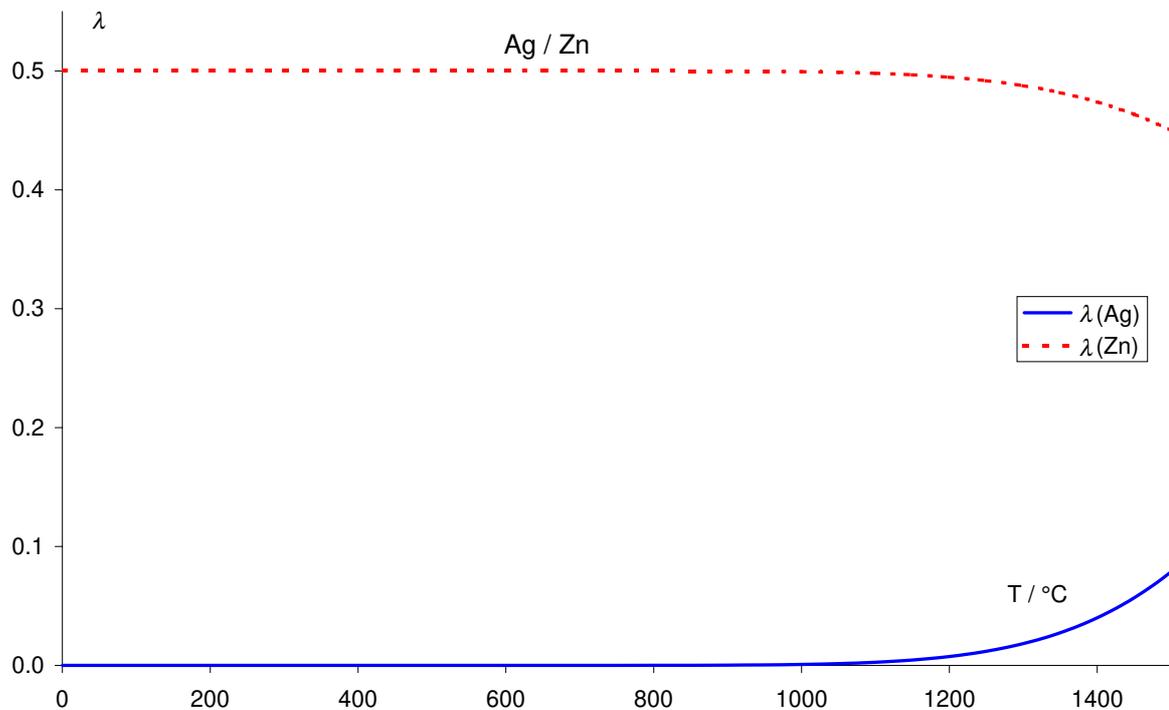


Abbildung 7.5-1: Löslichkeiten im System Silber / Zink

Die Abbildung 7.5-1 zeigt die sehr viel kleinere Löslichkeit von Silber gegenüber der Löslichkeit von Zink, was wiederum auf den unedlen Charakter des Zinks und somit auf die deutlich stabileren Iodide zurückzuführen ist. Auch die Auftragung der Löslichkeitsdifferenzen, die in Abbildung 7.5-2 gezeigt ist, erlaubt keine Aussage über einen möglichen Transport, da die Löslichkeitsdifferenzen im gesamten Temperaturverlauf gegenläufig sind.

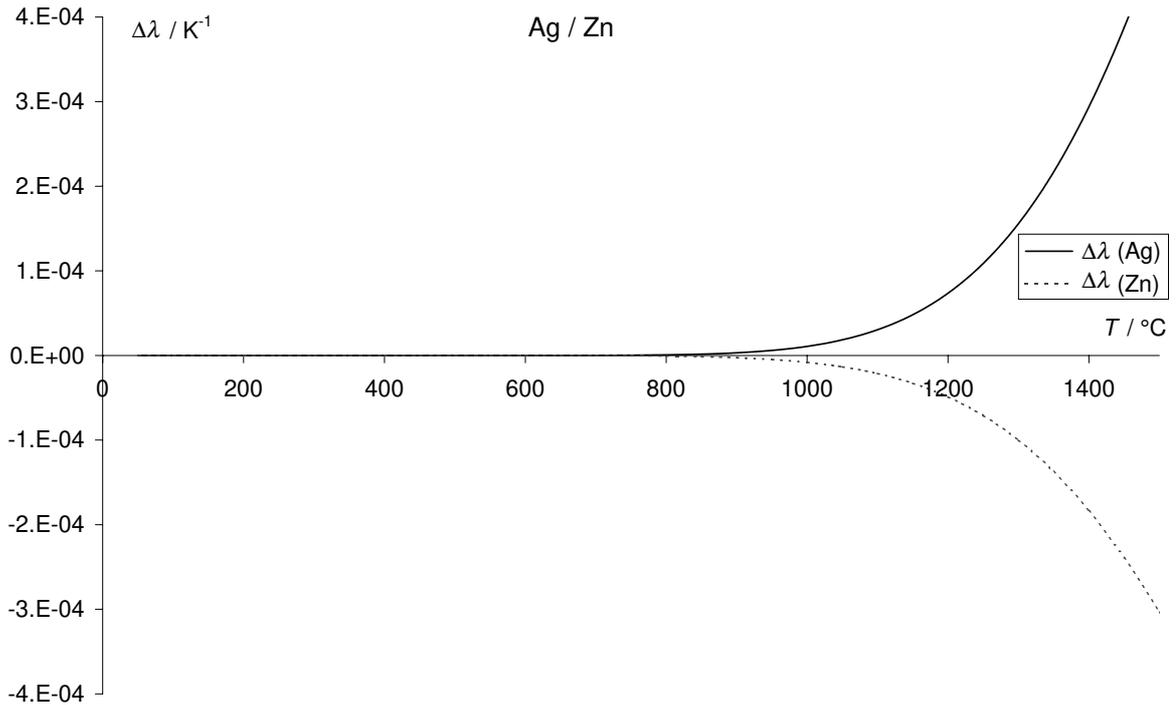


Abbildung 7.5-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Silber / Zink

Die Betrachtung der Partialdrücke der beteiligten Spezies in Abbildung 7.5-3 zeigt den hohen Anteil an  $\text{ZnI}_2$  an der Gasphase. Ein Transport kann aber auch nach der Betrachtung der Partialdrücke Abbildung 7.5-3 nicht erwartet werden.

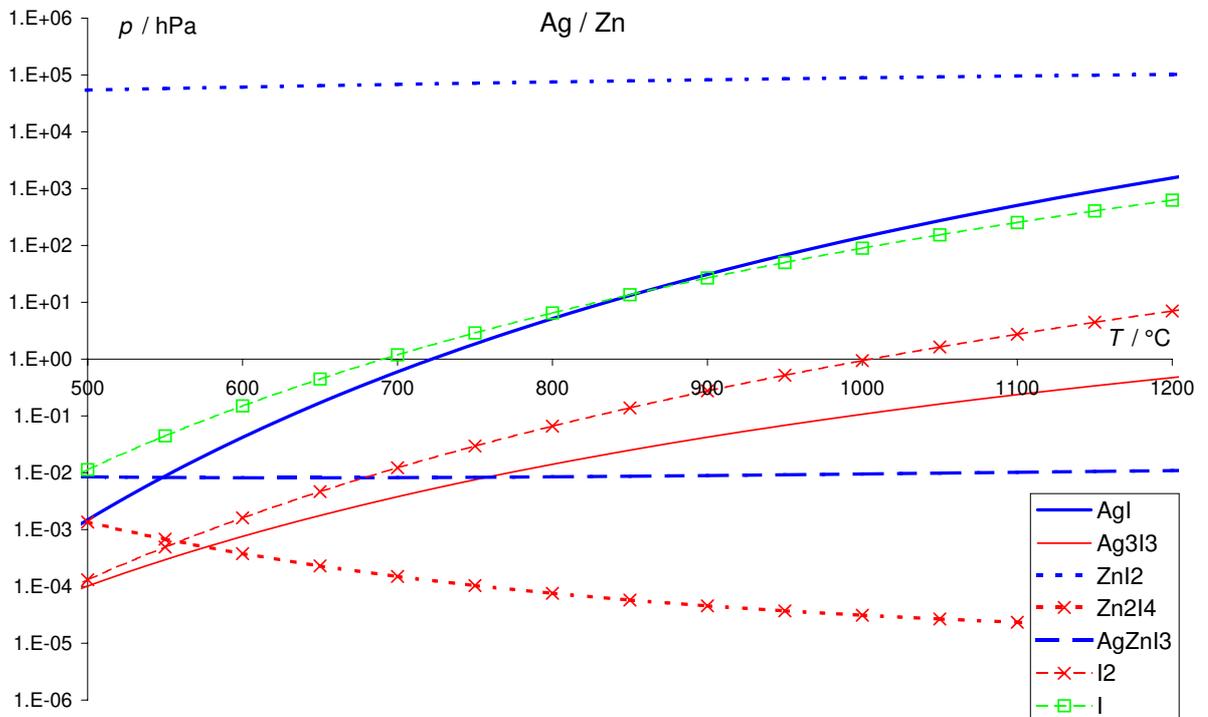


Abbildung 7.5-3: Partialdrücke im System Silber / Zink

## 7.5.2 DAS SYSTEM SILBER / ZINK

Im System Silber / Zink existieren neben den festen Lösungen der beiden Elemente ineinander noch verschiedene andere intermetallische Phasen. Abbildung 7.5-4 zeigt ein Phasendiagramm des Systems Silber / Zink.

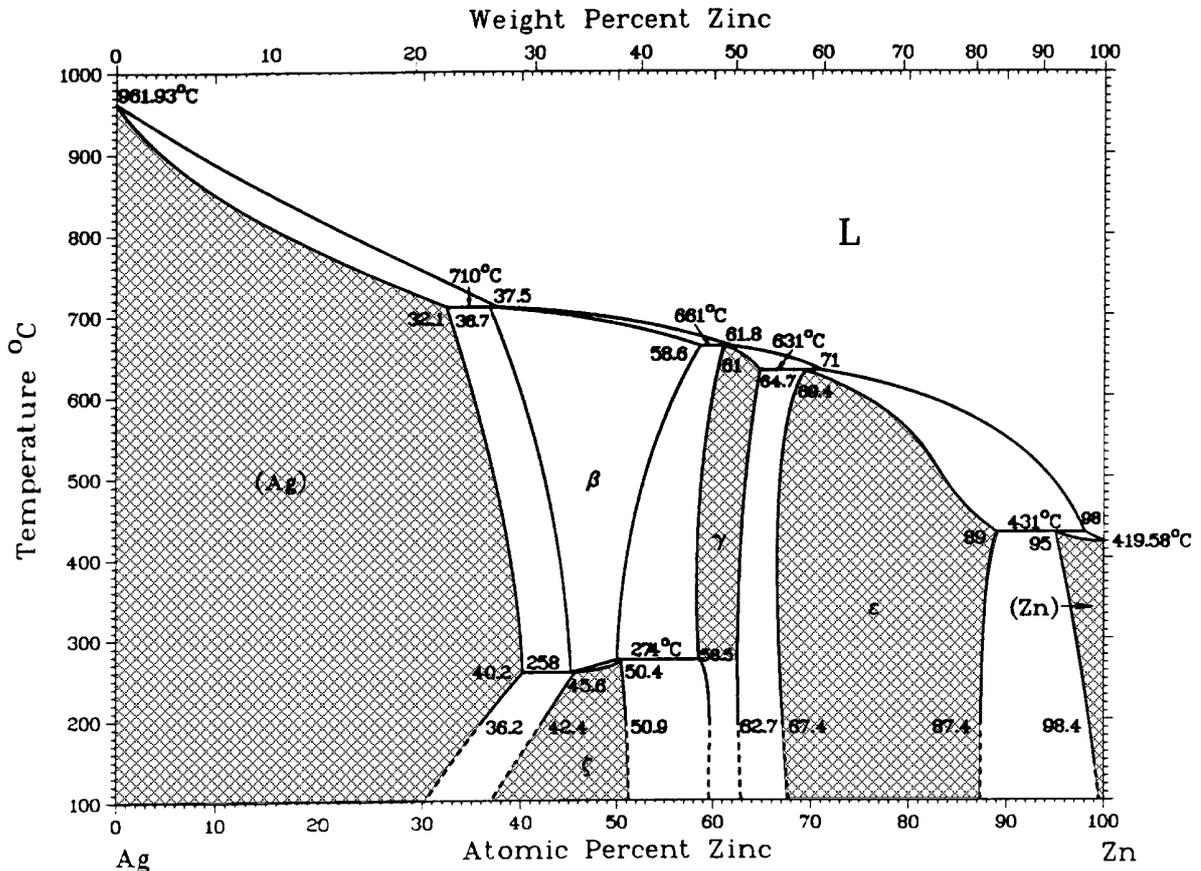


Abbildung 7.5-4: Phasendiagramm des Systems Silber / Zink [30]

Im Phasendiagramm in Abbildung 7.5-4 sind die bekannten Phasen und die Existenzbereiche dieser Phasen dargestellt, wobei die schraffierten Flächen die Phasen zeigen, die durch Chemischen Transport dargestellt und charakterisiert werden konnten. Um einen Überblick über die bekannten Phasen im System Silber / Zink zu erhalten, sind in Tabelle 7.5-1 die Phasen mit dem jeweiligen Konzentrationsbereich und einige kristallographische Daten, wie die Kristallstruktur und die Gitterkonstanten, zusammengefaßt.

Tabelle 7.5-1: Bekannte Phasen im System Silber / Zink

<i>Phase</i>	$X_{Zn} \cdot 100$	<i>RaumGr.</i>	<i>Typ</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>	<i>Lit.</i>
(Ag)	0 – 40	Fm $\bar{3}m$	Cu	408.62			[37]
$\zeta$	37 – 51	P $\bar{3}$	AgZn	763.6		281.97	[57]
$\beta$	36 – 59	Im $\bar{3}m$	W	311			[58]
$\gamma$	59 – 65	I $\bar{4}3m$	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	934.07			[59]
$\epsilon$	66 – 89	P6 <sub>3</sub> /mmm	Mg	282.31		444.07	[60]
(Zn)	95 – 100	P6 <sub>3</sub> /mmm	Mg	266.5		494.7	[61]

Im System Silber / Zink konnten bis auf die  $\beta$ -Hochtemperaturphase alle intermetallischen Phasen dargestellt und charakterisiert werden. Tabelle 7.5-2 gibt einen Überblick über die charakterisierten Phasen. Es sind neben der Versuchsnummer und der Galliumkonzentration die Methode der Strukturbestimmung und die erhaltenen Gitterkonstanten aufgetragen.

Tabelle 7.5-2: Charakterisierte Phasen im System Silber / Zink

Nr.	$X_{Zn} \cdot 100$ (QBK)	erhaltene Phase	Methode	a / pm	b / pm	c / pm
			$Fm\bar{3}m$	408.62		
60/1	8.0	Ag	Stadi P	407.64(15)		
			$P\bar{3}$	763.6		281.97
54/1	52.6	$\zeta$	Stadi P	763.50(12)		282.64(5)
			$I\bar{4}3m$	943.1		
60/2	22.7	$\gamma$	Stadi P	940.6(12)		
			$P6_3/mmc$	282.31		444.07
54/1	52.6	$\epsilon$	Stadi P	284.2(17)		442.0(16)
54/3	75.5	$\epsilon$	Stadi P	282.2(4)		440.6(4)
			$P6_3/mmc$	266.5		494.7
8/7	79.5	(Zn)	Stadi P	266.37(3)		494.79(5)
54/4	93.7	(Zn)	Stadi P	266.44(6)		494.66(10)

Die Darstellung der Phasen erfolgte wieder in Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 8 mm in einem Temperaturgradienten von 650 – 550 °C mit Iod als Transportmittel. Tabelle 7.5-3 gibt einen Überblick über die eingesetzten Bodenkörpermengen und deren Zusammensetzungen sowie den Transportmitteldruck und die erhaltenen Phasen.

Tabelle 7.5-3: Experimente im System Silber / Zink

<i>Nr</i>	$X_{Zn} \cdot 100$ (QBK)	$m_{Ag}$ /mg	$m_{Zn}$ /mg	$m_{I_2}$ /mg	$p_{I_2} /$ $10^5 Pa$	$t / d$	$m_{Prod.} /$ mg	$TR /$ $mg \cdot d^{-1}$	$X_{Zn} \cdot 100$ (SBK)	XRD	Bes.
60/1	8.0	228	11	29	2.10	7	4	0.57	$92.2 \pm 5$	(Ag)	{ 7.5-1 }
60/2	22.7	211	36	34	2.46	7	2	0.29	$45.7 \pm 5$	$\gamma, \zeta$	{ 7.5-1 }
54/1	52.6	299	202	30	1.90	32	7	0.22		$\zeta, \epsilon$	
54/2	67.0	227	274	33	2.09	32	131	4.09		(Zn)	
54/3	75.5	175	326	33	2.09	32	58	1.81		$\epsilon$	
8/7	79.5	77.6	172	31	2.07	20	102	5.1	$99.2 \pm 1$	(Zn)	{ 7.5-2 }
54/4	93.7	49.5	452	30	1.90	32	121	3.78		(Zn)	

{ 7.5-1 }  $\Delta T = 800-650 \text{ }^\circ\text{C}$

{ 7.5-2 }  $\Delta T = 700-600 \text{ }^\circ\text{C}$

In Tabelle 7.5-3 erkennt man deutlich den Einfluß der Bodenkörperaktivität auf die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers, wobei die Variation der Transporttemperatur einen eher unbedeutenden Einfluß auf die Ergebnisse hatte. Auffällig ist noch die zunehmende Transportrate bei hohem Zinkgehalt.

### 7.5.3 DIE DARGESTELLTEN PHASEN IM SYSTEM SILBER / ZINK

Die feste Lösung von Zink in Silber kristallisiert in einem Konzentrationsbereich bis 40.2 Atom% in der kubisch-dichtesten Packung  $Fm\bar{3}m$  (siehe Abbildung 7.1-5) mit einer Gitterkonstanten, die unter der von reinem Silber liegt, wie röntgenographische Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabelle 7.5-2 wiedergegeben sind, zeigen. Die (Ag)-Phase kristallisiert in nur sehr kleinen Kristallen mit ausgeprägten Flächen. In Abbildung 7.5-5 und Abbildung 7.5-6 werden einige dieser Kristalle gezeigt.

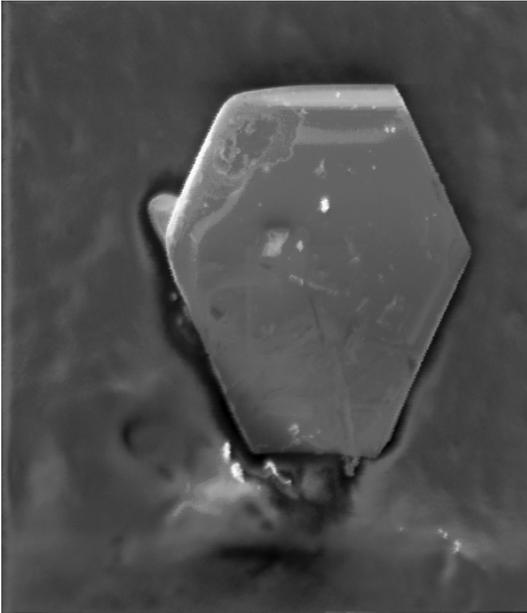


Abbildung 7.5-5: Kristall der (Ag)-Phase im System Silber / Zink (12 Atom% Zink)

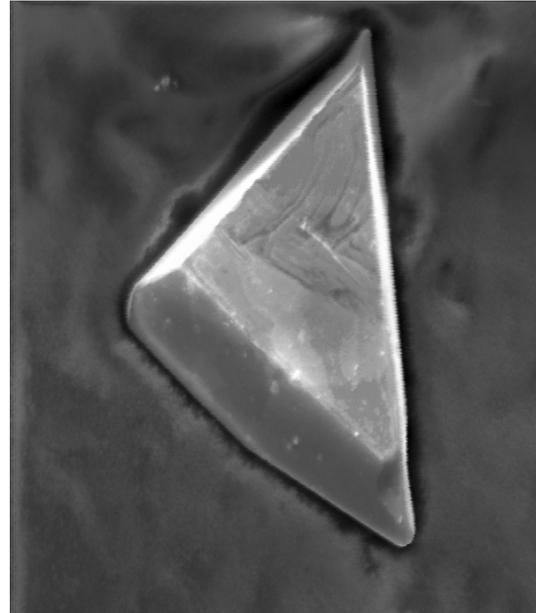


Abbildung 7.5-6: Kristall der (Ag)-Phase im System Silber / Zink (5 Atom% Zink)

Die  $\zeta$ -Phase kristallisiert unterhalb von 274 °C trigonal primitiv in der Raumgruppe  $P\bar{3}$  mit Gitterkonstanten von  $a = 763.3$  pm und  $c = 281.97$  pm mit Zinkkonzentrationen zwischen 37 und 51.2 Atom%. Da die Phase aber durch eine Phasenumwandlung aus der bei der Abscheidungstemperatur stabilen kubischen  $\beta$ -Phase entstand, konnten nur schlecht auskristallisierte „Polykristalle“ mit Kantenlängen unter 1 mm erhalten werden, weshalb auf elektronenmikroskopische Abbildungen verzichtet wurde. Die Ergebnisse der Transportexperimente sind in Tabelle 7.5-3 zusammengefaßt, während die röntgenographischen Untersuchungen in Tabelle 7.5-2 zu finden sind.

Die kubische  $\gamma$ -Phase konnte nur in einem Fall (V. Nr. 60/2, siehe Tabelle 7.5-3) mit Kristallen mit Kantenlängen von maximal 1 mm erhalten werden und durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen charakterisiert werden, wie in Tabelle 7.5-2 zu erkennen ist. Die  $\gamma$ -Phase existiert bis zu Temperaturen von 661 °C mit Zinkkonzentrationen zwischen 58.5 und 64.7 Atom% in der Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  mit einer Gitterkonstanten von  $a = 943.1$  pm.

Die hexagonale  $\epsilon$ -Phase konnte ebenfalls in den Versuchen 54/1 und 54/3 dargestellt (Tabelle 7.5-3) und eindeutig charakterisiert werden (siehe Tabelle 7.5-2). Die Kristalle waren aus dem Gemisch mit den Zinkkristallen nicht eindeutig abzutrennen. Elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden nicht angefertigt. Die  $\epsilon$ -Phase kristallisiert mit Zinkkonzentrationen zwischen 66.2 und 89 Atom% bei Temperaturen bis 631 °C in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$ .

Die größten Transportraten mit bis zu 8 mg pro Tag konnten in den Fällen erhalten werden, bei denen die feste Lösung von Silber in Zink im Senkenbodenkörper gefunden werden konnte. Da diese Phase mit 419 °C aber einen Schmelzpunkt besitzt, der deutlich unter der Abscheidungstemperatur liegt, konnten nur Schmelzkugeln dieser Phase erhalten werden, die jedoch im Pulverdiffraktometer eindeutig charakterisiert werden konnten, wie in Tabelle 7.5-2 gezeigt wurde.

Im System Silber / Zink konnten somit bis auf die  $\beta$ -Phase alle bekannten Phasen dargestellt und charakterisiert werden. Trotz der zum Teil sehr geringen Transportraten von nur 2 mg pro Tag ließ sich auch der Einfluß der Quellenbodenkörperzusammensetzung als steuernde Größe bestätigen. Leider konnten auch in diesem System keine größeren Transportraten erhalten werden, so daß die erhaltenen Phasen nur durch die Pulverdiffraktometrie bestätigt werden konnte.

## 7.6 CHEMISCHER TRANSPORT IM SYSTEM NICKEL / ZINK

Auch im System Nickel / Zink wurde eine  $K_p$ -Rechnung zur Vorhersage eines möglichen Transportes durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnung und die Experimente in diesem System sind im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

### 7.6.1 BERECHNUNG DER LÖSLICHKEITEN IM SYSTEM NICKEL / ZINK MIT DER $K_p$ -METHODE

Zur Berechnung der Löslichkeiten im System Nickel / Zink muß, wie schon in anderen Systemen, zum Teil auf Abschätzungen der thermodynamischen Werte zurückgegriffen werden, da nicht alle benötigten Daten in der Literatur [17] tabelliert sind. Die benutzten Werte und die Regeln der Abschätzung sind im Anhang zusammengefaßt. Hieraus lassen sich die Löslichkeiten der beteiligten Elemente berechnen, deren Auftragung in Abbildung 7.6-1 gezeigt wird.

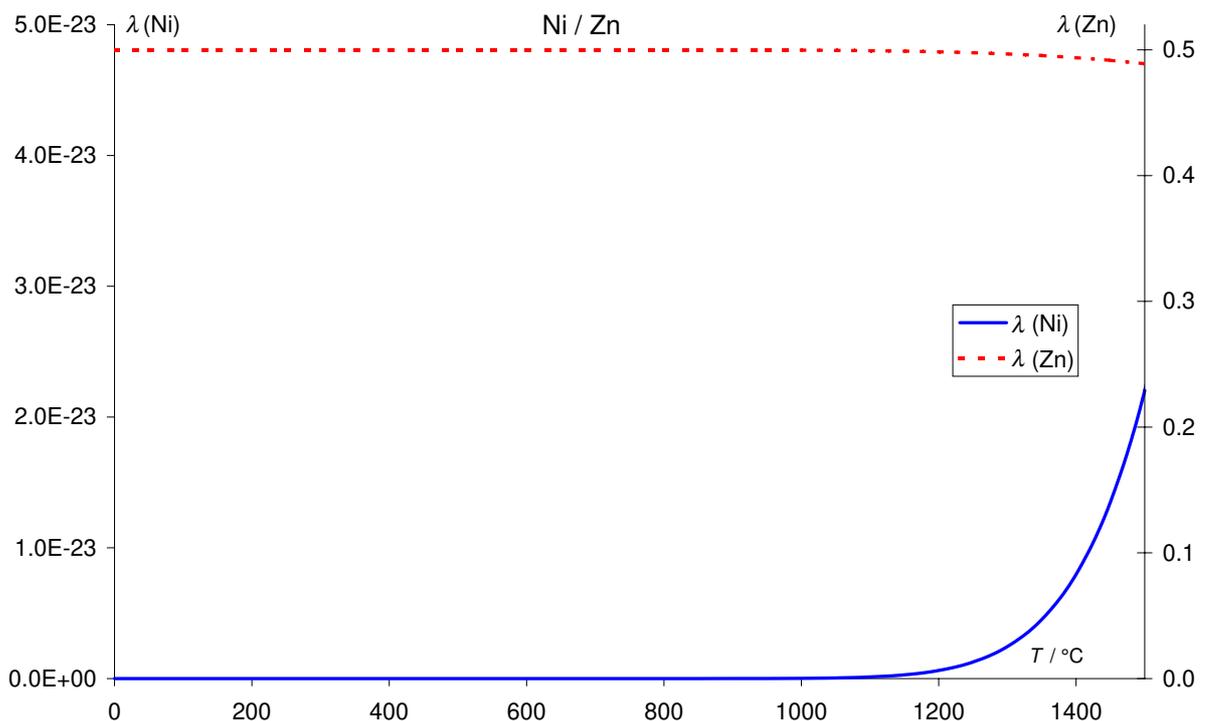


Abbildung 7.6-1: Löslichkeiten im System Nickel / Zink

Aus der Auftragung der Löslichkeiten läßt sich, ebenso wie aus der Auftragung der Löslichkeitsdifferenzen, die in Abbildung 7.6-2 dargestellt ist, nicht auf einen Transport

schließen, da sowohl die Löslichkeitskurven als auch die Auftragung der Löslichkeitsdifferenzen im gesamten Temperaturintervall gegenläufig sind.

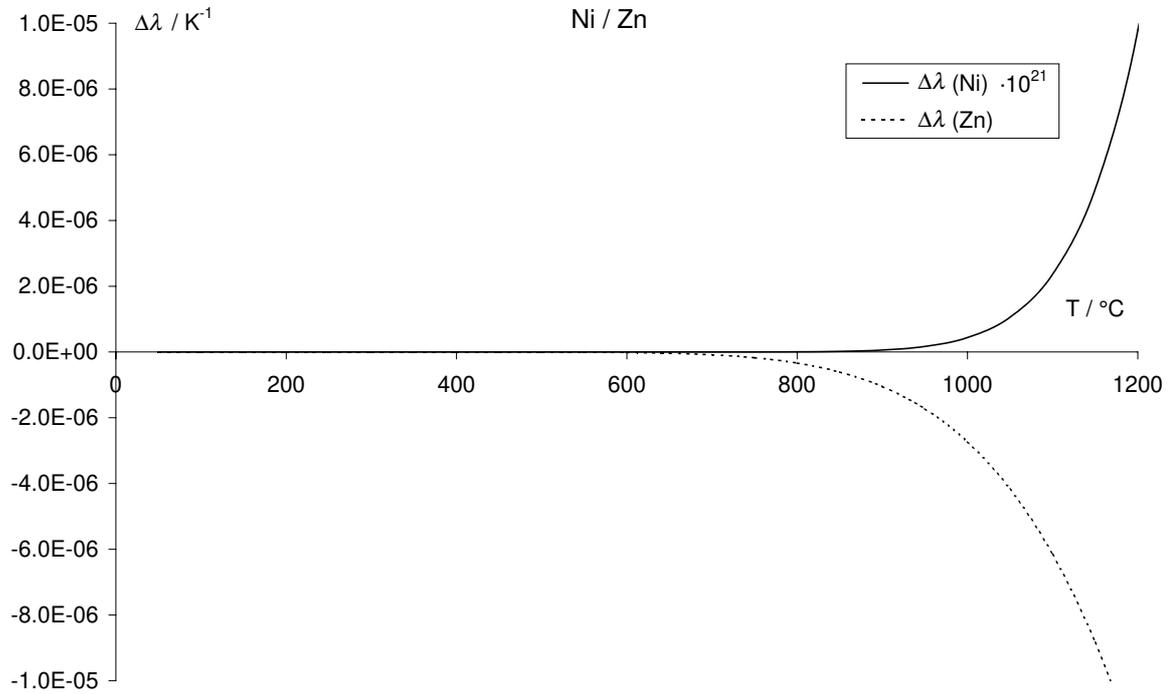


Abbildung 7.6-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Nickel / Zink

Auch in der Auftragung der Partialdrücke der beteiligten Spezies kann nicht auf einen Transport geschlossen werden, wie sich aus Abbildung 7.6-3 erkennen läßt.

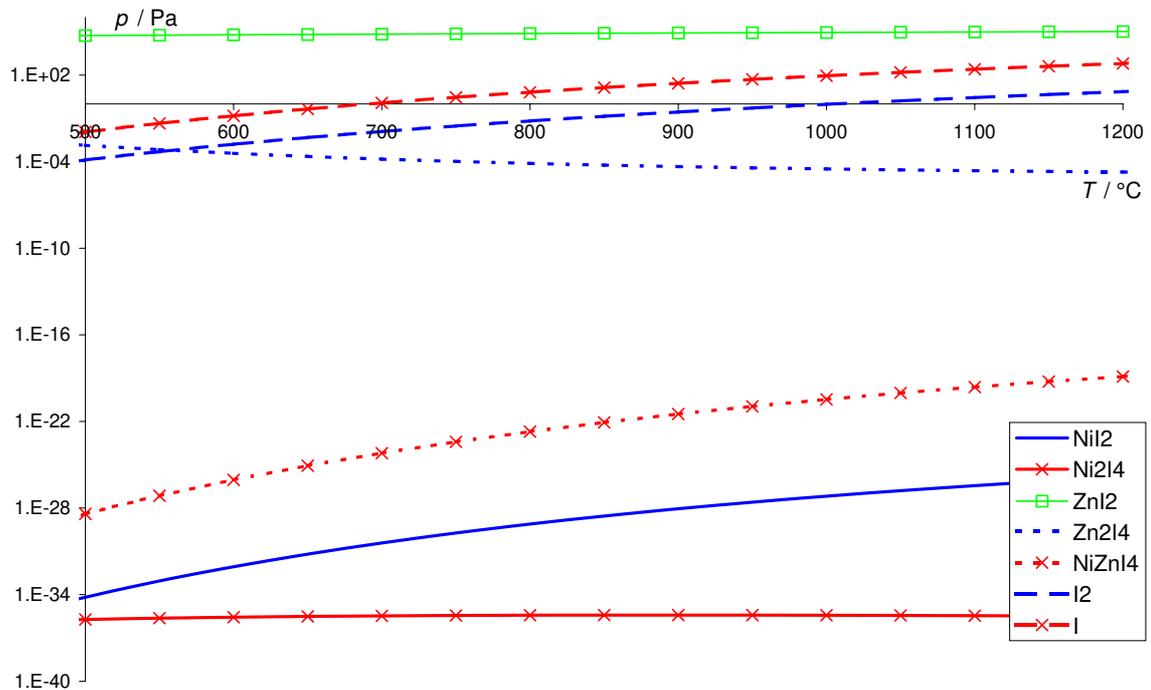


Abbildung 7.6-3: Partialdrücke im System Nickel / Zink

Weder die Auftragung der Löslichkeiten noch die Löslichkeitsdifferenzen lassen einen Transport erwarten. Im experimentellen Teil zeigte sich dann auch ein endothermer Transport mit sehr geringen Transportraten.

### 7.6.2 DAS SYSTEM NICKEL / ZINK

Im System Nickel / Zink sind neben den festen Lösungen der Metalle noch einige intermetallische Phasen bekannt. Ein Phasendiagramm des Systems Nickel / Zink ist in Abbildung 7.6-4 dargestellt.

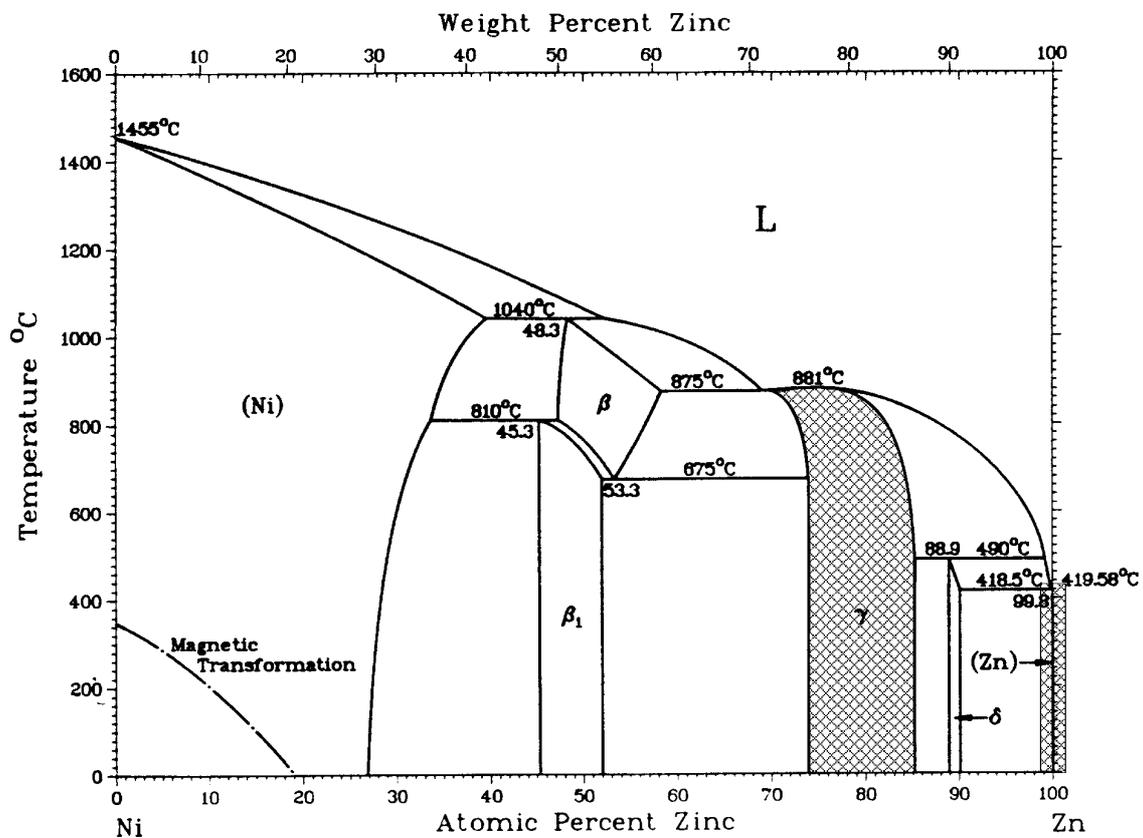


Abbildung 7.6-4: Phasendiagramm im System Nickel / Zink [30]

Durch chemischen Transport konnten im System Nickel / Zink nur die kubische  $\gamma$ -Phase und die feste Lösung von Nickel in Zink dargestellt werden. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in der Tabelle 7.6-1 zusammengefaßt. Neben der Versuchsnummer sind der Zinkgehalt des Quellenbodenkörpers, die Methode der Strukturbestimmung und die erhaltenen Gitterkonstanten aufgetragen. Die experimentellen Bedingungen zur Darstellung der intermetallischen Verbindungen sind in Tabelle 7.6-2 aufgetragen.

Tabelle 7.6-1: Charakterisierte Phasen im System Nickel / Zink

<i>Nr</i>	$X_{Zn} \cdot 100$ (QBK)	<i>erhaltene</i> <i>Phasen</i>	<i>Methode</i>	<i>a / pm</i>	<i>b / pm</i>	<i>c / pm</i>
			$I\bar{4}3m$	892.06		
8/11	10.0	$\gamma$	Stadi P	892.4(6)		
			$P6_3/mmc$	266.5		494.7
33/2	62.5	(Zn)	Stadi P	266.457(13)		494.669(24)
33/3	86.8	(Zn)	Stadi P	266.52(4)		494.80(5)
53/7	91.2	(Zn)	Stadi P	266.548(22)		494.90(4)

Tabelle 7.6-2: Experimente im System Nickel / Zink

<i>Nr</i>	$X_{Zn}$ (QBK)	$m_{Ni}/$ mg	$m_{Zn}/$ mg	$m_{I_2}/$ mg	$t/d$	$m_{Prod.}/$ mg	$TR/$ $mg \cdot d^{-1}$	$\emptyset/$ mm	$p/$ $10^5 Pa$	$X_{Zn} \cdot 100$ (SBK)	<i>Bes.</i>
8/11	82	44.9	204.9	29.8	14	44	3.1	8	1.99	87.7	{ 7.6-1 }
28/3	65	87.5	160	30	10	47	4.7	8	2.22	$97.9 \pm 0.9$	
28/4	80	51	193	30	10	82	8.2	8	2.22	$97.7 \pm 0.2$	
28/5	88	32	224	31	10	140	14.0	8	2.30	$98.1 \pm 1.7$	
28/6	92	20	231	31	10	179	17.9	8	2.30	99.0	
31/5	40	150	100	125	30	<10	<1	18	1.83	99.6	
33/1	55	225	275	126	21	<10	<1	18	1.84	> 98.0	
33/2	65	175	329	117	21	71	3.4	18	1.71	> 98.0	
33/3	88	61	434	121	21	59	2.8	18	1.77	> 98.0	
33/4	95	26	482	119	21	26	1.2	18	1.74	> 98.0	
37/7	65	162	162		14	<10	<1	18	3.50	$94.5 \pm 1.4$	{ 7.6-2 }
37/8	65	162	162		14	<10	<1	18	1.75	$97.4 \pm 0.3$	{ 7.6-2 }
53/5	80	50	198.5	31	35	46	1.3	8	2.30	$98.8 \pm 0.6$	
53/6	88	31	219	33	35	103	2.9	8	2.45	> 98.0	
53/7	92	20	230	30	35	177	5.1	8	2.22	> 98.0	

{ 7.6-1 }  $\Delta T = 700-600$  °C

{ 7.6-2 } : Transport mit Chlor (  $1 \cdot 10^5 Pa$  bei 25 °C)

Interessant ist hier der Zusammenhang zwischen der Zink-Konzentration des Quellenbodenkörpers und den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ , der in Tabelle 7.6-1 zu erkennen ist. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 7.6-5 veranschaulicht.

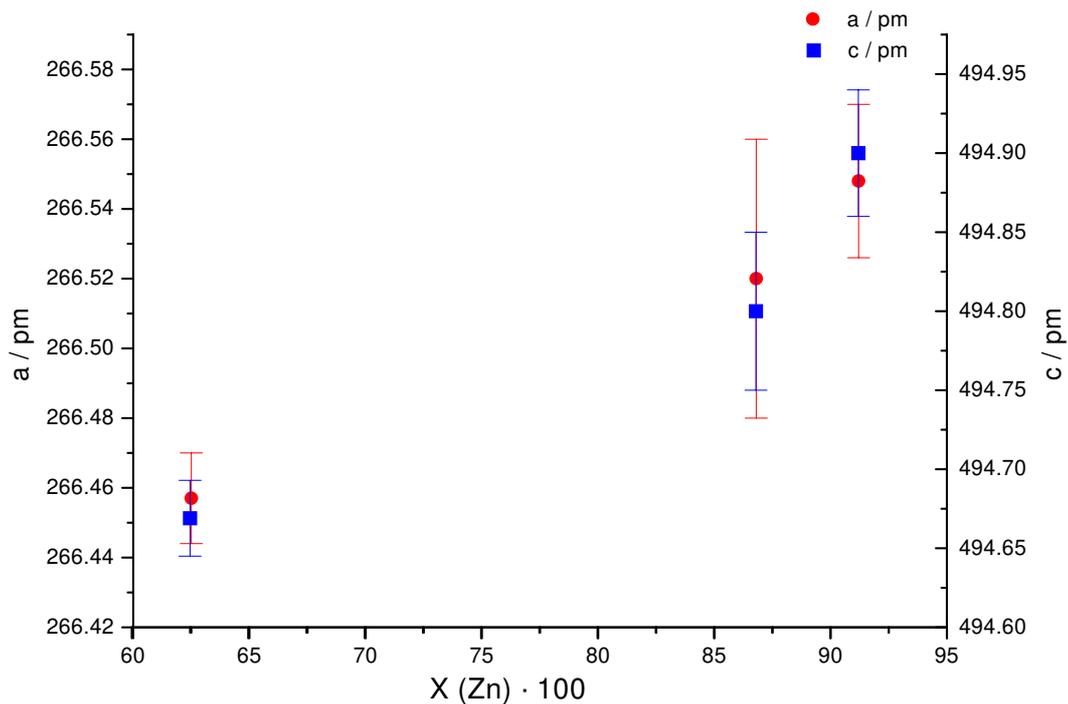


Abbildung 7.6-5: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von der Zink-Konzentration des eingewogenen Bodenkörpers

Die Abbildung 7.6-5 zeigt deutlich die Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Stoffmengenanteil des eingesetzten Bodenkörpers. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die aufgetragene Zink-Konzentration nicht der erhaltenen Konzentration nach dem Versuch, sondern der Konzentration von Zink im Quellenbodenkörper entspricht. Die Konzentration von Zink im Senkenbodenkörper lag in allen Fällen oberhalb von 97 %, was auf die systematischen Fehler und die Ungenauigkeiten des EDX-Systems hinweist. Die Ergebnisse wurden durch pulverdiffraktometrische Bestimmungen erhalten, so daß keine einzelnen Kristalle von genügender Größe für eine ICP-OES-Bestimmung vorlagen. Trotz dieser Umstände zeigt die Abbildung 7.6-5 einen Hinweis auf den Einfluß der Aktivität der eingesetzten Elemente auf den Transport. Gleichzeitig gibt die Auftragung einen Hinweis auf eine, wenn auch nur geringe Phasenbreite der festen Lösung von Nickel in Zink.

Durch den Chemischen Transport im System Nickel / Zink konnten nur die  $\gamma$ -Phase und die feste Lösung von Nickel in Zink erhalten werden. Trotz zahlreicher Versuche und Variationen der Versuchsparameter, ist es nicht gelungen, die Transportrate auf Werte über 15 mg pro Tag zu steigern. Selbst bei diesen „hohen“ Transportraten konnte nur die (Zn)-Phase erhalten

werden. An dieser Phase konnte dann aber ein Einfluß der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers auf die Gitterkonstanten im Senkenbodenkörper gezeigt werden. Durch die geringen Transportraten konnten auch in diesem System keine Kristalle erhalten werden, deren Kantenlänge für Diffusionsexperimente (siehe Kapitel 8) ausgereicht hätte.

### Teil III: Reaktivität der erhaltenen intermetallischen Verbindungen und Zusammenfassung

Dieser Teil der Arbeit beschreibt die Modifizierung der erhaltenen intermetallischen Verbindungen, insbesondere das Herauslösen der unedlen Komponente durch Einsatz alkalischer Lösemittel. Der Begriff „Lösemittel“ wird in diesem Zusammenhang so definiert, daß durch den Einfluß dieses Stoffes ein Teil oder der gesamte Kristall aufgelöst wird, also nicht als Solvens für z.B. Ionen, wie er üblicherweise in der Chemie Verwendung findet.

#### **8 EXPERIMENTE ZUR MODIFIZIERUNG DER INTERMETALLISCHEN VERBINDUNGEN**

Die Modifizierung der erhaltenen intermetallischen Phasen läßt sich experimentell in zwei Gebiete gliedern:

- Modifizierung in wäßrigen Lösungen
- Modifizierung in flüssigem Natriumhydroxid

Die ersten Versuchsreihen sollten die prinzipielle Möglichkeit zur Modifizierung der erhaltenen intermetallischen Phasen zeigen, während in den späteren Experimenten versucht wurde, die Bedingungen soweit zu optimieren, daß einige Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen untersucht werden konnten. Durch die hohen Transportraten im System Kupfer / Gallium konnten Kristalle mit Kantenlängen von mehreren Millimetern erhalten werden. Da sich diese Kristalle durch ihre Größe für die Modifizierung anbieten, wurden alle Löseexperimente mit Kristallen aus intermetallischen Verbindungen aus Kupfer und Gallium durchgeführt.

### 8.1 MODIFIZIERUNG IN WÄßRIGEN LÖSUNGEN

Im Jahre 1982 konnte VON SCHNERING [7] zeigen, daß es in bestimmten Fällen möglich ist, eine Komponente aus einem bestehenden Kristallsystem herauszulösen. VON SCHNERING konnte Lithium aus  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$  durch Verwendung von Benzophenon in Tetrahydrofuran herauslösen. Bei dieser Reaktion wurde allerdings der Schichtaufbau der intermetallischen Verbindung ausgenutzt, der den Lithiumatomen die Möglichkeit gab, den Kristallverbund in einer Ebene zu durchqueren und zu verlassen. Die Lösereaktion erfolgte an der Grenzschicht des Kristalls mit dem Lösemittel. Um eine Komponente aus einem Kristallsystem herauszulösen, muß also eine chemische Reaktion an der Oberfläche eines Kristalls ablaufen, die die Konzentration des einen Partners an der Grenzfläche herabsetzt. Durch diese Konzentrationsänderung kommt es zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten, der einen Gradienten des chemischen Potentials nach sich zieht, wodurch ein Fluß einer Teilchensorte entsteht.

Die Lösereaktion wurden im einfachsten Fall in einem Becherglas mit einem Magnetrührer durchgeführt, wie in Abbildung 8.1-1 skizziert ist.

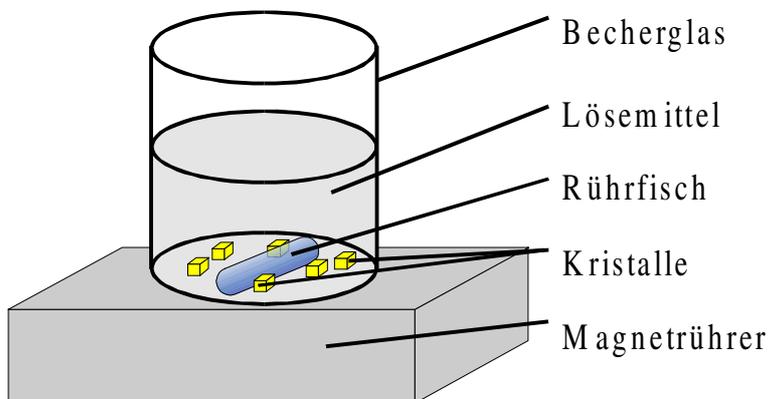


Abbildung 8.1-1: Versuchsaufbau zum Lösen in wässriger Lösung

#### 8.1.1 LÖSEVERSUCHE MIT VERDÜNNTER SALZSÄURE

Bei dem Aufbau in Abbildung 8.1-1 wurden die Kristalle der intermetallischen Verbindungen der Lösung an der Luft ausgesetzt. Durch diesen Aufbau war eine Oxidation mit gelöstem Luftsauerstoff möglich. Im ersten Schritt sollte das Verhalten der festen Lösung von Gallium in Kupfer gegenüber verdünnter Salzsäure untersucht werden. Zu diesen Zweck wurden mehrere Kristalle einer 1 molaren bzw. einer 0.1 molaren Salzsäure ausgesetzt. Um eine möglichst ähnliche Konzentration der Startkristalle zu gewährleisten, wurden für jede

Versuchsreihe Kristalle mit einer möglichst ähnlichen Farbe, Form und Größe verwendet. In regelmäßigen Abständen wurden Kristalle der Lösung entnommen. Die Galliumkonzentration an der Oberfläche der Kristalle wurde durch EDX-Analysen bestimmt. Um einen kleineren Fehler bei der Bestimmung der Konzentration zu erhalten, wurden Kristalle der festen Lösung von Gallium in Kupfer mit Konzentrationen im Bereich von ca. 20 Atom% Gallium verwendet, die durch ihre messingartige Farbe zu erkennen waren. Während der Einwirkzeit der Lösung auf die Kristalle kommt es zu einer Farbänderung nach tiefschwarz. Auch werden einzelne feine pulverförmige Kristallite durch den Magnetrührer abgeschlagen und in der Lösung verteilt. Zusammen mit dem spröden Verhalten der Kristalle nach der Behandlung deuten diese Beobachtungen auf eine Oxidation des Kupfers durch Sauerstoff in der Lösung hin. Es wurden jeweils zwei Versuchsreihen mit Kristallen aus verschiedenen Transportexperimenten durchgeführt. Dann wurden täglich jeweils zwei Kristalle entnommen und die Konzentration an der Oberfläche wurde an drei verschiedenen Stellen durch eine EDX-Analyse bestimmt. Die Ergebnisse in den Tabellen 8.1-1 bis 8.1-4 zeigen also jeweils einen mittleren Wert aus 12 EDX-Analysen.

Tabelle 8.1-1: Galliumkonzentration nach mehrtägiger Behandlung mit Salzsäure

<i>t / d</i>	$X_{Ga} \cdot 100$ (1m HCl)	$X_{Ga} \cdot 100$ (0.1m HCl)
1	22.1	16.0
2	17.6	18.2
3	22.8	9.7
4	19.3	18.1

In der Tabelle 8.1-1 sind die Dauer des Versuchs und die erhaltene Galliumkonzentration bei verschiedenen Konzentrationen des Lösemittels aufgetragen. Die Abbildung 8.1-2 zeigt eine grafische Auftragung der Ergebnisse der HCl-Löseversuche.

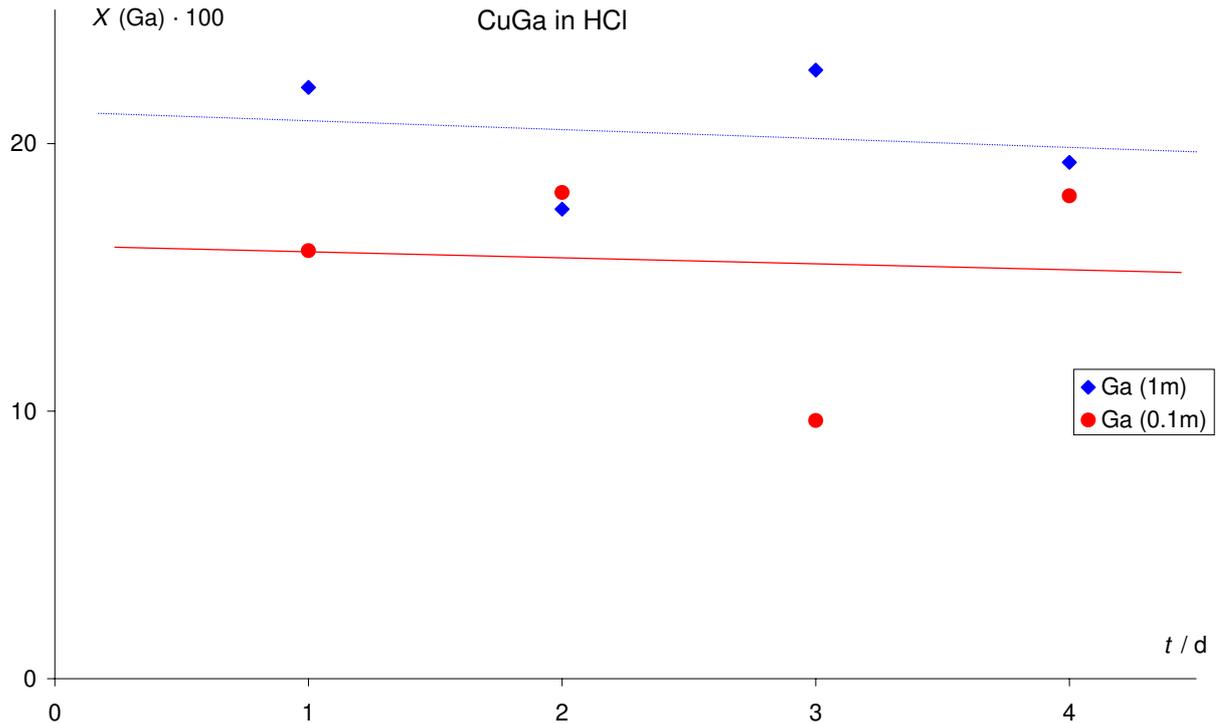


Abbildung 8.1-2: Galliumkonzentration nach mehrtägiger Behandlung von Kupfer/ Gallium - Kristallen mit Salzsäure

Aus Abbildung 8.1-2 läßt sich kein eindeutiger Trend für verschiedene Lösegeschwindigkeiten der Elemente und eine damit verbundene Steigerung der Konzentration einer der Komponenten erkennen. Die eingezeichneten Trendgeraden sind über eine lineare Regression ermittelt worden, sollen aber keinen physikalischen Sachverhalt aufzeigen, sondern nur eine Richtung der Konzentrationsänderungen. Auch aus diesen Trendlinien läßt sich keine systematische Änderung der Konzentrationen erkennen, vielmehr deutet eine starke Schwarzfärbung der Kristalle während der Versuche auf eine Oxidation des Kupfers hin. Verblieben die Kristalle mit Kantenlänge von ca. 1 mm länger als 2 Wochen bei Raumtemperatur in der Lösung, waren keine metallischen Kristalle mehr vorhanden. Zusammen mit der großen Schwankung der Galliumkonzentration deuten diese Beobachtungen darauf hin, daß kupferreiche intermetallische Verbindungen mit Gallium durch sauerstoffhaltige verdünnte Salzsäure komplett aufgelöst werden können.

### 8.1.2 LÖSEVERSUCHE MIT WASSERSTOFFPEROXIDLÖSUNGEN

Da das Kupfer in der Legierung mit Gallium durch sauerstoffhaltige Salzsäure offenbar oxidiert wurde, sollte im nächsten Schritt das Verhalten gegenüber starken Oxidationsmitteln ermittelt werden. Durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid sollte dieses Verhalten

untersucht werden. Der Versuchsaufbau wurde nur durch die Verwendung von Wasserstoffperoxidlösungen verschiedener Konzentrationen variiert, ansonsten wurden die Parameter vom Versuchsaufbau der Salzsäureexperimente (Abbildung 8.1-1) übernommen. Auch bei den Versuchen mit Wasserstoffperoxid lösten sich die verwendeten Kristalle innerhalb von ca. 2 Wochen komplett auf. Wieder wurden die eingesetzten Kristalle nach bestimmten Zeiträumen aus der Lösung genommen und deren Konzentration an der Oberfläche mit Hilfe von EDX-Analysen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.1-2 zusammengestellt.

Tabelle 8.1-2: Galliumkonzentrationen nach mehrtägiger Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung

$t / d$	$X_{Ga} \cdot 100$ 30% $H_2O_2$	$X_{Ga} \cdot 100$ 3% $H_2O_2$
1	10.3	11.95
2	30.2	17.7
3	39.15	24.6
4	30.75	27.65

Durch eine grafische Auftragung der Ergebnisse, die in Abbildung 8.1-3 wiedergegeben ist, kann man sich einen Eindruck über das Löseverhalten verschaffen.

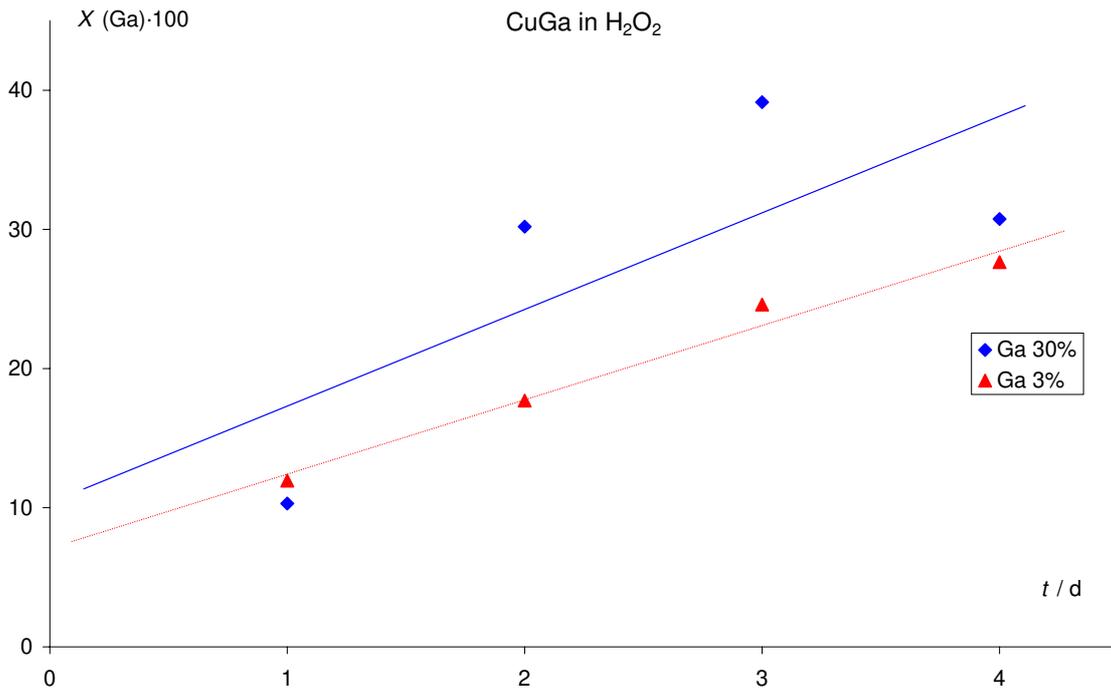


Abbildung 8.1-3: Galliumkonzentration nach Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Wasserstoffperoxidlösung verschiedener Konzentrationen

Es kann der Eindruck erhalten werden, daß die Galliumkonzentration durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid erhöht werden kann. Diese These ist allerdings nicht weiter untersucht worden, da das Ziel, die unedle Komponente zu entfernen, auf diese Weise offensichtlich nicht erreicht werden konnte.

### 8.1.3 LÖSEVERSUCHE MIT NATRIUMHYDROXIDLÖSUNGEN

Da auch die Redoxunterschiede von Kupfer und Gallium nicht im gewünschten Rahmen ausgenutzt werden konnten, wurde der Versuch unternommen, über den amphoteren Charakter des Galliums, der in etwa dem des Aluminiums entspricht [62], zum Ziel zu gelangen. Für diesen Zweck wurde wieder der Aufbau in Abbildung 8.1-1 verwendet, wobei als Lösemittel in diesem Fall Natriumhydroxidlösungen verschiedener Konzentrationen Verwendung fanden. In der Tabelle 8.1-3 erkennt man eine geringere Galliumkonzentration an der Oberfläche nach einer mehrtägigen Behandlung der Kristalle mit Natronlauge verschiedener Konzentrationen.

Tabelle 8.1-3: Galliumkonzentrationen nach mehrtägiger Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Natronlauge verschiedener Konzentration

$t / d$	$X_{Ga} \cdot 100$ <i>1m</i>	$X_{Ga} \cdot 100$ <i>0.1m</i>
1	21.1	18.2
2	5.5	11.45
3	7.35	15.95
4	4.5	15.1
5	0.6	14.8

In der grafischen Auftragung kann eindeutig ein Trend erkannt werden.

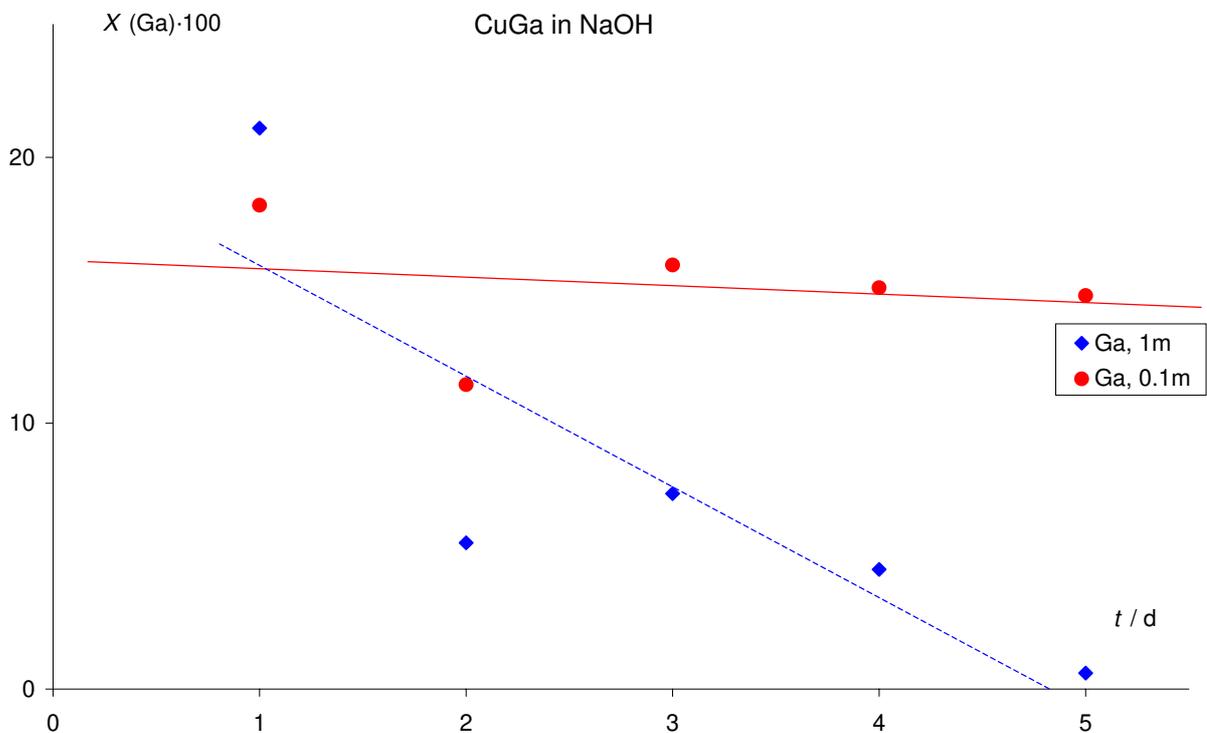


Abbildung 8.1-4: Galliumkonzentration nach mehrtägiger Behandlung von Kupfer / Gallium - Kristallen mit Natriumhydroxidlösung

Durch die Auftragung der Galliumkonzentrationen in Abbildung 8.1-4 erkennt man einen deutlichen Einfluß der Natronlauge auf die Zusammensetzung der Kristalle. Die Berechnungen der Trendlinien lassen aufgrund der hohen Streuung zwar keine analytische Interpretation zu, zeigen aber doch eine erhöhte Reaktion des Galliumanteils mit der Natronlauge. Die große Standardabweichung der Werte kommt dadurch zustande, daß

## 8 Experimente zur Modifizierung der intermetallischen Verbindungen

Kristalle verwendet wurden, die versuchsbedingt unterschiedliche Konzentrationen an Gallium enthielten. Trotz dieser Abweichungen konnte vermutet werden, daß es möglich sein sollte, durch Reaktion der intermetallischen Verbindung aus Kupfer und Gallium mit wäßriger Natriumhydroxidlösung die Konzentration des Galliums herabzusetzen. Um diese Aussage zu überprüfen, wurde der Versuch wiederholt, wobei die Zeitintervalle der Kristallentnahme auf jeweils 1 Stunde verkürzt wurden. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind in Tabelle 8.1-4 zusammengefaßt.

Tabelle 8.1-4: Galliumkonzentrationen nach mehrstündiger Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Natronlauge verschiedenen Konzentration

<i>t / h</i>	<i>Ga, 1m</i> <i>NaOH</i>	<i>Ga, 0.1m</i> <i>NaOH</i>
1	15.9	14.2
2	12.6	9.0
3	10.5	11.1
4	12.4	11.4
5	10.2	9.3
24	4.8	8.7

Durch eine grafische Auftragung, die in Abbildung 8.1-5 dargestellt ist, kann ein Einfluß auf die Konzentrationen gezeigt werden.

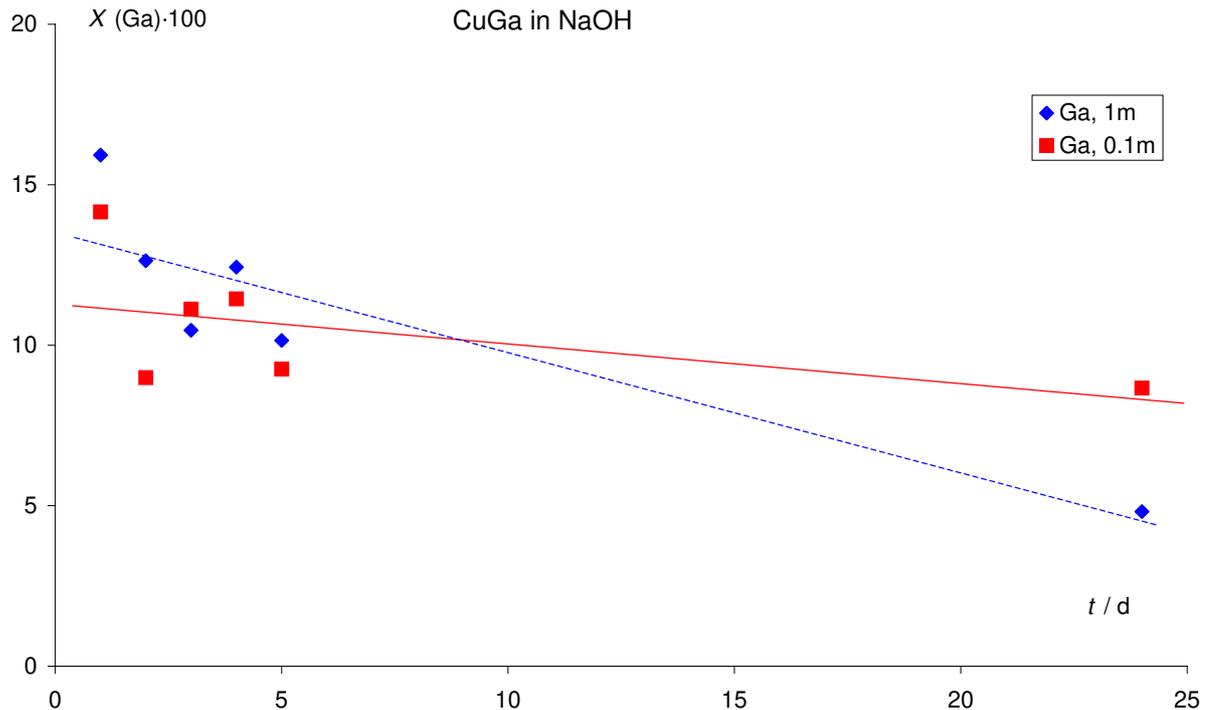
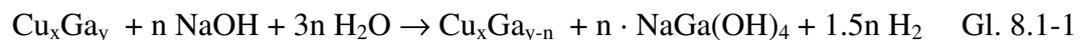


Abbildung 8.1-5: Galliumkonzentration nach mehrstündiger Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Natriumhydroxidlösung verschiedener Konzentrationen

Aus diesen Auftragungen kann eine deutliche Verringerung der Galliumkonzentration an der Oberfläche der Kristalle erkannt werden. Aufgrund dieser Orientierungsexperimente lag der Schluß nahe, daß die Galliumkonzentration in einem Kupfer - Galliumkristall durch die Reaktion mit wäßriger Natronlauge, wie sie in Gleichung 8.1-1 [62] wiedergegeben ist, an der Oberfläche des Kristalls erniedrigt werden kann.



Leider lassen sich Konzentrationsänderungen durch einfache EDX-Analysen nur an der Oberfläche der Kristalle bis in eine Tiefe von wenigen Mikrometern bestimmen. Aus diesem Grund wurde eine ICP-OES-Analyse mit einem behandelten Kristall durchgeführt. Um eine stärkere Änderung der Galliumkonzentration zu erhalten, wurde der Kristall über 4 Wochen bei 95 °C mit 1 molarer Natronlauge behandelt. Außerdem wurde der Versuch in einer evakuierten und dann zugeschmolzenen Glasampulle durchgeführt, um eine Oxidation durch Luftsaurestoff auszuschließen. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 8.1-5 zusammengestellt.

Tabelle 8.1-5: Konzentrationen durch ICP-OES-Analysen eines über 4 Wochen bei 95 °C mit 1m NaOH behandelten Kristalls im Vergleich mit dem nicht behandelten Kristall

		<i>unbehandelte Hälfte:</i>		<i>behandelte Hälfte:</i>	
		Cu	Ga	Cu	Ga
Konzentration	mg/ml	124.7	35.6	36.6	9.6
Stoffmenge	mg	6.235	1.78	1.83	0.48
Masse	mmol	0.0981	0.0255	0.0288	0.0069
Zusammensetzung	Atom%	79.35	<b>20.65</b>	80.71	<b>19.29</b>
Änderung der Zusammensetzung	rel %				<b>6.56</b>

Um einen Vergleich mit der unbehandelten Probe zu erhalten, wurde ein nadelartiger Kristall mit einer Länge von ca. 10 mm geteilt. Während die Konzentrationen in der einen Hälfte unbehandelt durch eine ICP-OES-Messung bestimmt worden sind, wurde die zweite Hälfte mit der Natronlauge behandelt und erst anschließend mittels ICP-OES-Messung untersucht. Durch die unsymmetrische Zerteilung des Kristalls ergibt sich eine deutlich unterschiedliche Gesamtmasse der untersuchten Kristallteile. Erst nach einer Umrechnung auf die Konzentrationen ergibt sich eine deutliche Konzentrationsabnahme des Galliums.

Um einen Eindruck von der Größenordnung des Bereichs zu erhalten, in dem sich die Konzentrationsänderung auswirkt, zeigt sich eine vereinfachte Betrachtung als vorteilhaft. In einem ersten Schritt soll der gesamte Galliumgehalt an der Oberfläche herausgelöst werden. Erst danach wird das Gallium der nächsten Schicht herausgelöst, so daß sich ein Konzentrationsprofil ausbildet, wie es in Abbildung 8.1-6 wiedergegeben ist.

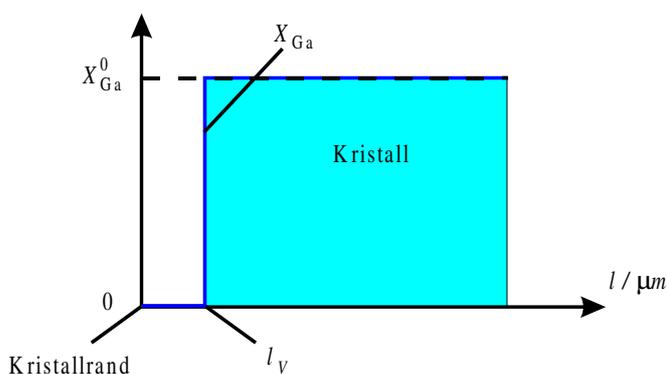


Abbildung 8.1-6: Skizze zur Auswertung der ICP-OES-Messungen

In der Abbildung 8.1-6 gibt  $X_{\text{Ga}}^0$  die Ausgangskonzentration an Gallium,  $X_{\text{Ga}}$  die Galliumkonzentration an einem Ort  $l$  und  $l_V$  die Ausdehnung der „Verarmungszone“ an. Diese Verarmungszone enthält praktisch kein Gallium mehr und gibt einen Eindruck von der Größenordnung des Diffusionsweges, den die Galliumatome zurückgelegt haben müssen, um den Kristall verlassen zu können. Die so bestimmte „Verarmungszone“ stellt keinen physikalischen Sachverhalt dar, sie läßt aber einen einfachen Vergleich der Bewegung der Leerstellen bei verschiedenen Versuchsparmeter zu. Betrachtet man die Nadel als 10 mm langen Zylinder mit runder Grundfläche, ergibt sich eine Rechnung, die in Tabelle 8.1-6 wiedergegeben ist.

Tabelle 8.1-6: Auswertung zur „Verarmungszone“ nach 4 wöchiger Behandlung mit 1 molarer NaOH bei 95 °C

Masse der Nadel	2.31 mg
Dichte (Cu) [62]	8.95 g /cm <sup>3</sup>
Radius	0.091 mm
$l_V$ (= 6.56% des Radius)	6 µm

In Tabelle 8.1-6 ist die Berechnung der „Verarmungszone“ für eine Behandlung mit wäßriger Natriumhydroxidlösung wiedergegeben. Die „Verarmungszone“ liegt mit 6 µm am Rand des Auflösungsvermögens des verwendeten Rasterelektronenmikroskops. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Ausdehnung der „Verarmungszone“ zu erhöhen. Um ein Profil der Konzentration zu erhalten, muß zudem die Auflösung der Analysemethode verbessert werden.

### 8.2 MODIFIZIERUNG MIT FLÜSSIGEM NATRIUMHYDROXID

Da die Änderung der Konzentration in ersten Näherung nur durch die Diffusion von Galliumatomen zu beschreiben ist, soll diese Diffusion beschleunigt werden. In Kapitel 4 (Diffusion in Festkörpern) wurde der Diffusionskoeffizient über die Sprungfrequenz  $\omega$  mit der Temperatur verknüpft (Gl. 4.3-7). Demnach bietet eine Temperaturerhöhung eine Möglichkeit, die Diffusionsrate zu erhöhen. Bei einer Temperaturerhöhung auf mehr als 200 °C erreicht der Dampfdruck des Wassers in der geschlossenen Ampulle allerdings einen Wert von  $1.5 \cdot 10^6$  Pa [63], der die Glasampullen gesprengt hat. Deshalb wurden die Kristalle

bei Raumtemperatur zusammen mit ca. 250 mg festem Natriumhydroxid in Glasampullen gefüllt, die bei ca. 0.1 Pa zugeschmolzen wurden. Anschließend wurden die Ampullen senkrecht in einem Ofen mit Kanthalheizwicklung auf 350 °C erhitzt, wobei sich das Natriumhydroxid bei 323 °C [17] verflüssigte. Durch geringe Mengen von Wasser, die an der Glaswand und an der Oberfläche des Natriumhydroxids haften, konnte das Gallium gemäß Gl. 8.1-1 aus dem Kristall herausgelöst werden. Um einen Vergleich der „Verarmungszonen“ der verschiedenen Temperaturen zu erhalten, wurde wiederum ein nadelartiger Kristall geteilt, damit eine Hälfte mit dem Natriumhydroxid reagieren konnte, während die Ausgangskonzentration an Gallium durch eine Analyse der unbehandelten Hälfte bestimmt werden konnte. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte wieder über ICP-OES-Messungen, deren Ergebnisse in Tabelle 8.2-1 zusammengefaßt sind. Auch hier wurden die Kristalle jeweils in 50 ml hochreiner konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Aus den Konzentrationen der beteiligten Metalle in den untersuchten Hälften ergab sich eine Änderung, die durch die Einwirkung des Natriumhydroxids verursacht worden ist.

Tabelle 8.2-1: ICP-OES-Analyse nach 1 Woche Behandlung mit NaOH bei 350 °C

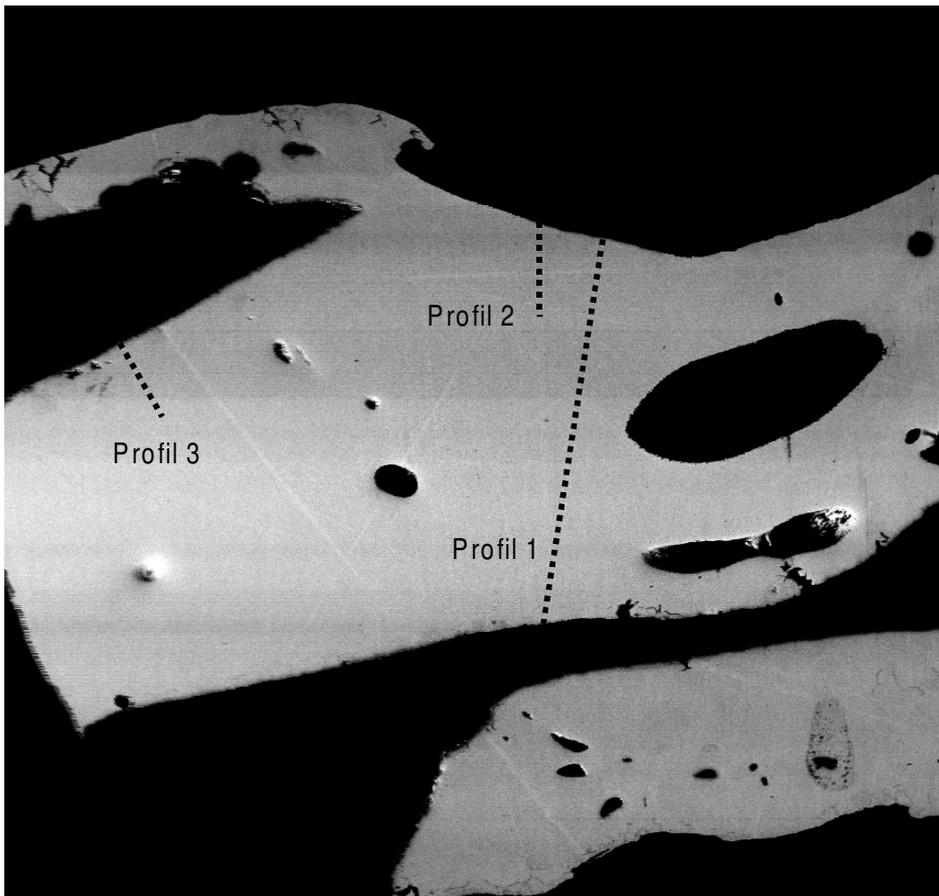
		unbehandelte Hälfte:		behandelte Hälfte:	
		Cu	Ga	Cu	Ga
Konzentration	mg/ml	74.2	7.74	35.8	3.2
Stoffmenge	mmol	3.71	0.387	1.79	0.16
Masse	mg	0.0584	0.0056	0.0282	0.0023
Zusammensetzung	Atom%	91.32	<b>8.68</b>	92.47	<b>7.53</b>
Änderung der	rel %				<b>13.2</b>
Zusammensetzung					

Obwohl die Reaktionszeit auf eine Woche verkürzt worden ist, erkennt man einen deutlichen Anstieg der Konzentrationsänderung, der durch einen höheren Diffusionskoeffizienten zu erklären ist. Da die Form der Probe wieder als 10 mm lange Nadel mit runder Grundfläche angenommen werden konnte, ergab sich eine „Verarmungszone“, wie sie in Tabelle 8.2-2 berechnet worden ist.

Tabelle 8.2-2: Auswertung zur „Verarmungszone“ nach einwöchiger Behandlung mit flüssigem Natriumhydroxid bei 350 °C

Masse der Nadel	1.95 mg
Dichte (Cu) [62]	8.95 g / cm <sup>3</sup>
Radius	0.085 mm
$l_V$ (= 13.2 % des Radius)	11 µm

Die Tiefe der „Verarmungszone“ hat sich demnach praktisch verdoppelt, obwohl die Reaktionszeit auf ein Viertel reduziert worden ist. Diese Vergrößerung läßt sich mit der höheren Reaktionstemperatur und dem damit gestiegenen Diffusionskoeffizienten der Galliumatome erklären. Die Beschreibung mit Hilfe der „Verarmungszone“ beruht jedoch nur auf sehr verallgemeinerten Aussagen, insbesondere der Konzentrationsverlauf wird in der Realität nicht vorkommen. Um diesen Konzentrationsverlauf zu beschreiben und die Aussage der Konzentrationsänderung zu stützen, wurden an Kristallen, die ebenfalls bei 350 °C in flüssigem Natriumhydroxid behandelt worden sind, WDX-Untersuchungen mit Hilfe der Mikrosonde durchgeführt. Durch die Kombination der Mikrosonde mit dem WDX-System ergab sich die Möglichkeit, bei einer örtlichen Auflösung von ca. 5 µm Konzentrationen mit einem Fehler von weniger als 1 Atom% zu bestimmen. Um aber einen örtlichen Verlauf der Konzentrationsänderung zu erhalten, mußten die Kristalle geteilt werden. Anschließend wurde die Schnittkante angeschliffen und solange poliert, bis die Unebenheiten unter 1 µm lagen. In Abbildung 8.2-1 ist eine Aufnahme des angeschliffenen Kristalls zu erkennen.



Z14 CuGa

300 μm

Abbildung 8.2-1: Schnittbild zur Bestimmung der Konzentrationsprofile

Man erkennt den hellen Kristall in der dunklen Technovit-Masse, die zum Fixieren des Kristalls benutzt wurde. Außerdem sind einige Löcher zu erkennen, die schon im nicht behandelten Kristall vorgelegen haben müssen. Nach dem Schleifen konnte ein Konzentrationsprofil durch WDX-Messungen in äquidistanten Abständen erhalten werden, deren Ergebnis grafisch in Abbildung 8.2-2 aufgetragen sind. Die numerischen Daten sind außerdem im Anhang aufgeführt.

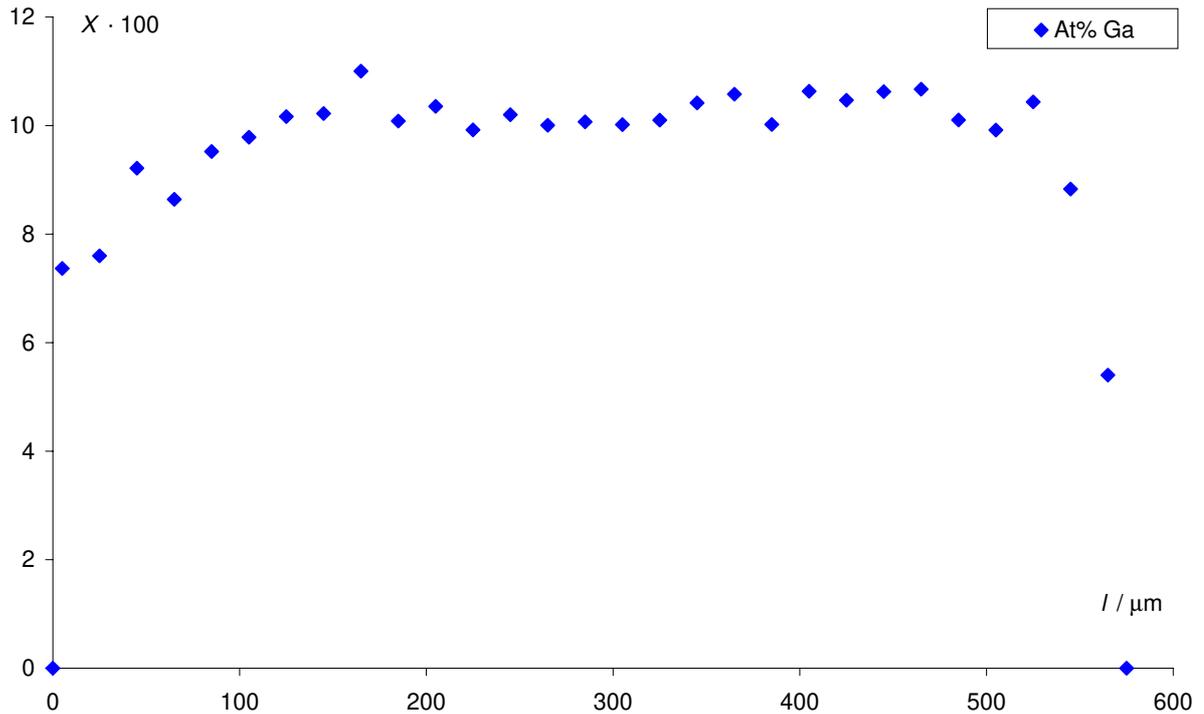


Abbildung 8.2-2: Örtliche Änderung der Galliumkonzentration (Profil 1 in Abbildung 8.2-1) nach einwöchiger Behandlung mit flüssigem Natriumhydroxid bei 350 °C

Man erkennt deutlich die Abnahme der Galliumkonzentration in den Randbereichen des Kristalls. Die Abbildung 8.2-2 zeigt die Galliumkonzentration entlang des Profils 1 in Abbildung 8.2-1. Das Profil 1 ist vom oberen Rand bei  $l = 0$  bis zum unteren Rand bei  $l = 575 \mu\text{m}$  gemessen worden. Um diese Änderungen exakter bestimmen zu können, werden die Profile 2 und 3 mit Abständen von ca.  $5 \mu\text{m}$  aufgenommen, deren Ergebnisse in Abbildung 8.2-3 wiedergegeben sind.

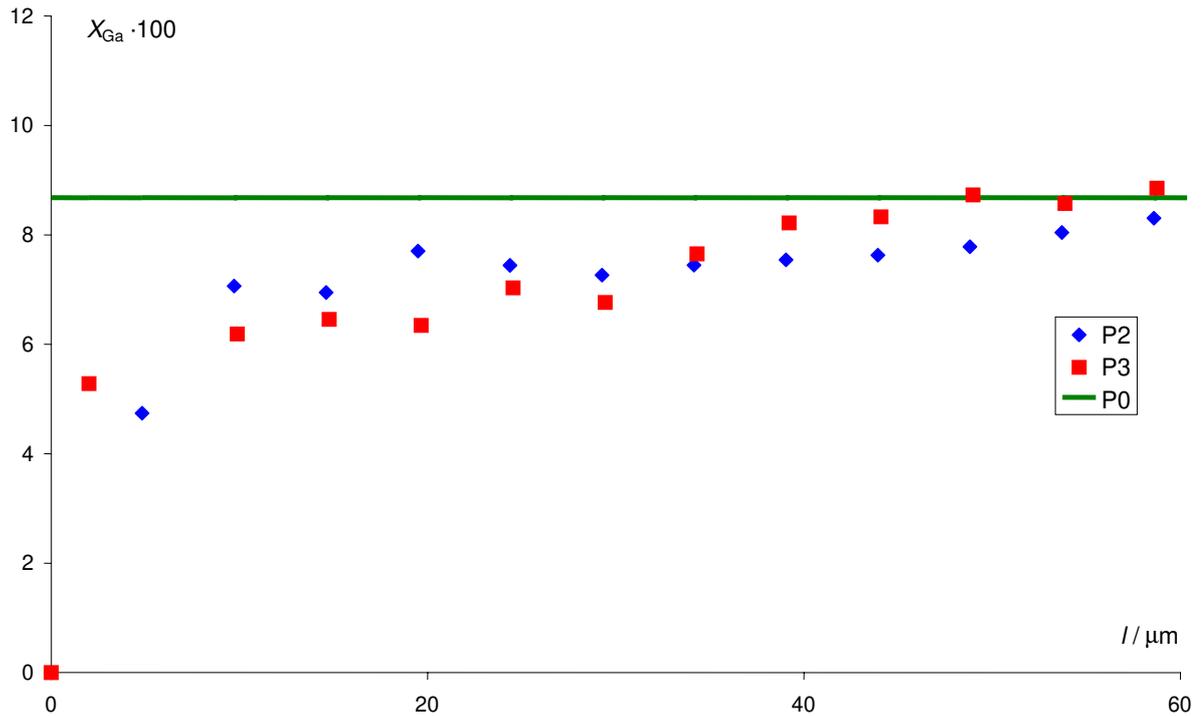


Abbildung 8.2-3: örtliche Änderung der Galliumkonzentration (Profil 2 und 3 in Abbildung 8.2-1) nach einwöchiger Behandlung mit flüssigem Natriumhydroxid

P2 gibt die Galliumkonzentration entlang der Linie Profil 2 und P3 die Galliumkonzentration entlang der Linie Profil 3 in der Abbildung 8.2-1 wieder. Außerdem zeigt P0 die Galliumkonzentration im Kristall vor der Behandlung, die durch eine ICP-OES-Analyse bestimmt worden ist. Wie in Kapitel 4 (Diffusion in Festkörpern) gezeigt werden konnte, sollte sich die Galliumkonzentration durch die Gleichung 4.2-5 beschreiben lassen, die hier noch einmal gezeigt wird.

$$c_{Ga} = c_a \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Gl. 4.2-5}$$

Da sich die Errorfunktion mit kommerziellen Computerprogrammen nicht direkt anpassen läßt, wurde sie durch eine Reihenentwicklung beschrieben. Die Reihenentwicklung wurde mit Hilfe des Mathematikprogramms „MAPLE V RELEASE 5.1“ durchgeführt [64]. Für kleine Werte von x entspricht die Errorfunktion dem Polynom in Gleichung 8.2-1

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2x}{\sqrt{\pi}} - \frac{2x^3}{3 \cdot \sqrt{\pi}} + \frac{x^5}{5 \cdot \sqrt{\pi}} - \frac{x^7}{21 \cdot \sqrt{\pi}} \quad \text{Gl. 8.2-1}$$

Für große Werte gibt die Gleichung 8.2-2 eine gute Näherung für die Errorfunktion.

$$erf(x) = 1 + \frac{-\frac{1}{x \cdot \sqrt{\pi}} + \frac{1}{2x^3 \cdot \sqrt{\pi}} - \frac{3}{4x^5 \cdot \sqrt{\pi}} + \frac{15}{8x^7 \cdot \sqrt{\pi}}}{e^{(x^2)}} \quad \text{Gl. 8.2-2}$$

In Abbildung 8.2-4 sind die drei Funktionen grafisch dargestellt. Hier gibt „poly(0)“ den Verlauf der Gleichung 8.2-1 und „poly(∞)“ den Verlauf der Gleichung 8.2-2 wieder, während „erf“ den Verlauf der Errorfunktion zeigt.

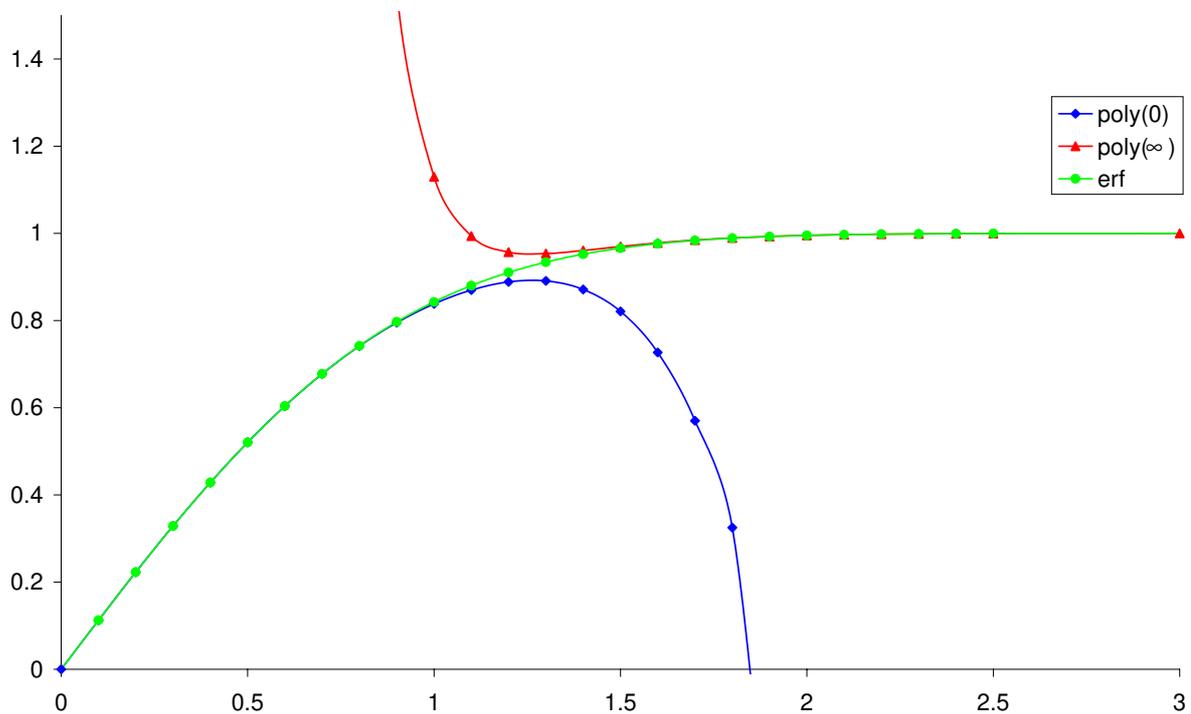


Abbildung 8.2-4: Näherung der Errorfunktion durch polynome Funktionen

Durch eine Auftragung der Abweichung der einzelnen Polynome von der Errorfunktion, die in Abbildung 8.2-5 wiedergegeben ist, läßt sich ein Wert ermitteln, an dem das Polynom zur Beschreibung der Errorfunktion gewechselt werden sollte.

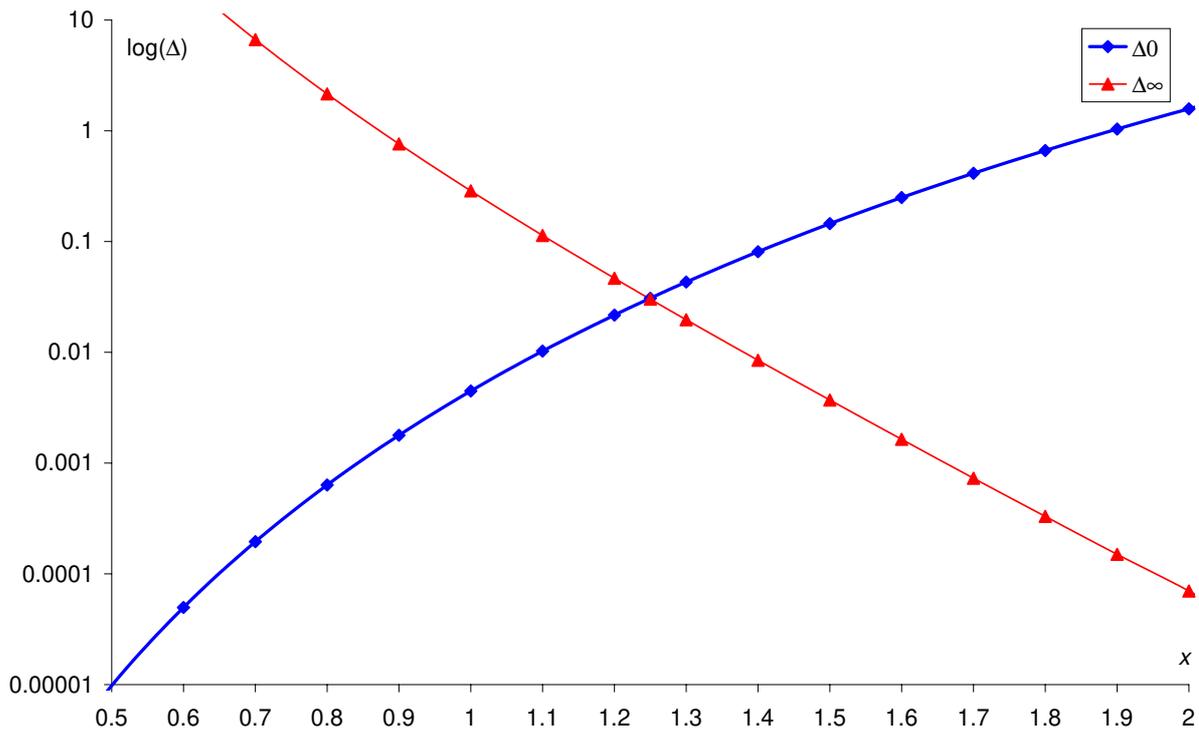


Abbildung 8.2-5: Differenzen zwischen der Errorfunktion und den Werten der Polynome

In der Abbildung 8.2-5 gibt  $\Delta_0$  die Abweichung der Gleichung 8.2-1 vom Wert der Errorfunktion wieder, während  $\Delta_\infty$  die Abweichung der Gleichung 8.2-2 zeigt. Für x-Werte bis 1.25, was etwa 92.3 % des Grenzwertes entspricht, gibt die Gleichung 8.2-1 eine bessere Näherung, während die Gleichung 8.2-2 für größere Werte eine geringere Abweichung zeigt. Mit Hilfe dieser Polynome lassen sich über das Prinzip des kleinsten Fehlerquadrates die Parameter  $c_a$  und  $2\sqrt{Dt}$  in der Gleichung 4.2-5 bestimmen. Durch eine solche Berechnung ergeben sich aus den Meßwerten des Profils 2 die Parameter, die in Tabelle 8.2-3 zusammengefaßt sind.

Tabelle 8.2-3: Anpassungs-Parameter für Versuch Profil 2

$c_a =$	8.1	Atom% Ga
$2\sqrt{Dt} =$	8.9	$\mu\text{m}$
$2\sqrt{Dt} =$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	m

Ein Vergleich der berechneten Werte mit den Meßwerten ist in Abbildung 8.2-6 wiedergeben, wobei die gefüllten Quadrate die gemessenen Konzentrationen zeigen und die durchgezogene Linie den Verlauf der Funktion mit den abgegebenen Parametern aus Tabelle 8.2-3 zeigt.

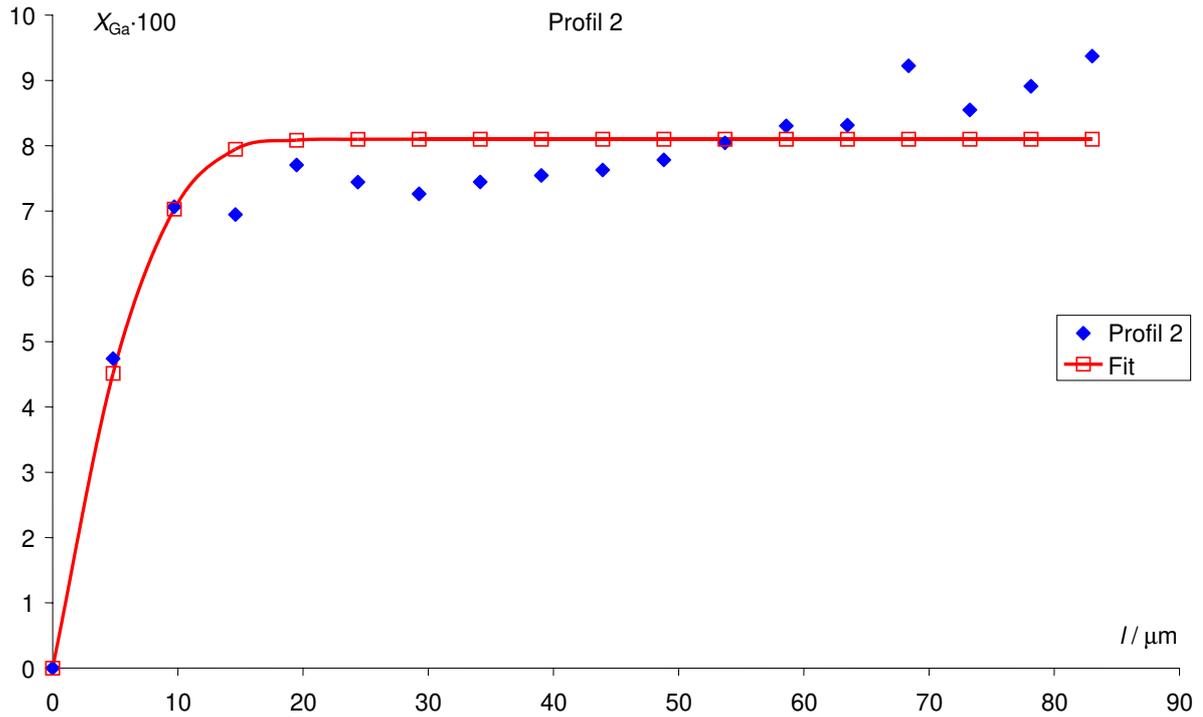


Abbildung 8.2-6: Grafische Auftragung der Anpassung vom Profil 2

Aus der Berechnung der Parameter ergibt sich ein Grenzwert für die Galliumkonzentration von  $c_a = 8.1$  Atom% Gallium, was dem durch ICP-OES-Messung erhaltenen Wert von 8.68 Atom% Gallium recht Nahe kommt. Aus der Berechnung kann ein Wert für  $2\sqrt{Dt}$  von  $8.9 \cdot 10^{-6}$  m erhalten werden. Aus der bekannten Reaktionszeit von einer Woche ergibt sich für die Versuchstemperatur ein Diffusionskoeffizient von ca.  $5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Um einen Durchschnittswert für den Diffusionskoeffizienten zu erhalten, wurden die Parameter aus verschiedenen Experimenten ermittelt und in Tabelle 8.2-4 zusammengefaßt.

Tabelle 8.2-4: Diffusionskoeffizienten aus verschiedenen Experimenten

	$t/d$	$T/^\circ C$	$c_a /$ <i>Atom%(Ga)</i>	$2(Dt)^{1/2}/m$	$D/m^2 \cdot s^{-1}$
Z14/1	7	350	9.9	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-15}$
Z14/2	7	350	8.1	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-16}$
Z14/3	7	350	8.2	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-17}$
Z17/1a	14	350	22.0	$9.0 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-14}$
Z17/1b	14	350	24.0	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-14}$
z18/1a	14	350	22.0	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-16}$
Z18/1b	14	350	22.0	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-17}$
Z22/2a	13	500	19.0	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-16}$
Z22/2b	13	500	19.0	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-16}$
Z22/2c	13	500	20.0	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-16}$
Z22/4a	13	500	8.0	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-17}$

Es resultiert ein durchschnittlicher Diffusionskoeffizient von  $7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dieser Wert liegt zwar um eine Größenordnung unter dem zu erwartenden Diffusionskoeffizienten für Feststoffe, berücksichtigt man allerdings die hohe Aktivierungsenergie zur Überwindung des Platzwechsels in der kubisch-dichtesten Packung, läßt sich dieser Wert durchaus erklären. Die Schwankungen der Anfangskonzentration  $c_a$  ergeben sich daraus, daß die verschiedenen Versuche mit Kristallen aus verschiedenen Transportexperimenten durchgeführt worden sind. Die Konzentrationen liegen aber fast alle im Existenzbereich der festen Lösung von Gallium in Kupfer.

*8.3 MORPHOLOGISCHE BETRACHTUNGEN ZUR MODIFIZIERUNG DER INTERMETALLISCHEN PHASEN*

Bei der Betrachtung der Schnittfläche einiger Kristalle zeigen sich einige Bereiche, in denen der Kristall nicht mehr kompakt vorliegt. In Abbildung 8.3-1 ist ein solcher Kristall abgebildet.

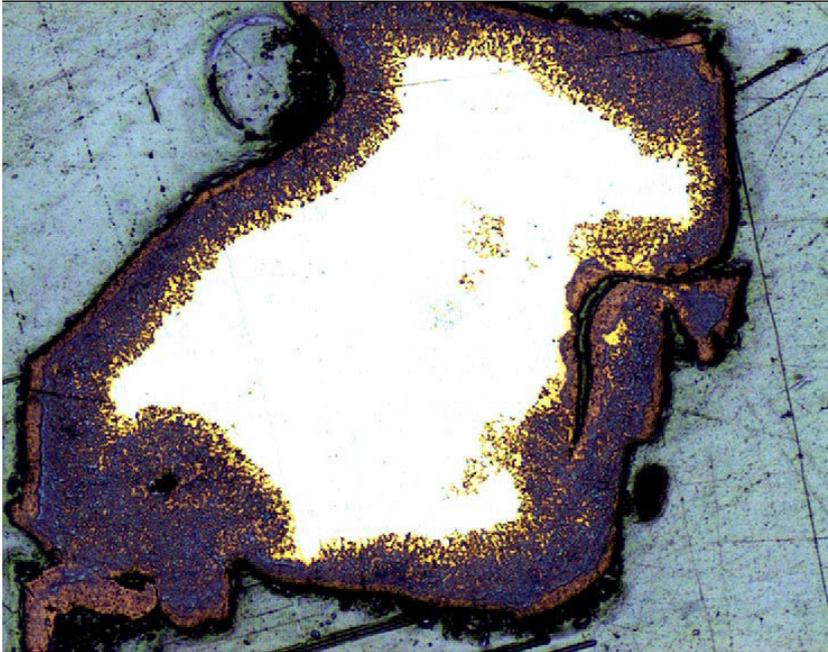


Abbildung 8.3-1: Querschnitt eines modifizierten Kristalls

Man erkennt die gelbliche Färbung in der Mitte des Kristalls, der auch die ursprüngliche Farbe der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium wiedergibt. Zum Rand des Kristalls hin erkennt man deutlich dunklere Bereiche, die durch Lichtreflexionen bläulich erscheinen, bis die Farbe am äußersten Rand ins Kupferfarbene übergeht, die den modifizierten Kristall an der Oberfläche charakterisiert. Die Aufnahme in Abbildung 8.3-1 wurde durch eine Digitalkamera mit Hilfe eines Mikroskops der Firma Olympus bei einer 50fachen Vergrößerung erstellt. In Abbildung 8.3-2 ist eine Ausschnittsvergrößerung bei 100facher Vergrößerung abgebildet.

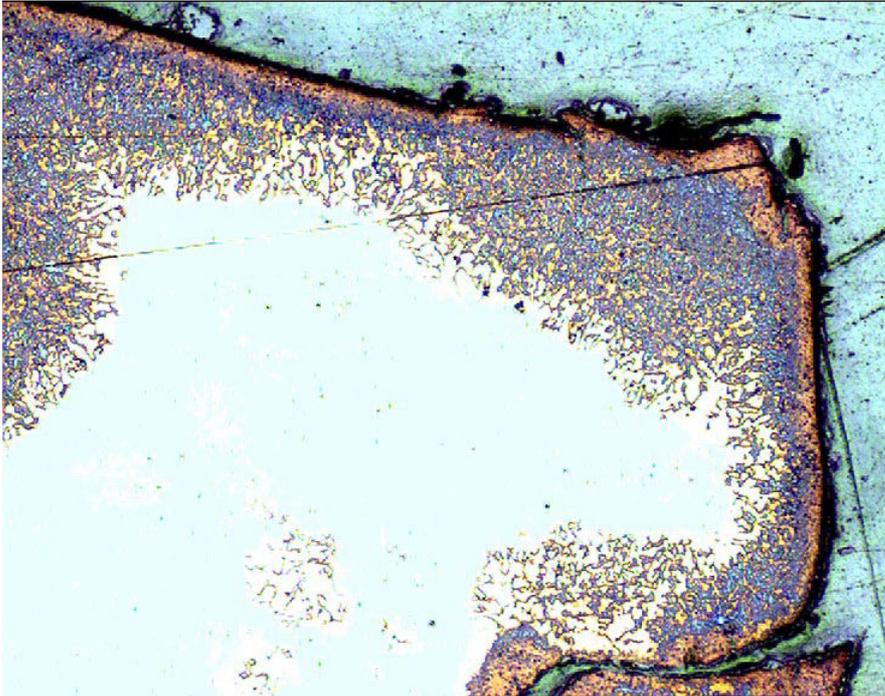


Abbildung 8.3-2: Ausschnittsvergrößerung des Querschnitts eines modifizierten Kristalls

Die Kanäle, die in den Kristall hineinreichen und die Kupferfarbe am Rand des Kristalls sind deutlich zu erkennen. Die bläuliche Farbe kommt durch Farbfehler der Digitalkamera zustande. Um die gebildeten Kanäle deutlicher zu erkennen, wurde eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Randbereiches aufgenommen, die in Abbildung 8.3-3 wiedergegeben ist.

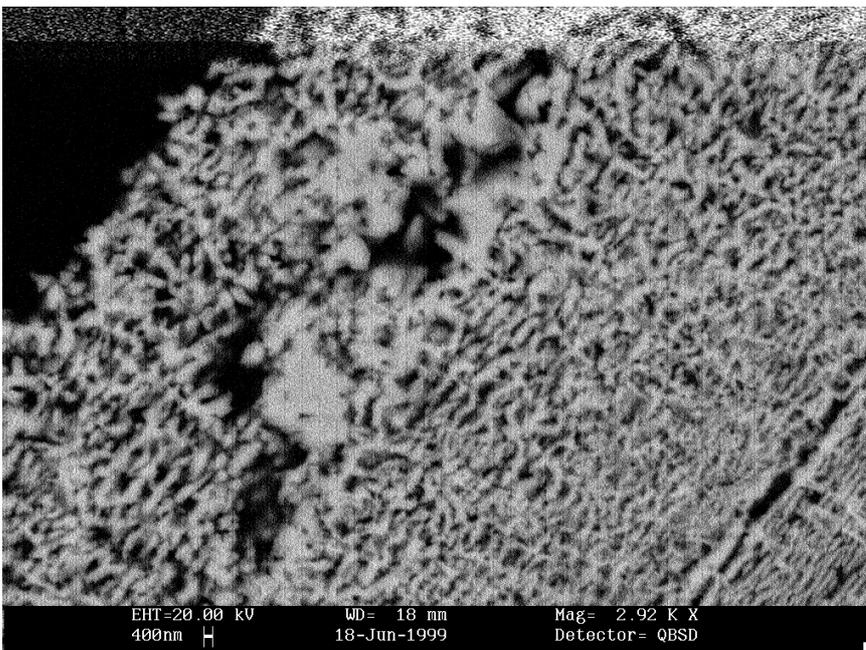


Abbildung 8.3-3: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Randbereiches eines modifizierten Kristalls

In der Abbildung 8.3-3 sind die Kanäle deutlich zu erkennen. Durch WDX-Untersuchungen mit der Mikrosonde kann in diesen Bereichen für verschiedene Experimente ein charakteristischer Verlauf der Galliumkonzentration erkannt werden, der in Abbildung 8.3-4 aufgetragen ist.

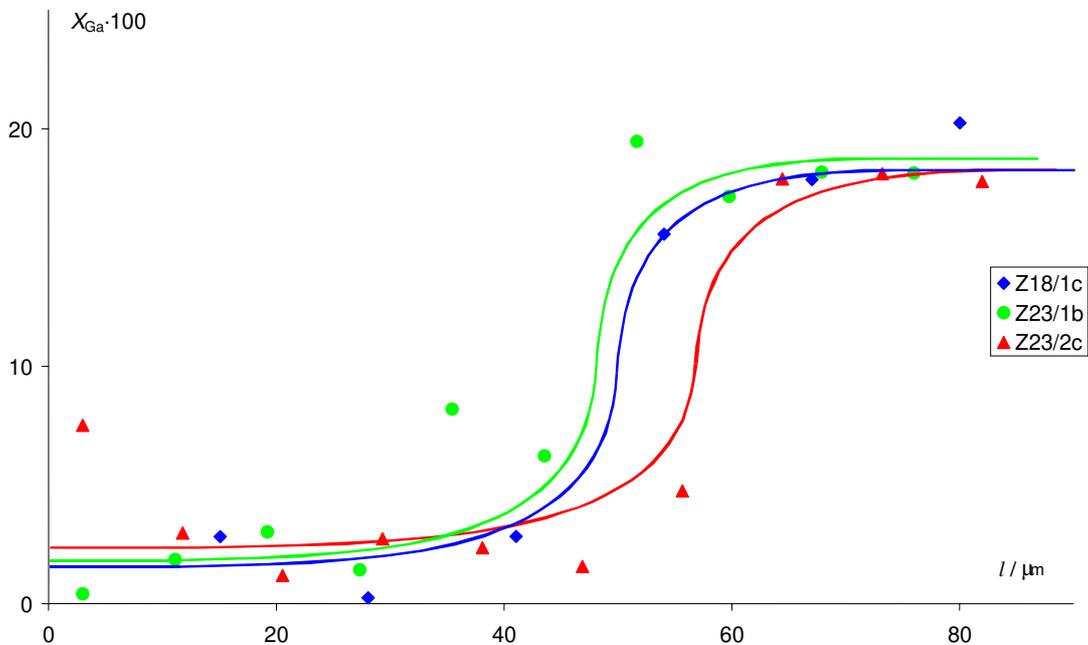


Abbildung 8.3-4: Konzentrationsprofile in Bereichen mit Rißbildung

Die geringe Galliumkonzentration im Randbereich steigt zwischen 40 und 60 µm vom Rand in einem sehr geringen Intervall auf die Ausgangskonzentration von ca. 20 Atom% Gallium an. Eine Erklärung dieser Beobachtung ergibt sich aus der Entstehung der beobachteten Kanäle. Die Ursache hierfür ist das Entfernen von Galliumatomen aus dem Kristall und die Abweichung zwischen der Gitterkonstanten von reinem Kupfer mit 361.6 pm und der Gitterkonstanten von (Cu)-Kupfer / Gallium mit bis zu 366.9 pm. Durch das Entfernen von Gallium aus dem Kristallverband müßte sich die Gitterkonstante verkürzen, wodurch an einigen Stellen Risse entstehen. Um die Morphologie der sich bildenden Risse zu untersuchen, soll die gesamte Strecke, über die die Galliumatome wandern müssen, betrachtet werden [65,66,67]. Hierbei soll der Kristall ein Galliumreservoir mit konstanter Konzentration und das flüssige Natriumhydroxid eine unendliche Verdünnung des Galliums darstellen. Zwischen diesen beiden Extremen bildet sich ein Gradient der Galliumkonzentration aus, der für einen Fluß der Galliumatome sorgt. Zur Beschreibung der Form der Phasengrenze müssen zwei Fälle unterschieden werden. In Abbildung 8.3-5 ist der Verlauf einer morphologisch stabilen Phasengrenze dargestellt.

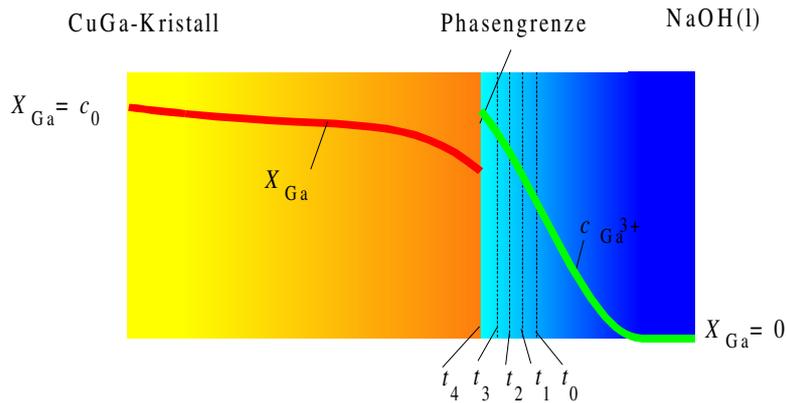


Abbildung 8.3-5: Morphologisch stabile Phasengrenze im System Kupfer / Gallium / Natriumhydroxid

Dieser Verlauf würde sich ergeben, wenn der Diffusionskoeffizient der Galliumionen in der flüssigen Phase geringer als der Diffusionskoeffizient der Galliumatome in der festen Phase wäre. Die Konzentrationen der Atome und der Ionen an der Phasengrenze müssen nicht gleich groß sein, eine hohe Galliumkonzentration an der Phasengrenze im Festkörper wird aber zu einer höheren Galliumionenkonzentration in der flüssigen Phase führen. In dieser vereinfachten Betrachtungsweise, in der die Diffusionswege der Galliumspezies unabhängig von der Oxidationsstufe betrachtet werden sollen, lassen sich die entstehenden Morphologien durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten erklären. Wie man in Abbildung 8.3-5 sieht, würde sich die Konzentration in der flüssigen Phase stärker ändern als in der festen Phase. Es wäre also für die Galliumatome einfacher, möglichst lange im Festkörper mit dem hohen Diffusionskoeffizienten zu bleiben, und erst spät in die Flüssigkeit zu wechseln, wodurch sich eine stabile Phasengrenze ausbilden würde. Da in der Realität aber der Diffusionskoeffizient in Flüssigkeiten im allgemeinen um ca. fünf Zehnerpotenzen größer ist als in Festkörpern, sollte sich eine Phasengrenze ergeben, wie sie in Abbildung 8.3-6 wiedergegeben ist.

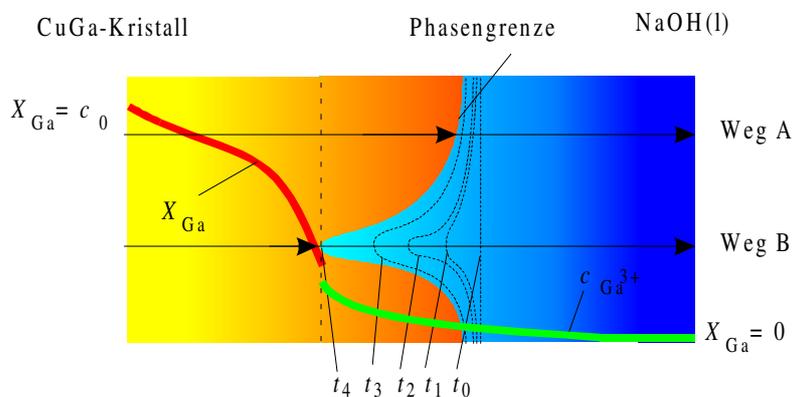


Abbildung 8.3-6: Morphologisch instabile Phasengrenze im System Kupfer / Gallium / Natriumhydroxid

Ist der Diffusionskoeffizient im Festkörper kleiner als in der Flüssigkeit, ist es für ein diffundierendes Teilchen einfacher, sehr schnell in die Flüssigkeit zu wechseln. Man erkennt, daß sich die Konzentrationen im Festkörper stärker ändert als in der Flüssigkeit, so daß die Konzentration von Gallium an der Phasengrenze immer auf einem konstant niedrigen Wert gehalten wird. So kommt es zur Ausbildung galliumarmer Bereiche am Rand des Kristalls. Daher bilden sich Mikrorisse, in die flüssiges Natriumhydroxid eindringen kann. Durch den deutlich höheren Diffusionskoeffizienten wird der Konzentrationsabbau des Galliums beschleunigt, wodurch sich die Risse vergrößern und morphologisch instabil wachsen [68]. Durch diesen Mechanismus ergibt sich ein Konzentrationsprofil, wie es in Abbildung 8.3-4 gezeigt wurde.

Betrachtet man den Lösevorgang im atomaren Bereich, wird durch das Entfernen von Galliumatomen gemäß Gleichung 8.3-1 die Anzahl von nicht besetzten Plätzen erhöht.



In der Reaktionsgleichung 8.3-1 steht  $\text{Ga}_{\text{Ga}}^{\text{X}}$  für ein Galliumatom auf einem regulären Platz, während  $\text{Ga}^{3+}$  ein Galliumion repräsentiert, das in Lösung geht. Übrig bleiben drei Elektronen, die vorhandenes Wasser gemäß Gleichung 8.1-1 zu Wasserstoff reduzieren. Bei dieser Reaktion muß eine nicht geladene Leerstelle entstehen, die im Kristallverband zurückbleibt. Durch Platzwechsel können sich diese Leerstellen an bestimmten Stellen konzentrieren, um die Oberflächenspannung zu erniedrigen.

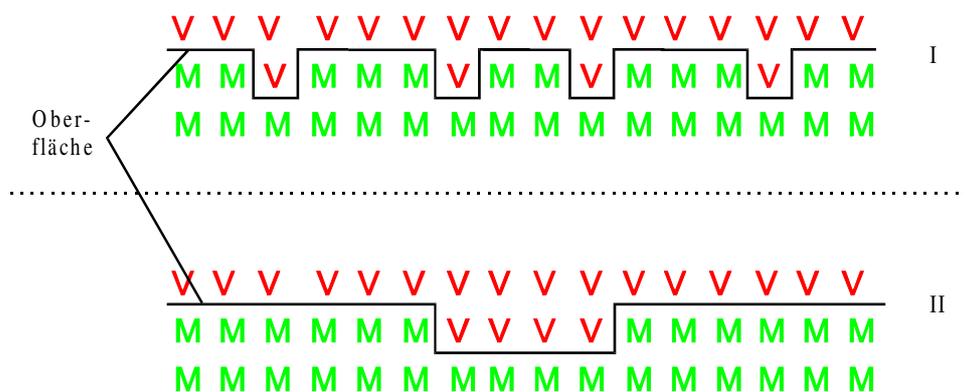


Abbildung 8.3-7: Skizze zur Beschreibung der Verringerung der Oberfläche durch Diffusion von Leerstellen in der obersten Schicht

In Abbildung 8.3-7 ist im Teil I die Oberfläche eines Kristalls dargestellt, in der vier Leerstellen durch Herauslösen von Gallium eingebracht worden sind. Im Teil II haben sich

diese Leerstellen durch Platzwechsel umorganisiert und bilden eine größere Lücke. Auf diese Weise kann die Oberfläche des Kristalls verkleinert werden, was einen Energiegewinn durch die Oberflächenspannung zur Folge hat. Ist der Durchmesser dieser Risse an der Oberfläche groß genug um das flüssige Natriumhydroxid in den Kristall eindringen zu lassen, findet die Lösereaktion des Galliums nicht mehr nur an der ursprünglichen Oberfläche des Kristalls statt, sondern auch an den neu entstandenen Oberflächen, die sich bis in den Kristall hinein erstrecken.

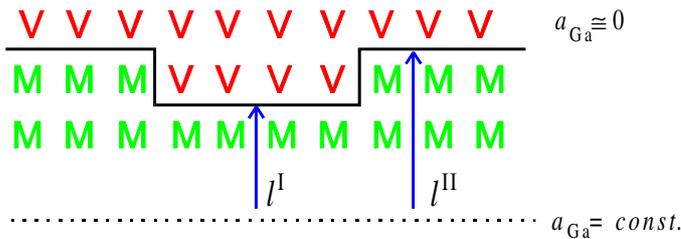


Abbildung 8.3-8: Schematischer Verlauf der verschiedenen Diffusionsstrecken während des HerauslöSENS von Gallium aus einem Kupfer / Gallium / Mischkristall

In der Abbildung 8.3-8 erkennt man neben den geordneten Schichten aus Metallatomen (M) auch die Leerstellen an der Oberfläche, die gemäß Gleichung 8.3-1 durch HerauslöSEN von Galliumatomen eingebaut worden sind. Durch diesen Einbau ergeben sich nun die zwei Wege  $l^I$  und  $l^{II}$  für Galliumatome zur Oberfläche. Da der Diffusionskoeffizient von  $\text{Ga}^{3+}$  in flüssigem Natriumhydroxid als deutlich größer als der Diffusionskoeffizient von Gallium im festen Metall angenommen werden darf, wird die Konzentration, und damit die Aktivität von Gallium, auf einem sehr geringen Wert bleiben. Im Kristallinneren kann die Aktivität des Galliums in erster Näherung als konstant angesehen werden, so daß bei beiden Wegen die Differenz der Aktivitäten  $\Delta a$  gleich groß ist, wie Gleichung 8.3-2 zeigt.

$$\Delta a^I = \Delta a^{II} \quad \text{Gl. 8.3-2}$$

Der Fluß der Galliumatome  $j_{\text{Ga}}$  ist direkt proportional zur Aktivitätsdifferenz  $\Delta a$  und umgekehrt proportional zum Diffusionsweg  $\Delta l$ , wie in Gleichung 8.3-3 gezeigt wird.

$$j_{\text{Ga}} \propto \frac{\Delta a}{\Delta l} \quad \text{Gl. 8.3-3}$$

Für den Fall, daß  $l^I$  kleiner ist als  $l^{II}$ , ergibt sich nun der Fall, daß der Fluß über den Weg  $l^I$  größer sein muß als über den Weg  $l^{II}$ , wie es in Gleichung 8.3-4 beschrieben ist.

$$j_{\text{Ga}}^{\text{I}} > j_{\text{Ga}}^{\text{II}}$$

Gl. 8.3-4

Da der Diffusionskoeffizient des Galliums im flüssigen Natriumhydroxid aber deutlich größer ist als im Festkörper, kommt es in den Kanälen zu einem verstärkten Abtransport des Galliums, was wiederum die Rißbildung verstärkt. Zu einem späteren Zeitpunkt, wenn die Risse schon tief in den Kristall hineinreichen, ergibt sich noch ein weiterer Fall, der in Abbildung 8.3-9 wiedergegeben ist.

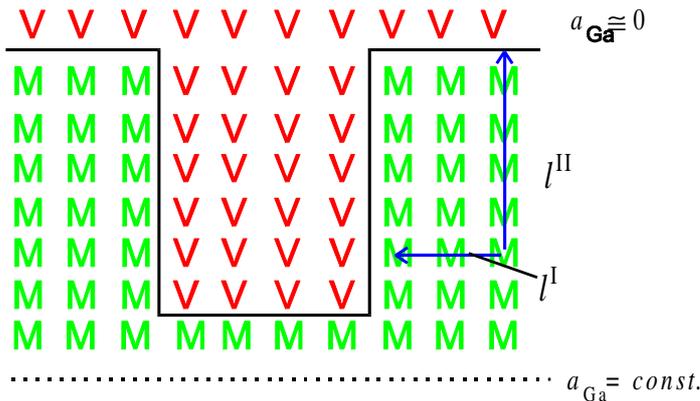


Abbildung 8.3-9: Diffusionswege bei vorhandenen Rissen

Man erkennt, daß der Weg  $l^{\text{I}}$  deutlich kürzer ist, als der Weg  $l^{\text{II}}$ , wodurch ebenfalls ein größerer Fluß  $j_{\text{Ga}}^{\text{I}}$  zu erwarten ist.

Betrachtet man die Oberfläche der Kristalle bevor und nachdem sie behandelt worden sind, erkennt man deutliche Unterschiede, die in den Abbildung 8.3-10 und Abbildung 8.3-11 wiedergegeben sind.

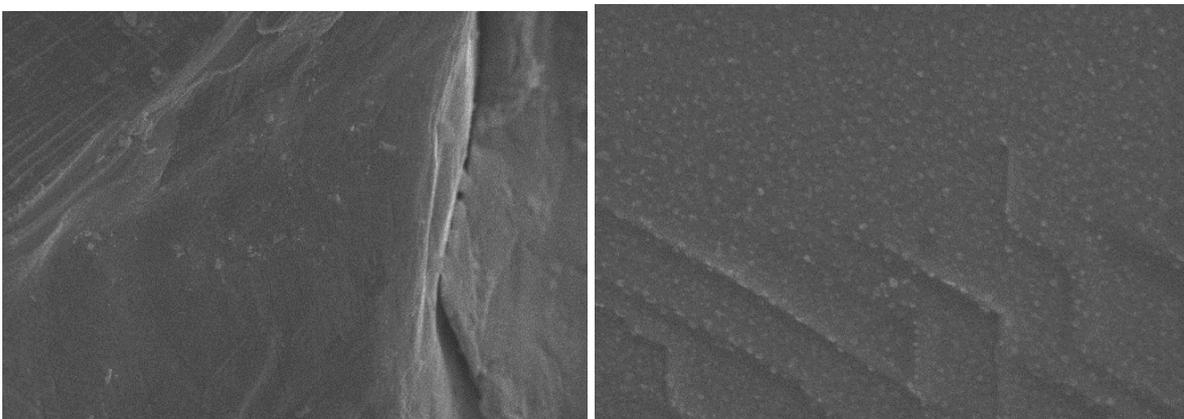


Abbildung 8.3-10: Oberfläche von Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium

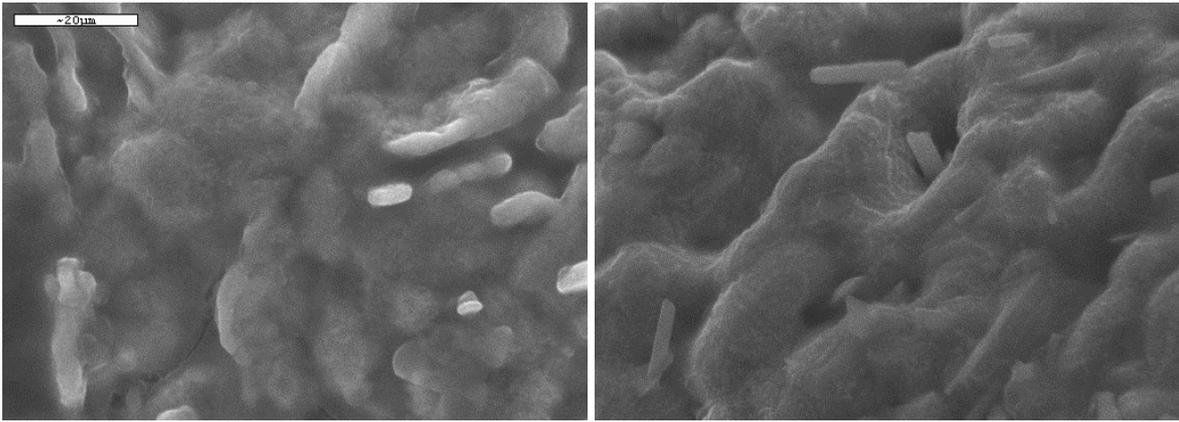


Abbildung 8.3-11: Oberfläche von Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium nach 14 Tagen in Natriumhydroxid bei 350 °C

In der Abbildung 8.3-10 erkennt man die Oberflächen von Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium bei ca. 1500-facher und bei ca. 8000-facher Vergrößerung. Die Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Typ Stereoscan 360 angefertigt. Man erkennt auch bei hinreichender Vergrößerung eine in erster Näherung ebene Oberfläche. In der Abbildung 8.3-11 erkennt man die Oberfläche der Kristalle nach der Behandlung mit Natriumhydroxid bei 350 °C bei einer ca. 8000-fachen Vergrößerung. Hier sind deutlich die typischen Verwachsungen einer instabilen Phasengrenze zu erkennen.

### 8.4 MODIFIZIERUNGEN AN KRISTALLEN DER $\gamma$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER / GALLIUM

Durch die geringeren Transportraten konnten keine Kristalle der  $\gamma$ -Phase erhalten werden, die aufgrund ihrer Kantenlänge eine Untersuchung mit der Mikrosonde möglich machten. Dafür konnten an einzelnen Kristallen mit einer Kantenlänge von ca. 1 mm ICP-OES-Analysen durchgeführt werden. Um die Untersuchungen durchführen zu können, wurden Kristalle der Versuchsreihe 75/4 mit einer Kantenlänge von ca. 1 mm für 4 Wochen bei 350 °C mit flüssigem Natriumhydroxid behandelt. Nach dieser Zeit wurden diese Kristalle aus dem Natriumhydroxid genommen und analysiert. Für die Analysen wurde jeweils ein Kristall der nicht behandelten Probe 75/4 (siehe Tabelle 7.1-8) und ein Kristall nach der Behandlung mit Natriumhydroxid in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 8.4-1 zusammengefaßt.

Tabelle 8.4-1: ICP-OES-Analyse der Auflösung von  $\gamma$ -Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>

	<i>unbehandelte Hälfte:</i>		<i>behandelte Hälfte:</i>		
	Cu	Ga	Cu	Ga	
Konzentration	13.61	5.82	17.92	0.098	mg/ml
Stoffmenge	0.6805	0.291	0.896	0.0049	mg
Masse	0.0107	0.0042	0.0141	0.0001	mmol
Zusammensetzung	71.96	<b>28.04</b>	99.50	<b>0.50</b>	Atom%
Änderung der Zusammensetzung				<b>98.23</b>	rel %

Anhand dieser Analysen erkennt man, daß praktisch die gesamte Menge an Gallium aus dem Kristall herausgelöst worden ist. Da aber jetzt kein Gallium mehr im Kristall vorhanden ist, stellt sich die Frage, ob sich die Kristallstruktur der Kristalle geändert hat. Aus diesem Grund sind an einigen Kristallen röntgenographische Untersuchungen durchgeführt worden. In Abbildung 8.4-1 ist ein von diesen Kristallen angefertigtes Diffraktogramm zusammen mit den Positionen der Reflexe von reinem Kupfer aufgetragen.

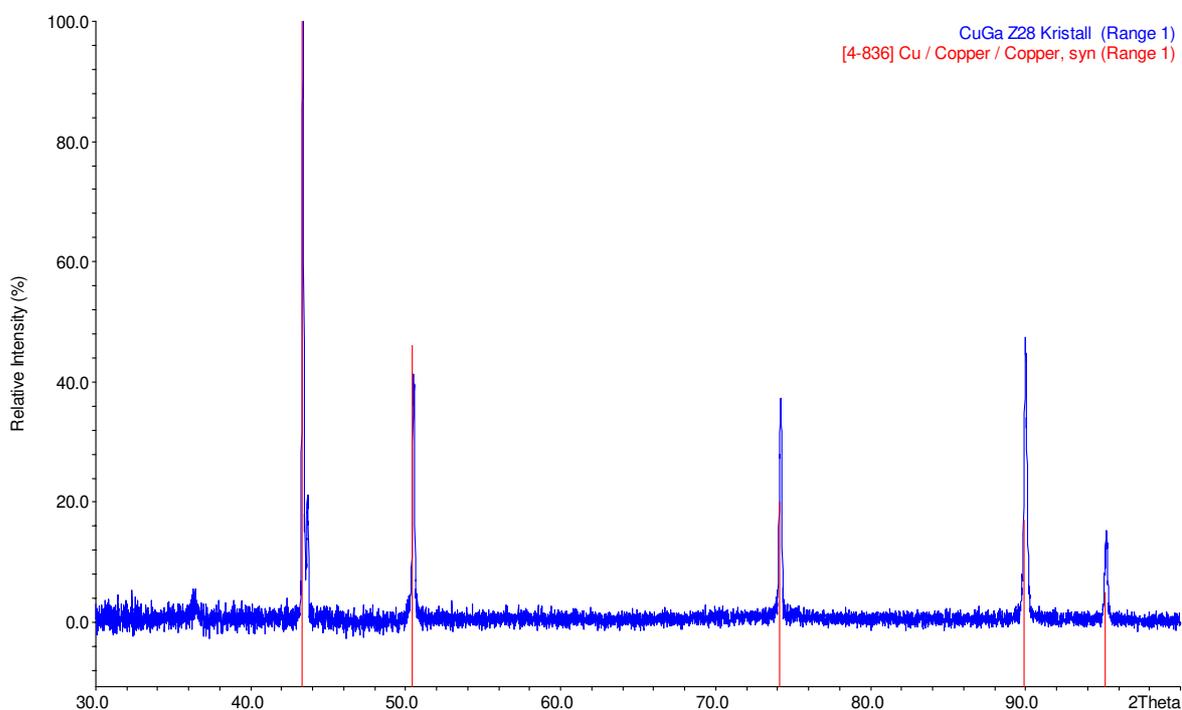


Abbildung 8.4-1: Pulverdiffraktogramm einer Probe aus  $\gamma$ -Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub> nach vierwöchiger Behandlung mit Natriumhydroxid bei 350 °C

In dem Pulverdiffraktogramm erkennt man deutlich, daß praktisch nur reines Kupfer in der Probe vorliegt. Auch ist zu erkennen, daß die Reflexe nicht, wie bei der festen Lösung von Gallium in Kupfer, zu niedrigeren Winkeln als die des reinen Kupfers verschoben sind. Der Galliumgehalt in dieser Probe muß also sehr gering sein. Die Symmetrie und die Gitterkonstante, die aus den Beugungsexperimenten berechnet worden sind, sind in Tabelle 8.4-2 aufgetragen.

Tabelle 8.4-2: Gitterkonstanten für Kupfer aus  $\gamma\text{-Cu}_9\text{Ga}_4$

<i>Nr.</i>	<i>Transport- Versuch</i>	$X_{Ga} \cdot 100$ ( <i>QBK</i> )	<i>Methode</i>	<i>a / pm</i>
<i>Cu</i>	<i>Nr</i>		$Fm\bar{3}m$	361.6
Z28 / 1	75/4	36.5	IPDS	360(2)
Z28 / 1	75/4	36.5	Stadi P	361.25(3)
Z29/2	65/1	36.5	Stadi P	362.09(9)

Die Gitterkonstanten des auf diese Weise erhaltenen Kupfers liegen im Bereich des reinen Kupfers, eine Gitteraufweitung durch eingebautes Gallium ist nicht zu erkennen. Leider waren die so erhaltenen Mengen an Kupfer zu gering, um eine Oberflächenbestimmung durchführen zu können. Die Topologie des Kristalls deutet allerdings nicht auf eine Reißbildung hin, wie die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls in Abbildung 8.4-2 zeigt.

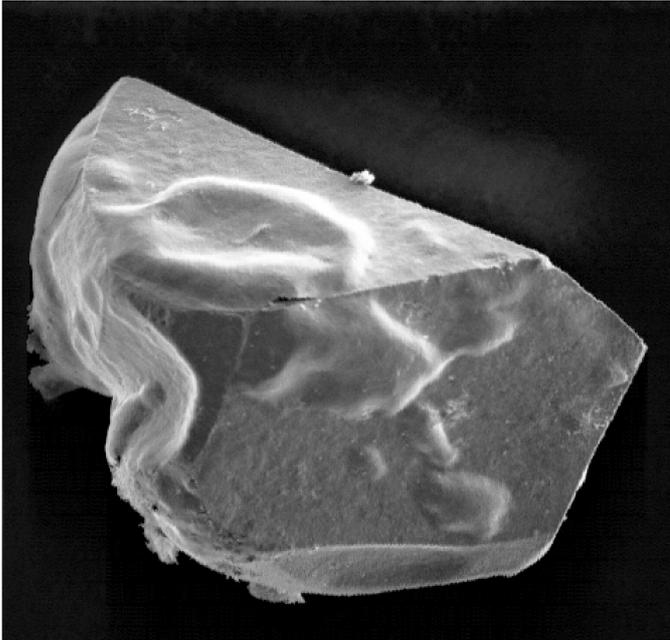


Abbildung 8.4-2: Aufnahme eines Kristall aus  $\gamma\text{-Cu}_9\text{Ga}_4$  nach vierwöchiger Behandlung mit Natriumhydroxid bei 350 °C

In der Abbildung 8.4-2 erkennt man den Kristall, von dem das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 8.4-1 angefertigt worden ist. Die Form des Kristalls ist noch deutlich zu erkennen, wobei einige Verformungen allerdings auf eine Reaktion hindeuten.

## 9 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Durch den Chemischen Transport steht seit den 20er Jahren eine präparative Methode zur Verfügung, Einkristalle von Metallen gezielt darzustellen. Durch die Kombination von zwei Metallen, die als Quellenbodenkörper vorgelegt werden, können seit einiger Zeit auch intermetallische Verbindungen gezielt dargestellt werden. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich der dominierende Einfluß der Bodenkörperaktivität auf die Zusammensetzung der Gasphase und damit auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen intermetallischen Verbindungen. Die Untersuchungen wurden in den meisten Fällen mit zwei chemisch recht ähnlichen Metallen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß das Prinzip des Chemischen Transports auch auf intermetallische Verbindungen aus chemisch sehr verschiedenen Metallen angewandt werden kann. Die stark unterschiedlichen Standard-elektrodenpotentialen gehen Hand in Hand mit stark unterschiedlichen Affinitäten zu den Halogenen, die als Transportmittel Verwendung finden. Die große Stabilität der Halogenide der „unedlen“ Metalle führt so zu einer sehr hohen Löslichkeit dieser Metalle in der Gasphase, bei dem ein Großteil des Transportmittels irreversibel gelöst bleibt. Aus diesem Grund wurde die Löslichkeitsdifferenz eingeführt, die die Verhältnisse in vielen Fällen besser beschreibt. Häufig konnte ein Transport nur über die Existenz von ternären Gasphasenspezies beschrieben werden, da die Partialdrücke der Halogenide der „edlen“ Metalle so gering sind, daß kein Transport zu erwarten ist.

Durch die Kombination der „edlen“ Metalle Kupfer, Silber und Nickel mit dem „unedlen“ Metall Gallium konnte eine Vielzahl von intermetallischen Verbindungen dargestellt werden. Im System Kupfer / Gallium konnte durch Chemischen Transport die Struktur der  $\gamma$ -Phase als  $\bar{I}43m$  mit einer Gitterkonstante von  $a = 873.28$  pm bestimmt werden. In dieser Phase konnte durch Röntgenbeugung eine Affinität von Kupferatomen und Leerstellen gezeigt werden. Die feste Lösung von Gallium in Kupfer konnte mit Transportraten über 100 mg pro Tag dargestellt werden. Die Gitteraufweitung durch Einbau von Gallium in die kubisch-dichteste Packung konnte an pulverdiffraktometrischen Untersuchungen gezeigt werden. Auch im System Silber / Gallium konnten mehrere intermetallische Verbindungen dargestellt werden, wobei die Transportraten mit maximal 26 mg pro Tag schon deutlich geringer waren als im System Kupfer / Gallium. Im System Nickel / Gallium konnten neben der festen Lösung von Gallium in Nickel noch eine Vielzahl von Phasen dargestellt und

charakterisiert werden. Die Transportraten sind in diesem System aber mit maximal 4 mg pro Tag nur sehr gering.

Aus der Kombination der schon vorgestellten „edlen“ Metalle mit Zink als „unedlem“ Partner konnten ebenfalls eine große Anzahl von intermetallischen Verbindungen dargestellt werden. Im System Kupfer / Zink konnten die höchsten Transportraten mit maximal 6 mg pro Tag nur in den Fällen erhalten werden, wenn die reinen Metalle bzw. die festen Lösungen der Metalle abgeschieden wurden. In diesem System zeigt sich auch ein entscheidender Einfluß der Transporttemperatur, der im hohen Siedepunkt des Zinkiodids begründet liegt. Im System Silber / Zink konnten die höchsten Transportraten mit maximal 8 mg pro Tag ebenfalls dann erhalten werden, wenn die (Zn)-Phase dargestellt wurde. Die Transportraten bei der Darstellung der anderen Phasen lagen deutlich unter 1 mg pro Tag. Im System Nickel / Zink konnten nur die  $\gamma$ -Phase und die feste Lösung von Nickel in Zink dargestellt werden, wobei auch hier die Transportraten mit 18 mg pro Tag nur bei der Darstellung der (Zn)-Phase ausreichend groß waren.

Durch die Experimente zur Modifizierung der intermetallischen Verbindungen konnte gezeigt werden, daß Verbindungen aus Kupfer und Gallium durch Einwirkung von Natriumhydroxid in Form der wäßrigen Lösung oder auch der Schmelze verändert werden können. Durch Reaktion mit dem Natriumhydroxid konnte der Galliumgehalt an der Oberfläche deutlich erniedrigt werden. Die Reaktion von Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium mit wäßriger Salzsäure hat gezeigt, daß Kupfer in dieser intermetallischen Verbindung nicht mehr beständig gegen verdünnte Säuren ist, da sich die Kristalle nach wenigen Wochen bei Raumtemperatur komplett aufgelöst haben. Auch bei der Reaktion mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung haben sich die Kristalle nach wenigen Wochen bei Raumtemperatur aufgelöst.

Durch die Reaktion der (Cu)-Phase mit flüssigem Natriumhydroxid bei Temperaturen von 350 °C und 500 °C konnten Profile der Galliumkonzentration aufgenommen werden. Damit war es möglich, einen Diffusionskoeffizienten für Galliumatome in der kubisch-dichtesten Kugelpackung aus Kupferatomen zu bestimmen, der in der Größenordnung von  $7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  liegt. Durch das Herauslösen konnten Kristalle erhalten werden, die sich durch eine stark strukturierte Oberfläche auszeichneten. In den Bereichen dieser Risse kommt es zu einer sprunghaften Änderung der Galliumkonzentration. Aufgrund dieser Beobachtungen konnte ein Modell entwickelt werden, das die morphologische Instabilität der Phasengrenze beschreibt.

Durch Löseversuche mit Kristallen der  $\gamma$ -Phase des Systems Kupfer / Gallium konnte gezeigt werden, daß eine Phasenumwandlung im Festkörper möglich ist, ohne daß sich die äußere Erscheinung des Kristalls grundlegend änderte. Durch Reaktion der  $\gamma$ -Phase mit Natriumhydroxid bei 350 °C konnte praktisch das gesamte Gallium aus dem Kristall herausgelöst werden. Es entstanden kupferfarbene Kristalle mit der Kupfer-Struktur, die eine Gitterkonstante aufweisen, die nicht mehr über der von reinem Kupfer lag.

Die wichtige Frage, welche Parameter einen Einfluß auf die Bildung einer instabilen Phasengrenze haben, konnte in dieser Arbeit nicht geklärt werden. In allen Fällen wurden in den Kristallen Bereiche erhalten, in denen die bekannten Risse auftauchten, während sich an anderen Stellen an der Oberfläche keine Veränderung zeigte und ein Diffusionsprofil erhalten werden konnte, das der Beschreibung eines einfachen Diffusionsansatzes gehorcht. Eine Untersuchung dieser Effekte würde sicherlich zum Verständnis der Reaktionsabläufe beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Methode des Chemischen Transportes nicht auf chemisch ähnliche Metalle beschränkt ist. Um die in dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnisse weiterzuführen wären weitere Kombinationen aus „*edlen*“ und „*unedlen*“ Metallen wünschenswert. Insbesondere sollte noch einmal der Versuch unternommen werden, intermetallische Verbindungen mit Nickel darzustellen und zu modifizieren, da der technische Nutzen dieser Katalysatoren beträchtlich ist. Im Bezug auf eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit des „*unedlen*“ Partners wären sicherlich intermetallische Verbindungen mit Aluminium ein interessantes Themengebiet, auf dem noch weitere Arbeiten durchgeführt werden können. Auch intermetallische Verbindungen mit Elementen wie z.B. die Alkali- und die Erdalkalimetalle sollten einen hohen Diffusionskoeffizienten der „*unedlen*“ Komponenten zeigen, so daß sich auch in dieser Richtung noch interessante Möglichkeiten zeigen dürften.

Um die Diffusion der Metallatome besser zu verstehen, sollten exaktere Untersuchungen zum Konzentrationsprofil der beteiligten Metalle angefertigt werden. Neben der Variation der beteiligten Metalle könnte eine Erhöhung der Versuchstemperatur einen deutlicheren Verlauf der Konzentrationsprofile zeigen. Auch eine bessere örtliche Auflösung der Konzentrationsbestimmung sowie eine genauere Oberflächenuntersuchung sind weiterführende Möglichkeiten, die Diffusionsvorgänge in diesen Verbindungen besser zu verstehen.

**Abbildungsverzeichnis:**

Abbildung 3.1-1: Ausschnitt der Bandstruktur im Kupfer _____	4
Abbildung 3.1-1: Transportampulle mit herrschenden Gleichgewichten _____	8
Abbildung 3.5-1: Gegenüberstellung der Standardbildungsenthalpien einiger Iodide und Chloride _____	18
Abbildung 3.5-2: Gegenüberstellung der Entropien einiger Iodide und Chloride _____	19
Abbildung 3.5-3: Gegenüberstellung der linearen Terme $a$ der Wärmekapazitäten einiger Iodide und Chloride _____	20
Abbildung 4.1-1: Schematische Darstellung der Konzentrationsverläufe bei einem Tracer-Experiment _____	23
Abbildung 4.2-1: Darstellung der Fehlerfunktion _____	25
Abbildung 4.2-2: Konzentrationsprofile bei konstanter Startkonzentration und Erniedrigung am Kristallrand mit verschiedenen Werten für $2 \cdot \sqrt{Dt}$ _____	26
Abbildung 4.3-1: Leerstellenkonzentrationsprofil in einem idealen metallischen Kristall der Symmetrie $Fm\bar{3}m$ mit einer konstanten Leerstellenkonzentration am Rand _____	31
Abbildung 4.3-2: Konzentrationsprofil der Leerstellen im System Kupfer / Gallium / Leerstelle _____	32
Abbildung 4.3-3: Konzentrationsprofil des Galliums im System Kupfer / Gallium / Leerstelle _____	34
Abbildung 4.3-4: Konzentrationsprofil des Kupfers im System Kupfer / Gallium / Leerstelle _____	35
Abbildung 5.2-1 Schematischer Aufbau der verwendeten Vakuumapparatur _____	40
Abbildung 5.2-2 Zweizonenofen mit getrennten Heizzonen _____	41
Abbildung 7.1-1: Löslichkeiten im System Kupfer / Gallium _____	46
Abbildung 7.1-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Kupfer / Gallium _____	47
Abbildung 7.1-3: Partialdrücke im System Kupfer / Gallium _____	48
Abbildung 7.1-4: Phasendiagramm des binären Systems Kupfer / Gallium _____	50
Abbildung 7.1-5: Elementarzelle von (Cu)-Kupfer-Gallium _____	54
Abbildung 7.1-6: Kristall der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (11 Atom% Gallium) _____	55
Abbildung 7.1-7: Kristall der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (19.8 Atom% Gallium) _____	55

Abbildung 7.1-8: Verwachsungen aus Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (18 Atom% bis 28 Atom% Gallium) _____	55
Abbildung 7.1-9: Verwachsungen aus Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium (9.4 Atom% Gallium) _____	55
Abbildung 7.1-10: Pulverdiffraktogramm von (Cu)- Kupfer / Gallium _____	57
Abbildung 7.1-11: Die kubisch-innenzentrierte Zelle der $\beta$ -Phase im System Kupfer / Gallium _____	57
Abbildung 7.1-12: Kristall der $\zeta$ -Phase im System Kupfer / Gallium _____	58
Abbildung 7.1-13: Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ mit $\bar{P}43m$ - Symmetrie, der Probe 62/1 und des berechneten $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ mit $\bar{I}43m$ -Symmetrie _____	59
Abbildung 7.1-14: Die Atomlagen in der innenzentrierten $\gamma$ - $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ -Phase _____	62
Abbildung 7.1-15: Nadelartige Kristalle der Phase $\gamma$ - $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ _____	67
Abbildung 7.2-1: Löslichkeiten im System Silber / Gallium _____	68
Abbildung 7.2-2: Partialdrücke im System Silber / Gallium _____	69
Abbildung 7.2-3: Löslichkeitsdifferenzen im System Silber / Gallium _____	70
Abbildung 7.2-4: Phasendiagramm des Systems Silber / Gallium _____	72
Abbildung 7.2-5: Kristall der (Ag)-Phase im System Silber / Gallium (18.2 Atom% Gallium) _____	75
Abbildung 7.2-6: typische Verwachsungen der (Ag)-Phase im System Silber / Gallium (26.9 Atom% Gallium) _____	75
Abbildung 7.2-7: Verformter Kristall der $\zeta$ -Phase im System Silber / Gallium _____	76
Abbildung 7.2-8: Elementarzelle der $\zeta'$ -Phase ( $\bar{P}3$ ) im System Silber / Gallium _____	76
Abbildung 7.3-1: Löslichkeiten im System Nickel / Gallium _____	78
Abbildung 7.3-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Nickel / Gallium _____	79
Abbildung 7.3-3: Partialdrücke im System Nickel / Gallium _____	79
Abbildung 7.3-4: Phasendiagramm des Systems Nickel / Gallium _____	80
Abbildung 7.3-5: Typischer Kristall der (Ni)-Phase im System Nickel / Gallium (19.4 Atom% Gallium) _____	84
Abbildung 7.3-6: Leicht verwachsener Kristall der (Ni)-Phase im System Nickel / Gallium (12.5 Atom% Gallium) _____	84
Abbildung 7.3-7: Die $\alpha'$ -Phase im System Nickel / Gallium _____	85
Abbildung 7.3-8: Kristall der $\alpha'$ -Phase im System Nickel / Gallium (25.1 Atom% Gallium) _____	85
Abbildung 7.3-9: Verwachsungen von Kristallen aus $\alpha'$ -NiGa (26.9 Atom% Gallium) _____	85

Abbildung 7.3-10: Pulverdiffraktogramm der Probe 35/1	86
Abbildung 7.3-11: Die orthorhombische $\delta$ -Phase	87
Abbildung 7.3-12: Die $\gamma$ -Phase im System Nickel / Gallium	88
Abbildung 7.3-13: Kristalle der $\gamma$ -Phase im System Nickel / Gallium	88
Abbildung 7.3-14 Löslichkeitskurven im System Nickel / Gallium mit $a(\text{Ni}) = 0.1$ und $a(\text{Ga}) = 0.9$	89
Abbildung 7.4-1: Löslichkeiten im System Kupfer / Zink	90
Abbildung 7.4-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Kupfer / Zink	91
Abbildung 7.4-3: Partialdrücke im System Kupfer / Zink	91
Abbildung 7.4-4: Phasendiagramm des Systems Kupfer / Zink	92
Abbildung 7.4-5: Kristall der (Cu)-Phase im System Kupfer / Zink (21 Atom% Zn)	96
Abbildung 7.4-6: Verwachsungen aus Kristallen der $\beta'$ Phase im System Kupfer / Zink (47 Atom% Zink)	97
Abbildung 7.4-7: „Polykristall“ der $\gamma$ -CuZn-Phase (66 Atom% Zink)	98
Abbildung 7.4-8: Elementarzelle der hexagonalen $\delta$ -Phase im System Kupfer / Zink	99
Abbildung 7.4-9: Hexagonaler Kristall der $\delta$ -Phase im System Kupfer / Zink	100
Abbildung 7.5-1: Löslichkeiten im System Silber / Zink	101
Abbildung 7.5-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Silber / Zink	102
Abbildung 7.5-3: Partialdrücke im System Silber / Zink	102
Abbildung 7.5-4: Phasendiagramm des Systems Silber / Zink	103
Abbildung 7.5-5: Kristall der (Ag)-Phase im System Silber / Zink (12 Atom% Zink)	107
Abbildung 7.5-6: Kristall der (Ag)-Phase im System Silber / Zink (5 Atom% Zink)	107
Abbildung 7.6-1: Löslichkeiten im System Nickel / Zink	109
Abbildung 7.6-2: Löslichkeitsdifferenzen im System Nickel / Zink	110
Abbildung 7.6-3: Partialdrücke im System Nickel / Zink	110
Abbildung 7.6-4: Phasendiagramm im System Nickel / Zink	111
Abbildung 7.6-5: Abhängigkeit der Gitterkonstanten $a$ und $c$ von der Zink-Konzentration des eingewogenen Bodenkörpers	114
Abbildung 8.1-1: Versuchsaufbau zum Lösen in wässriger Lösung	117
Abbildung 8.1-2: Galliumkonzentration nach mehrtägiger Behandlung von Kupfer/ Gallium - Kristallen mit Salzsäure	119
Abbildung 8.1-3: Galliumkonzentration nach Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Wasserstoffperoxidlösung verschiedener Konzentrationen	121

Abbildung 8.1-4: Galliumkonzentration nach mehrtägiger Behandlung von Kupfer / Gallium - Kristallen mit Natriumhydroxidlösung _____	122
Abbildung 8.1-5: Galliumkonzentration nach mehrstündiger Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Natriumhydroxidlösung verschiedener Konzentrationen _____	124
Abbildung 8.1-6: Skizze zur Auswertung der ICP-OES-Messungen _____	125
Abbildung 8.2-1: Schnittbild zur Bestimmung der Konzentrationsprofile _____	129
Abbildung 8.2-2: Örtliche Änderung der Galliumkonzentration (Profil 1 in Abbildung 8.2-1) nach einwöchiger Behandlung mit flüssigem Natriumhydroxid bei 350 °C _____	130
Abbildung 8.2-3: örtliche Änderung der Galliumkonzentration (Profil 2 und 3 in Abbildung 8.2-1) nach einwöchiger Behandlung mit flüssigem Natriumhydroxid _____	131
Abbildung 8.2-4: Näherung der Errorfunktion durch polynome Funktionen _____	132
Abbildung 8.2-5: Differenzen zwischen der Errorfunktion und den Werten der Polynome _____	133
Abbildung 8.2-6: Grafische Auftragung der Anpassung vom Profil 2 _____	134
Abbildung 8.3-1: Querschnitt eines modifizierten Kristalls _____	136
Abbildung 8.3-2: Ausschnittsvergrößerung des Querschnitts eines modifizierten Kristalls _____	137
Abbildung 8.3-3: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Randbereiches eines modifizierten Kristalls _____	137
Abbildung 8.3-4: Konzentrationsprofile in Bereichen mit Rißbildung _____	138
Abbildung 8.3-5: Morphologisch stabile Phasengrenze im System Kupfer / Gallium / Natriumhydroxid _____	139
Abbildung 8.3-6: Morphologisch instabile Phasengrenze im System Kupfer / Gallium / Natriumhydroxid _____	139
Abbildung 8.3-7: Skizze zur Beschreibung der Verringerung der Oberfläche durch Diffusion von Leerstellen in der obersten Schicht _____	140
Abbildung 8.3-8: Schematischer Verlauf der verschiedenen Diffusionsstrecken während des Herauslösens von Gallium aus einem Kupfer / Gallium / Mischkristall _____	141
Abbildung 8.3-9: Diffusionswege bei vorhandenen Rissen _____	142
Abbildung 8.3-10: Oberfläche von Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium _____	142
Abbildung 8.3-11: Oberfläche von Kristallen der (Cu)-Phase im System Kupfer / Gallium nach 14 Tagen in Natriumhydroxid bei 350 °C _____	143
Abbildung 8.4-1: Pulverdiffraktogramm einer Probe aus $\gamma$ -Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub> nach vierwöchiger Behandlung mit Natriumhydroxid bei 350 °C _____	144
Abbildung 8.4-2: Aufnahme eines Kristall aus $\gamma$ -Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub> nach vierwöchiger Behandlung mit Natriumhydroxid bei 350 °C _____	146

**Tabellenverzeichnis:**

Tabelle 3.1-1: Valenzelektronenkonzentrationen der HUME-ROTHERY-Regel	5
Tabelle 3.5-1 Thermodynamische Daten der verwendeten Halogenide	17
Tabelle 7.1-1: Thermodynamische Werte für die Bildungsreaktionen von $\text{Cu}_3\text{AlCl}_{6,g}$ und $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{8,g}$	43
Tabelle 7.1-2: Reaktionswärmekapazitäten für die Bildung von $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{F}_{z,g}$	44
Tabelle 7.1-3: Standardbildungswerte für $\text{Cu}_3\text{AlCl}_{6,g}$ und $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{8,g}$	44
Tabelle 7.1-4: Standardbildungsenthalpien, Entropien und Wärmekapazitäten für $\text{Cu}_3\text{GaCl}_{6,g}$ und $\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{Cl}_{8,g}$	45
Tabelle 7.1-5: Standardbildungsenthalpien und Entropien für $\text{Cu}_3\text{GaI}_{6,g}$ und $\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{I}_{8,g}$	45
Tabelle 7.1-6: Bekannte Phasen im System Kupfer / Gallium	51
Tabelle 7.1-7: Charakterisierte Phasen im System Kupfer / Gallium	52
Tabelle 7.1-8: Experimente im System Kupfer / Gallium	53
Tabelle 7.1-9: Transportexperimente mit Brom und Chlor im System Kupfer / Gallium	54
Tabelle 7.1-10: Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen von Kupfer-Gallium-Mischkristallen	56
Tabelle 7.1-11: Atomlagen der primitiven $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ -Zelle nach STOKHUYZEN	60
Tabelle 7.1-12: Atomlagen der innenzentrierten $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ -Phase	61
Tabelle 7.1-13: Besetzung der nächsten Nachbarn einer Leerstelle im $\gamma$ -Kupfer / Gallium	63
Tabelle 7.1-14: Mittlere Abstände der Kupfer- und Galliumatome in der idealen und in der realen Elementarzelle	65
Tabelle 7.2-1: Bekannte Phasen im System Silber / Gallium	71
Tabelle 7.2-2: Experimente im System Silber / Gallium	73
Tabelle 7.2-3: Charakterisierte Phasen im System Silber / Gallium	74
Tabelle 7.3-1: Bekannte Phasen im System Nickel / Gallium	81
Tabelle 7.3-2: Charakterisierte Phasen im System Nickel / Gallium	82
Tabelle 7.3-3: Experimente im System Nickel / Gallium	83
Tabelle 7.4-1: Intermetallische Phasen im System Kupfer / Zink	93
Tabelle 7.4-2: Charakterisierte Phasen im System Kupfer / Zink	94
Tabelle 7.4-3: Experimente im System Kupfer / Zink	95
Tabelle 7.5-1: Bekannte Phasen im System Silber / Zink	104
Tabelle 7.5-2: Charakterisierte Phasen im System Silber / Zink	105
Tabelle 7.5-3: Experimente im System Silber / Zink	106

Tabelle 7.6-1: Charakterisierte Phasen im System Nickel / Zink _____	112
Tabelle 7.6-2: Experimente im System Nickel / Zink _____	113
Tabelle 8.1-1: Galliumkonzentration nach mehrtägiger Behandlung mit Salzsäure _____	118
Tabelle 8.1-2: Galliumkonzentrationen nach mehrtägiger Behandlung mit Wasserstoffperoxidlösung _____	120
Tabelle 8.1-3: Galliumkonzentrationen nach mehrtägiger Behandlung von Kupfer / Gallium- Kristallen mit Natronlauge verschiedener Konzentration _____	122
Tabelle 8.1-4: Galliumkonzentrationen nach mehrstündiger Behandlung von Kupfer / Gallium-Kristallen mit Natronlauge verschiedenen Konzentration _____	123
Tabelle 8.1-5: Konzentrationen durch ICP-OES-Analysen eines über 4 Wochen bei 95 °C mit 1m NaOH behandelten Kristalls im Vergleich mit dem nicht behandelten Kristall _____	125
Tabelle 8.1-6: Auswertung zur „Verarmungszone“ nach 4 wöchiger Behandlung mit 1 molarer NaOH bei 95 °C _____	126
Tabelle 8.2-1: ICP-OES-Analyse nach 1 Woche Behandlung mit NaOH bei 350 °C _____	127
Tabelle 8.2-2: Auswertung zur „Verarmungszone“ nach einwöchiger Behandlung mit flüssigem Natriumhydroxid bei 350 °C _____	128
Tabelle 8.2-3: Anpassungs-Parameter für Versuch Profil 2 _____	133
Tabelle 8.2-4: Diffusionskoeffizienten aus verschiedenen Experimenten _____	135
Tabelle 8.4-1: ICP-OES-Analyse der Auflösung von $\gamma$ -Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub> _____	144
Tabelle 8.4-2: Gitterkonstanten für Kupfer aus $\gamma$ -Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub> _____	145

## Literaturverzeichnis:

- [1] *CD-Römp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1995).  
I. Böttger, O. Timpe, R. Gottschall, M. Hävecker, Th. Ressler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chemie*, (submitted 1999).  
M. Hävecker, T. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Bessy-Jahresbericht*, (1998), 418.  
A. Nagy, G. Mestl, T. Ruehle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.*, **179**, (1998), 548.  
A. Nagy, G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, *J. Catal.*, **182**, (1999), 417
- [2] A. van Arkel, *Reine Metalle*, Verlag von Julius Springer, Berlin, (1939).
- [3] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, (1962).
- [4] S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, (1995), 936.  
R. Neddermann, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, (1996), 17.  
R. Neddermann, S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, (1996), 21.  
S. Gerighausen, E. Milke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, (1996), 1542.  
R. Wartchow, S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Krist.*, **212**, (1997), 320.  
S. Gerighausen, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1997), **623**, 1361.  
S. Gerighausen, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, (1998), 1057.  
R. Neddermann, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, (1998), 733.  
R. Neddermann, Dissertation, Hannover, (1998).  
J. Deichsel, Dissertation, Hannover, (1998).  
S. Gerighausen, Dissertation, Hannover (1996).
- [5] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **414**, (1975), 137.
- [6] M. Lee, *J. physic. Chem.*, **62**, (1958), 877.
- [7] A. Grüttner, R. Nesper, H. von Schnering, *Angew. Chem.* **94**, Nr. 12; (1982), 933.
- [8] *dtv-Lexikon der Physik*, Deutscher Taschenbuchverlag GmbH & Co. KG, München, (1970).
- [9] H. Christen, *Struktur und Energie*, Verlag Moritz Diesterweg GmbH Co., (1980)
- [10] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, (1987), 720.
- [11] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, (1990).
- [12] J. Cohen, *The Life of Ludwig Mond*, Methuen, London, (1956).

- 
- [13] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH-Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim (1996).
- [14] A. Fick, *Poggendorfs Annalen*, **94**, (1855).
- [15] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **400**, (1973), 242.
- [16] H. Schäfer, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, (1981), 57.
- [17] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical data of elements and compounds*, Weinheim, Wiley-VCH, 1999
- [18] H. Rickert, *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Springer Verlag, Berlin, (1973).
- [19] J. Crank, *The mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [20] M. Eggersmann, *Diffusion in intermetallischen Phasen des Systems Fe-Al*, Dissertation an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, (1998).
- [21] T. Heumann, *Diffusion in Metallen*, Springer- Verlag, Berlin, (1992).
- [22] J. Ponchon, F. Pichoir, K. Heinrich, D. Newbury Eds, *Electron Probe Quantification*, Plenum Press, New York, (1991), 31.
- [23] W. Schrader, Z. Grobanski, H. Schulze, *Manuskript Einführung in die AES mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP)*, Bodenseewerk Perkin. Elmer & Co GmbH, Überlingen, **28**, (1981).
- [24] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 1. Auflage Teubner Verlag, Stuttgart, (1994).
- [25] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **88**, (1976), 775.
- [26] H. Schäfer, H. Rabeneck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, (1987), 28.
- [27] F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **220**, (1934), 293.
- [28] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, (1991)
- [29] D. Mirzayev, V. Schastlivtsev, S. Karzunov, T. Shron, V. Ul'Yanov, *Phys. Met. Metall.*, **59**, (1985), 138.
- [30] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, The Materials Information Society, (1992), 1411.
- [31] W. Hume-Rothery. F. Lwein, P. Reynolds, *Proc. Roy. Soc. London A.* **157 A**, (1936), 167.
- [32] D. Mirzayev, V. Schastlivtsev, S. Karzunov, *Phys. Met. Metall.*, **59**, (1985) , 138.
- [33] J. Betterton, W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.*, London, **80**, (1952), 459.

- 
- [34] R. Stokhuyzen, J.K. Brandon, P.C. Chieh W.B. Pearson, *Acta Cryst. B*, **30B**, (1974), 2910.
- [35] M. El-Boragy, K. Schubert., *Z. Metallkd.*, **63**, (1972), 52.
- [36] J. Huhey, A. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, (1995).
- [37] A. Winchell., *Elements of Optical Mineralogy*, **II**, **17**.
- [38] H. King, T. Massalski., *Philos. Mag.*, **6**, (1961), 669.
- [39] W. Hoff, R. Stratton, W. Kitchingman., *Acta Crystallogr.*, **17**, (1964), 1471.
- [40] H. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. **539**, **I**, (1953), 13.
- [41] R. Guérin , A. Guivac'h , *J. Appl. Phys.*, New York, **66** (**5**), (1989), 2122.
- [42] S. Bhan, , K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, **17**, (1969), 73.
- [43] E. Hellner, *Z. Metallkd.*, **41**, (1950), 480.
- [44] R. Guérin, A. Guivar'h, *J. Appl. Phys.*, New, York, **66** (**5**), (1989), 2122
- [45] P. Feschotte, P. Eggiman, *J. Less-Common Met.*, **36**, (1974), 15.
- [46] W. Jolley. D. Hull.. *J. Inst. Met.*, **92**, (1964), 129.
- [47] L. Beck, C. Smith, *Trans. Amer. Inst. Mining Metall. Petr. Eng.* **194**, (1952), 1079.
- [48] C. Suryanarayana T. Anantharaman, *Metall. Trans.*, **2**, (1971), 3237.
- [49] G. Bassi, B. Ström, *Z. Metallkd*, **47**, (1956), 16.
- [50] O. Von Heidenstamm, A. Johansson, S. Westman, *Acta Chem. Scand.*, **22**, (1968), 653.
- [51] V. Melikhov, K. Kasymbekova, T. Polyakova, A. Presnyakov, *Phys. Met. Metall.*, **16**, (1963), 54.
- [52] W. Yue. Wang, J. Liu, S. Sun, D. Chen, *Kexue Tongbao*, **22**, (1982), 1383.
- [53] J. Lenz und K. Schubert, *Z. Metallkunde*. **62** (**11**), (1971), 810.
- [54] T.B. Massalski, H.W. King, *Acta Metall.* **10**, (1962), 1171.
- [55] D.A. Davis, E.A. Owen, *Brit. J. Appl. Phys.* (1964), 1309.
- [56] R. Neddermann, Dissertation, Hannover, (1998).
- [57] Y. Matsuo, S. Minamigawa, K. Katada; *Acta Metall*, **25**, (1977), 1179.
- [58] G. Petzow, E.Wagner, *Z. Metallkunde*, **52**, (1961), 736.
- [59] R.E. Marsh, *Acta Cryst*, **7**, (1954), 379.
- [60] B. Henderson, R.J.M. Willox, *Phil. Mag.*, **9**, (1964), 829.
- [61] A. Winchell, *Elements of Optical Mineralogy*, (1927).

- [62] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH-Verlags-GmbH, Weinheim, (1988).
- [63] L. Holborn, A. Baumann, *Ann. Phys.*, **31**, (1910) 549.
- [64] M. Kofler, *Maple V Release 3*, 2. Auflage, Addison-Wesley (Deutschland) GmbH, (1944).
- [65] G. Schulz, *Computersimulationen zur Morphologie und Stabilität von bewegten fest/fest Phasengrenzen im ionenleitenden System AX/BX*, Dissertation, Hannover (1996).
- [66] M. Martin, *Ueber die morphologische Stabilität von ebenen Phasengrenzen im binären Kobaltoxid und in Mehrkomponentensystemen*, Dissertation, Hannover, (1984)
- [67] M. Martin, P. Tigelmann, S. Schimschal-Thölke, G. Schulz, *Sol. Stat. Ionics*, **75**, (1995), 219.
- [68] J. Janek, *Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern*, Habilitationsschrift, Hannover, (1997).
- [69] G. Scheldrick, SHELXS-86  
Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen (1986)
- [70] G. Scheldrick, SHELXL-93.  
Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen (1993)

## ANHANG I. VERWENDETE PHYSIKALISCHE SYMBOLE , EINHEITEN UND ABKÜRZUNGEN

$\Delta_R A_T^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Standardreaktionsenergie
$\Delta_B A_T^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Standardbildungsenergie
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$a$	Aktivität oder linearer Anteil der Wärmekapazität
A,B	Reaktionspartner
A	Ampere
$bp$	boiling point
$c_i$	Konzentration des Stoffes i
$c_p$	Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_v$	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
d	Differenzial
$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroskopie
erf	Errorfunktion
erfc	komplementäre Errorfunktion
$g$	Geometriefaktor
g	Gramm
$\Delta_B H_T^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R H_T^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_B G_T^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R G_T^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta G^M / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	freie Wanderungsenthalpie
ICP-OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy
IPDS	Imaging-Plate-Diffraktion-System
J	Joule
$k$	Boltzmann-Konstante = $1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
$k_A, k_L$	Gewichtungsfaktoren
$K_p / \text{Pa}$	Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck
l	Liter

$l$	Länge
$L$	Lösemittel
$l, i$	laufende Nummer oder Länge
Lit.	Literatur
$m$	Meter
$MWG$	Massenwirkungsgesetz
$n / \text{mol}$	Stoffmenge
QBK	Quellenbodenkörper
$R$	allgemeine Gaskonstante = 8.31441 Joule pro Mol und Kelvin oder Standardabweichung
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
$s$	Sekunde
$S_T^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Bildungsentropie
$\Delta_R S_T^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Reaktionsentropie
SBK	Senkenbodenkörper
$t$	Zeit
$T / ^\circ\text{C}$	Temperatur
$TR / \text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$	Transportrate
$\Delta_B U_T^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Standardbildungsenergie
$\Delta_R U_T^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Standardreaktionsenergie
$V$	Leerstelle (Vacancy)
$V / \text{m}^3$	Volumen
VEK	Valenzelektronenkonzentration
$X_i$	Molenbruch der Komponente $i$
$\Delta$	Differenz
$\lambda$	Gasphasenlöslichkeit
$\Delta\lambda / \text{K}^{-1}$	Löslichkeitsdifferenz pro Kelvin
$\Gamma / \text{s}^{-1}$	Sprunghäufigkeit
$\nu_0 / \text{s}^{-1}$	Anlauffrequenz
$\nu_i$	Stöchiometrikoeffizient
$\omega / \text{s}^{-1}$	Spunghäufigkeit

## ANHANG II. VERWENDETE CHEMIKALIEN

<i>Substanz</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>
Ag (Draht)	Chem. Fabrik Dr. Reininghaus, Mühlheim/Ruhr	chem. rein
Cl <sub>2</sub>	Gerling, Holz & Co	99.8%
Cu (Granulat)	Goodfellow	99.8%
Ga	Freiberger Compound Materials GmbH	reinst (6N)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%, E. Merck AG	med. reinst
HCl	37%, Bayer AG, Leverkusen	chem. rein
I <sub>2</sub>	E. Merck AG	chem. rein
NaOH	Riedel-de Haen AG. Seelze-Hannover	reinst.
Ni (Pulver)	Riedel-de Haen AG. Seelze-Hannover	99.8%
Technovit 4004	Heraeus Kulzer GmbH	
Zn (Stücke)	Riedel-de Haen AG. Seelze-Hannover	chem. rein

### ANHANG III. BENUTZTE GERÄTE

REM	Philips PSEM 500, 25 kV Anodenspannung, Spotsize: 0.125 mm Philips, Eindhoven, The Netherlands 1975  Stereoscan 360, 20 kV Anodenspannung Cambridge Instruments Ltd, Viking Way, Cambridge
EDX	ZAF - / FLS; Software. Leica Link Systems An 10/53 CSI
Pulverdiffraktometer	Stoe Pulverdiffraktometrie-System Stadi P mit PSD Cu-Ka-Strahlung, Anodenstrom 30 mA, 40 kV Anodenspannung Messbereich 5-100°2 $\theta$ , PSD-Schrittweite 0.5 ° Meßzeit / Step: 60s
IPDS-Diffraktometer	Stoe, Darmstadt, Mo-K $\alpha$ -Strahlung , Graphitmonochromator
AED2-Vierkreis- diffraktometer	Stoe, Darmstadt, Mo-K $\alpha$ -Strahlung , Graphitmonochromator
CAL 3200	Autotune Temperature Controller, CAL Controls Ltd, Hitchin, Herts, UK.
ICP-OES	Spectroflame EOP, Spectro Analytical Instruments GmbH, Boschstrasse 10, D-47533 Kleve Plasmaleistung: 1200 W, Emmissionslinien: Cu : 224.700 nm; Ga : 294.364 nm
Digitalkamera	CF 20 DX (ISA-Bus) Digitale Farbkamera, 1/2" CCD, Software: Kappa ImageBase - Time Lapse Kappa Messtechnik GmbH
Mikroskop	BX60F3 Mikroskop mit MPL5XBD bis MPL100XBD Objektiven Olympus Optical Co. (Europe) GmbH
Mikrosonde	Typ Camebax Microbeam, Fa. Cameca mit vier Kristallspektrometern Software: XMAS-Oberfläche und PAP- Matrixkorrektur Zählzeit = 10s; Strahlstrom = 18 nA, Beschleunigungsspannung =18 kV

## ANHANG IV. VERWENDETE THERMODYNAMISCHE DATEN

Abschätzungen der thermodynamischen Daten

Thermodynamische Zustandsgrößen für gasförmige Substanzen

<i>Substanz</i>	$\Delta_B H^0$	$S^0$	$c_p$ <i>a</i>	$/ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$			<i>Quelle:</i>
	$/ kJ \cdot mol^{-1}$	$/ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
Ag <sub>s</sub>	0.0	42.7	24.22	2.74	0.00	2.84	{ 1 }
AgI	155.9	275.1	38.92	0.00	-0.13	0.00	{ 1 }
Ag <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	13	511	133				{ 2 }
AgZnI <sub>3</sub>	-113.6	350	130				{ 3 }
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-1295.7	475.0	180.92	1.05	-2.04		{ 1 }
Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	-489.5	597.4	182.42	0.26	-1.02		{ 1 }
Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-2621.6	387.3	182.05	0.33	-6.56		{ 1 }
AlCl <sub>3</sub>	-584.6	314.5	81.97	0.63	-0.99		{ 1 }
Cu <sub>s</sub>	0.0	33.2	20.53	8.61	0.16		{ 1 }
Cu <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	-979	585	202.54				{ 4 }
Cu <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	-1275.1	522.9	255.64				{ 5 }
Cu <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	-485.6	683.9	255.64				{ 6 }
CuZnI <sub>3</sub>	-123.5	334.6	129.3	0.00	-0.1		{ 7 }
Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-263.7	429.5	132.88	0.08	-0.77		{ 1 }
Cu <sub>3</sub> AlCl <sub>6</sub>	-1545	672	255.64				{ 4 }
Cu <sub>3</sub> GaCl <sub>6</sub>	-139.7	299.6	202.54				{ 8 }
Cu <sub>3</sub> GaI <sub>6</sub>	17.3	327.9	202.54				{ 6 }
Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	-16.7	464.5	133.18	-0.08	-0.36		{ 1 }
Cu <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	-393.3	507.1	180.50				{ 9 }
CuCl	91.1	237.2	37.36	0.50	-0.22		{ 1 }
CuI	142.3	255.7	37.41	0.50	-0.10		{ 1 }
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-951.6	500.5	181.46	0.90	-1.49		{ 1 }
Ga <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	-324.1	667.7	182.42	0.26	-1.02		{ 1 }
GaCl <sub>3</sub>	-422.9	325.1	82.43	0.44	-0.68		{ 1 }
GaI	17.2	259.6	37.99	0.66	-0.15		{ 1 }
GaI <sub>3</sub>	-137.6	386.0	82.76	0.21	-0.57		{ 1 }

Substanz	$\Delta_B H^0$	$\Delta_B S^0$	$c_p$	$/ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$			Lit:
	$/ kJ \cdot mol^{-1}$	$/ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	a	b	c	d	
I	106.8	180.8	20.39	0.40	0.03		{ 1 }
I <sub>2</sub>	62.2	260.2	37.25	0.78	-0.05		{ 1 }
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	-3894.8	525.1	273.05	5.10	-4.85		{ 1 }
NaAlF <sub>4</sub>	-1841.0	344.9	128.67	2.42	-2.39		{ 1 }
NaF <sub>s</sub>	-573.6	51.3	45.05	16.04	-0.26		{ 1 }
Ni <sub>s</sub>	0.0	29.9	19.36	22.46	0.02		{ 1 }
Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-285.4	462.3	144.96				{ 10 }
Ni <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	-61.6	569.6	144.96				{ 6 }
NiCl <sub>2</sub>	-70.2	298.2	68.29	-0.97	-0.66		{ 1 }
NiCl <sub>2,s</sub>	-305.3	98.0	73.19	13.12	-0.48		{ 1 }
NiGa <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	-1206.5	648.4	215.38	8.58	-25.19		{ 11 }
NiGa <sub>2</sub> I <sub>8</sub>	-463	518	215	9	-25		{ 6 }
NiGaI <sub>5</sub>	-193	619	164				{ 13 }
NiI	246.9	270.2	39.50	0.85	-0.28		{ 1 }
NiI <sub>2</sub>	247.4	294.3	39.50				{ 6 }
NiZnI <sub>4</sub>	-149	478	157				{ 14 }
Zn	0.0	41.6	21.33	11.65	0.05		{ 1 }
Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-639.4	419.3	122.20				{ 15 }
Zn <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	-235.8	359.6	169.90				{ 6 }
ZnI <sub>2</sub>	-63.4	328.2	58.16				{ 1 }

- { 1 } M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical data of elements and compounds*, Weinheim, Wiley-VCH, (1999)
- { 2 } M. Binnewies, H. Schäfer, *Z. anorg. Chem.* **395**, (1973) 63.  
Näherung:  $c_p(\text{Ag}_3\text{I}_3) = c_p(\text{Cu}_3\text{I}_3)$
- { 3 } Näherung:  $1/3 \text{Ag}_3\text{I}_3 + 1/2 \text{Zn}_2\text{I}_4 \rightarrow \text{AgZnI}_3$   
 $\Delta_R H^0 \approx 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_R S^0 \approx 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $\Delta c_p \approx 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- { 4 } H. Schäfer, H. Rabeneck, *Z. anorg. allg. Chem.*, **443**, (1978), 28.  
 $2 \text{CuCl}_{f,g} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_{8,g}$   
 $\Delta_R H^0 = 25 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_R S^0 = 22 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  (siehe Kapitel 7.1.1)
- { 5 } Gegenüberstellung  $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$   $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Cl}_z$  (siehe Kapitel 7.1.1)
- { 6 } Gegenüberstellung mit den Chloriden (siehe Kapitel 3.5)
- { 7 } Näherung:  $1/3 \text{Cu}_3\text{I}_3 + 1/2 \text{Zn}_2\text{I}_4 \rightarrow \text{CuZnI}_3$   
 $\Delta_R H^0 \approx 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_R S^0 \approx 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $\Delta c_p \approx 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

- { 8 } H. Schäfer, H. Rabeneck, *Z. anorg. allg. Chem.*, **443**, (1978), 28.  
 Näherung:  $3 \text{CuCl}_f + 0.5 \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightarrow \text{Cu}_3\text{AlCl}_{6,g}$   
 $\Delta_R H^0 = 80 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_R S^0 = 85 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  (siehe Kapitel 7.1.1)
- { 9 } G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **435**, (1977), 33.
- { 10 } H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. anorg. Allg. Chem.* **410**, (1974), 251.
- { 11 } O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. Pergamon Press, Oxford, (1983)
- { 12 } H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **414**, (1996), 151.  
 $\text{NiCl}_{2,g} + \text{Al}_2\text{Cl}_{6,g} \rightarrow \text{NiAl}_2\text{Cl}_{8,g}$   
 $\Delta_R H^0 = 54 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta_R S^0 = 46 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ;  $\Delta_C p = -4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- { 13 } für Reaktionen des Typs:  $\frac{1}{2} \text{M}_2\text{X}_{4,g} + \frac{1}{2} \text{Ga}_2\text{X}_{6,g} \rightarrow \text{MGaX}_{5,g}$   
 gilt näherungsweise:  $\Delta_R H^0 = 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_R S^0 = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $\Delta_C p = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- { 14 } für Reaktionen des Typs:  $\frac{1}{2} \text{M}_2\text{X}_{4,g} + \frac{1}{2} \text{Zn}_2\text{X}_{4,g} \rightarrow \text{MZnX}_{4,g}$   
 gilt näherungsweise:  $\Delta_R H^0 = 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_R S^0 = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ,  $\Delta_C p = 0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- { 15 } I. Barin, *Thermochemical Data of pure substances*, **2. Auflage**, Verlag Chemie, Weinheim, (1992)

## ANHANG V. BASIC-PROGRAMME

a) Basic-Programm zur Berechnung der Löslichkeiten im System Kupfer / Gallium nach der  $K_p$ -Methode

```

'*****
' globale Variablendeklaration
Public System_Name$
Public Name_Diagramm_Sheet$
Public Name_Ausgabe_Sheet$
Public Beschriftung_X$
Public Beschriftung_y$
Public zeile
Public spalte
Global T As Integer
Global a As Double
Global b As Double
Global c As Double
Global d As Double
Global dH As Double
Global dS As Double

'*****
' Initialisierung
'
Sub Lös_Rech()
' Löslichkeit des Systems Cu/Ga
System_Name$ = "Cu / Ga"
Name_Diagramm_Sheet$ = "Diagramm"
Name_Ausgabe_Sheet$ = "Ausgabe"
Beschriftung_X$ = "T / °C"
Beschriftung_y$ = "Löslichkeit"

' Tabelle auswählen
Worksheets("Ausgabe").Activate
Lösche_Sheet
zeile = 1: spalte = 1
Feld_anwählen
xpos = 2
AnzRkten# = 8

Dim H(10)
Dim S(10)
Dim K#(10)
Dim G#(10)

' Start und Endtemperatur
tstart = 273: tend = 2000: Schritte = 50
bereichzeile = Int(tend - tstart) / Schritte
' Löslichkeitsbereich
LMin = 0: LMax = 1
' Schrittweite
Schrittweite = Int((tend - tstart) / Schritte)
' Beschriftungen
Cells(1, 1) = "T/°C"
Cells(1, 2) = " (Cu) "
Cells(1, 3) = " (Ga) "
Cells(1, 4) = "CuI"
Cells(1, 5) = "Cu3I3"
Cells(1, 7) = "GaI"
Cells(1, 8) = "GaI3"
Cells(1, 9) = "Ga2I6"
Cells(1, 10) = "Cu3GaI6"

```

```
Cells(1, 11) = "Cu2Ga2I8"
Cells(1, 12) = "I2"
Cells(1, 13) = "I"
```

```
'*****
```

```
'THERMODYNAMIK:
```

```
'Einwaage Iod
m = 10 / 1000
'Molmasse Iod
mm = 253.8
'Ampullen-Volumen
V = 7 * 10 ^ -1 ' aus 10 ^ -6 (m^c3) und 1Pa = 10^5 N/m^2
R = 8.31441
```

```
'Druck bei 298 K
p298 = (m / mm) * R * 298 / V
'Aktivität
aCu = 0.9: aGa = 0.1
```

```
For T = tstart To tend Step Schritte
```

```
' Cu+0.5*I2 -> CuI
```

```
'Cu
dH = 0: dS = 33.2: a = 20.53: b = 8.61: c = 0.16
TD
HCu = dH: SCu = dS
'CuI
dH = 142300: dS = 255.7: a = 37.41: b = 0.5: c = -0.1
TD
HCuI = dH: SCuI = dS
'I2
dH = 62200: dS = 260.2: a = 37.25: b = 0.78: c = -0.05
TD
HI2 = dH: SI2 = dS
H(1) = HCuI - HCu - (0.5 * HI2)
S(1) = SCuI - SCu - (0.5 * SI2) 'H(1) = 111150: S(1) = 92.28
```

```
' 3 CuI -> Cu3I3
```

```
'Cu3I3
dH = -16700: dS = 464.5: a = 133.18: b = -0.08: c = -0.36
TD
HCu3I3 = dH: SCu3I3 = dS
H(2) = HCu3I3 - (3 * HCuI)
S(2) = SCu3I3 - (3 * SCuI) ' H(2) = -443670: S(2) = -302.6
```

```
' Ga+ 0,5 I2 -> GaI
```

```
'Ga (1)
dH = 5700: dS = 59.7: a = 24.38: b = 2.29: c = 0.31
TD
HGa = dH: SGa = dS
'GaI
dH = 17200: dS = 259.6: a = 37.99: b = 0.66: c = -0.15
TD
HGaI = dH: SGaI = dS
H(3) = HGaI - HGa - (0.5 * HI2)
S(3) = SGaI - SGa - (0.5 * SI2) ' H(3) = -19600 : S(3) = 69.8
```

```
' Ga + 1.5* I2 -> GaI3
```

```
'GaI3
dH = -137600: dS = 386: a = 82.73: b = 0.21: c = -0.57
TD
HGaI3 = dH: SGaI3 = dS
H(4) = HGaI3 - HGa - (1.5 * HI2)
S(4) = SGaI3 - SGa - (1.5 * SI2) ' H(4) = 236600 : S(4) = -64
```

```

' 2 GaI3 -> Ga2I6
  'Ga2I6
  dH = -324100: dS = 667.7: a = 182.42: b = 0.26: c = -1.02
  TD
  HGa2I6 = dH: SGa2I6 = dS
  H(5) = HGa2I6 - (2 * HGaI3)
  S(5) = SGa2I6 - (2 * SGaI3) '      H(5) = -48974: S(5) = -104.24

' I2 -> 2 I
  'I
  dH = 106800: dS = 180.8: a = 20.39: b = 0.4: c = 0.28
  TD
  HI = dH: SI = dS
  H(6) = (2 * HI) - HI2
  S(6) = (2 * SI) - SI2 '      H(6) = 151340: S(6) = 101.25

' 3 CuI,g + 0,5 Ga2I6,g -> Cu3GaI6,g
  'Cu3GaI6,g
  dH = -309000: dS = 843: a = 244: b = 0: c = 0
  TD
  HCu3GaI6 = dH: SCu3GaI6 = dS
  H(7) = HCu3GaI6 - 0.5 * HGa2I6 - 3 * HCuI
  S(7) = SCu3GaI6 - 0.5 * SGa2I6 - 3 * SCuI

' 2 CuI,g + Ga2Cl6,g -> Cu2Ga2I8,g
  'Cu2Ga2I8,g
  dH = -460000: dS = 1087: a = 284: b = 0: c = 0
  TD
  HCu2Ga2I8 = dH: SCu2Ga2I8 = dS
  H(8) = HCu2Ga2I8 - HGa2I6 - 2 * HCuI
  S(8) = SCu2Ga2I8 - SGa2I6 - 2 * SCuI

For lauf = 1 To AnzRkten#
  G#(lauf) = (H(lauf) - T * S(lauf)) - (R * (T - 298)) + (Log(T /
298)) * R * T
  K#(lauf) = Exp(-G#(lauf) / (R * T))
Next lauf
p0# = (m / mm) * R * T / V ' in bar
I2# = p0#

Do
  CuI# = K(1) * aCu * Sqr(I2#)
  Cu3I3# = K(2) * ((CuI#) ^ 3)
  GaI# = K(3) * aGa * Sqr(I2#)
  GaI3# = (K(4) * aGa * (I2# ^ 1.5))
  Ga2I6# = K(5) * (GaI3# ^ 2)
  I# = Sqr(K(6) * I2#)
  Cu3GaI6# = K(7) * 0.5 * Ga2I6# * (CuI# ^ 3)
  Cu2Ga2I8# = K(8) * (Ga2I6#) * (CuI# ^ 2)
  x# = (2 * I2# + I# + CuI# + 3 * Cu3I3# + GaI# + 3 * GaI3# + 6 *
Ga2I6# + 6 * Cu3GaI6# + 8 * Cu2GaI8#)
  I2# = I2# * ((p0# / x#) ^ 0.3)
  Loop Until Abs((x# / p0#) - 1) < 0.000001
  lCu# = (CuI# + 3 * Cu3I3# + 3 * Cu3GaI6# + 2 * Cu2Ga2I8#) / (x#)
  lGa# = (GaI + GaI3# + 2 * Ga2I6# + Cu3GaI6# + Cu2Ga2I8#) / (x#)

'*****
'Print in Zellen
If xpos / 15 = Int(xpos / 15) Then
  zeile = xpos: spalte = 1
  Feld_anwählen
End If

Cells(xpos, 1) = T - 273
Cells(xpos, 2) = lCu

```

```
Cells(xpos, 3) = 1Ga
Cells(xpos, 4) = CuI * 10 ^ 5
Cells(xpos, 5) = Cu3I3 * 10 ^ 5
Cells(xpos, 7) = GaI * 10 ^ 5
Cells(xpos, 8) = GaI3 * 10 ^ 5
Cells(xpos, 9) = Ga2I6 * 10 ^ 5
Cells(xpos, 10) = Cu3GaI6 * 10 ^ 5
Cells(xpos, 11) = Cu2Ga2I8 * 10 ^ 5
Cells(xpos, 12) = I2 * 10 ^ 5
Cells(xpos, 13) = I * 10 ^ 5
xpos = xpos + 1

Next T
zeile = 1: spalte = 1
End Sub

Sub TD()
    dH = dH + (a * (T - 298)) + b * 0.5 * ((10 ^ (-3)) * ((T ^ 2) -
(298 ^ 2))) + c * (10 ^ 6) * ((1 / 298) - (1 / T))
    dS = dS + (a * ((Log(T / 298)))) + b * (10 ^ -3) * (T - 298) - c *
0.5 * 10 ^ 6 * ((T ^ (-2)) - (298 ^ (-2))) ' ist LN !
End Sub
```

## b) Visual-Basic-Programm zur Simulation der Konzentrationsprofile

```

'*****
Sub Co_Start_Click()
Dim cu(1000, 2)
Dim ga(1000, 2)
Dim v(1000, 2)

'Initial
xende = 20
tende = 100
xschrittzahl = 1
tschrittzahl = 100
xschritte = xende / xschrittzahl
tschritte = tende / tschrittzahl
cu0 = 0.9 'Kristallstart
ga0 = 0.01 'Ga-Rand
g = 4 'Geometriefaktor

For lauf = 0 To xende
    cu(lauf, 1) = cu0
    cu(lauf, 2) = cu0
    ga(lauf, 1) = 1 - cu0
    ga(lauf, 2) = 1 - cu0
    v(lauf, 1) = 0
    v(lauf, 2) = 0
Next
Open "c:\!temp\cu_ausgabe.txt" For Output As 1
Open "C:\!temp\ga_ausgabe.txt" For Output As 2
Open "C:\!temp\v_ausgabe.txt" For Output As 3
Open "C:\!temp\ga_relativ.txt" For Output As 4

For laufnr = 1 To 4
    Print #laufnr, "Xende tende"
    Print #laufnr, xende;
    Print #laufnr, tende
    For xlauf = 1 To xende Step xschrittzahl
        Print #laufnr, (xlauf);
    Next
    Print #laufnr, ""
Next

'*****
'Programmschleife
v(0, 1) = 0.1
v(0, 2) = 0.1
For t = 1 To tende Step tschritte 'Anzahl Sprünge
    ga(0, 2) = ga0
    garmin = (ga(0, 1) * v(1, 1)) / g
    garmax = (v(0, 1) * ga(1, 1)) / g

    curmin = (cu(0, 1) * v(1, 1)) / g
    curmax = (v(0, 1) * cu(1, 1)) / g
    cu(0, 2) = cu(0, 1) + curmax - curmin

    v(0, 2) = 1 - cu(0, 2) - ga(0, 2)

    For x = 1 To xende - 1
        vlmin = (v(x, 1) * (1 - v(x - 1, 1))) / g
        vrmin = (v(x, 1) * (1 - v(x + 1, 1))) / g
        vlmax = (v(x - 1, 1) * (1 - (v(x, 1)))) / g
        vrmax = (v(x + 1, 1) * (1 - (v(x, 1)))) / g
        v(x, 2) = v(x, 1) + vlmax + vrmax - vlmin - vrmin

        culmin = (cu(x, 1) * v(x - 1, 1)) / g

```

```

    curmin = (cu(x, 1) * v(x + 1, 1)) / g
    culmax = (v(x, 1) * cu(x - 1, 1)) / g
    curmax = (v(x, 1) * cu(x + 1, 1)) / g
    cu(x, 2) = cu(x, 1) + culmax + curmax - culmin - curmin

    galmin = (ga(x, 1) * v(x - 1, 1)) / g
    garmin = (ga(x, 1) * v(x + 1, 1)) / g
    galmax = (v(x, 1) * ga(x - 1, 1)) / g
    garmax = (v(x, 1) * ga(x + 1, 1)) / g
    ga(x, 2) = ga(x, 1) + galmax + garmax - galmin - garmin
Next

'*****
'Ausgabe
  For lauf = 0 To xende
    cu(lauf, 1) = cu(lauf, 2)
    ga(lauf, 1) = ga(lauf, 2)
    v(lauf, 1) = v(lauf, 2)
  Next

  For laufnr = 1 To 4
    Print #laufnr, (t);
  Next
  For x = 0 To xende Step xschrittzahl
    Print #1, cu(x, 2);
    Print #2, ga(x, 2);
    Print #3, v(x, 2);
  Next
  Print #1, ""
  Print #2, ""
  Print #3, ""
  Print #4, ""
Next
Close #1
Close #2
Close #3
Close #4
End
End Sub

```

## ANHANG VI. PARTIALDRÜCKE IM SYSTEM KUPFER / GALLIUM / IOD

T/°C	CuI / 10 <sup>5</sup> Pa	Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> / 10 <sup>5</sup> Pa	GaI / 10 <sup>5</sup> Pa	GaI <sub>3</sub> / 10 <sup>5</sup> Pa	Ga <sub>2</sub> I <sub>6</sub> / 10 <sup>5</sup> Pa	Cu <sub>3</sub> GaI <sub>6</sub> / 10 <sup>5</sup> Pa	Cu <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> I <sub>8</sub> / 10 <sup>5</sup> Pa	I <sub>2</sub> / 10 <sup>5</sup> Pa	I / 10 <sup>5</sup> Pa
0	8.5·10 <sup>-27</sup>	7.1·10 <sup>-20</sup>	6.6·10 <sup>-04</sup>	1.6·10 <sup>+02</sup>	2.1·10 <sup>+03</sup>	8.3·10 <sup>-98</sup>	2.2·10 <sup>-39</sup>	7.1·10 <sup>-25</sup>	3.9·10 <sup>-22</sup>
100	1.2·10 <sup>-16</sup>	3.4·10 <sup>-12</sup>	1.8·10 <sup>+00</sup>	2.5·10 <sup>+03</sup>	1.6·10 <sup>+03</sup>	2.8·10 <sup>-81</sup>	2.3·10 <sup>-45</sup>	5.7·10 <sup>-16</sup>	8.4·10 <sup>-14</sup>
200	6.2·10 <sup>-11</sup>	4.1·10 <sup>-08</sup>	1.2·10 <sup>+02</sup>	6.5·10 <sup>+03</sup>	4.2·10 <sup>+02</sup>	2.8·10 <sup>-73</sup>	2.2·10 <sup>-50</sup>	5.4·10 <sup>-11</sup>	4.5·10 <sup>-09</sup>
300	2.8·10 <sup>-07</sup>	1.2·10 <sup>-05</sup>	1.6·10 <sup>+03</sup>	8.2·10 <sup>+03</sup>	8.4·10 <sup>+01</sup>	5.2·10 <sup>-69</sup>	1.3·10 <sup>-54</sup>	7.5·10 <sup>-08</sup>	4.8·10 <sup>-06</sup>
400	9.0·10 <sup>-05</sup>	4.4·10 <sup>-04</sup>	8.8·10 <sup>+03</sup>	7.5·10 <sup>+03</sup>	1.7·10 <sup>+01</sup>	1.1·10 <sup>-66</sup>	2.8·10 <sup>-58</sup>	1.0·10 <sup>-05</sup>	6.0·10 <sup>-04</sup>
500	5.2·10 <sup>-03</sup>	3.4·10 <sup>-03</sup>	2.5·10 <sup>+04</sup>	3.9·10 <sup>+03</sup>	1.6·10 <sup>+00</sup>	5.9·10 <sup>-66</sup>	5.9·10 <sup>-62</sup>	2.8·10 <sup>-04</sup>	1.8·10 <sup>-02</sup>
600	8.4·10 <sup>-02</sup>	5.7·10 <sup>-03</sup>	3.8·10 <sup>+04</sup>	8.7·10 <sup>+02</sup>	3.6·10 <sup>-02</sup>	7.1·10 <sup>-67</sup>	3.8·10 <sup>-66</sup>	1.8·10 <sup>-03</sup>	1.7·10 <sup>-01</sup>
700	6.3·10 <sup>-01</sup>	5.0·10 <sup>-03</sup>	4.5·10 <sup>+04</sup>	1.6·10 <sup>+02</sup>	6.6·10 <sup>-04</sup>	2.0·10 <sup>-68</sup>	3.0·10 <sup>-70</sup>	5.8·10 <sup>-03</sup>	8.9·10 <sup>-01</sup>
800	3.2·10 <sup>+00</sup>	4.2·10 <sup>-03</sup>	5.0·10 <sup>+04</sup>	3.9·10 <sup>+01</sup>	2.4·10 <sup>-05</sup>	7.5·10 <sup>-70</sup>	9.1·10 <sup>-74</sup>	1.5·10 <sup>-02</sup>	3.4·10 <sup>+00</sup>
900	1.2·10 <sup>+01</sup>	3.6·10 <sup>-03</sup>	5.5·10 <sup>+04</sup>	1.3·10 <sup>+01</sup>	1.7·10 <sup>-06</sup>	4.4·10 <sup>-71</sup>	9.3·10 <sup>-77</sup>	3.3·10 <sup>-02</sup>	1.0·10 <sup>+01</sup>
1000	3.7·10 <sup>+01</sup>	3.2·10 <sup>-03</sup>	5.9·10 <sup>+04</sup>	5.0·10 <sup>+00</sup>	2.0·10 <sup>-07</sup>	3.7·10 <sup>-72</sup>	2.5·10 <sup>-79</sup>	6.8·10 <sup>-02</sup>	2.7·10 <sup>+01</sup>
1100	9.7·10 <sup>+01</sup>	3.0·10 <sup>-03</sup>	6.4·10 <sup>+04</sup>	2.4·10 <sup>+00</sup>	3.4·10 <sup>-08</sup>	4.3·10 <sup>-73</sup>	1.5·10 <sup>-81</sup>	1.3·10 <sup>-01</sup>	6.1·10 <sup>+01</sup>
1200	2.2·10 <sup>+02</sup>	2.8·10 <sup>-03</sup>	6.9·10 <sup>+04</sup>	1.3·10 <sup>+00</sup>	8.2·10 <sup>-09</sup>	6.3·10 <sup>-74</sup>	1.6·10 <sup>-83</sup>	2.3·10 <sup>-01</sup>	1.3·10 <sup>+02</sup>
1300	4.6·10 <sup>+02</sup>	2.7·10 <sup>-03</sup>	7.3·10 <sup>+04</sup>	8.1·10 <sup>-01</sup>	2.5·10 <sup>-09</sup>	1.1·10 <sup>-74</sup>	2.7·10 <sup>-85</sup>	4.0·10 <sup>-01</sup>	2.4·10 <sup>+02</sup>
1400	8.7·10 <sup>+02</sup>	2.5·10 <sup>-03</sup>	7.7·10 <sup>+04</sup>	5.3·10 <sup>-01</sup>	9.0·10 <sup>-10</sup>	2.3·10 <sup>-75</sup>	7.2·10 <sup>-87</sup>	6.4·10 <sup>-01</sup>	4.3·10 <sup>+02</sup>

## ANHANG VII. DIFFUSIONS DATEN PROFIL 1

$x / \mu\text{m}$	Atom% Ga	$x / \mu\text{m}$	Atom% Ga	$x / \mu\text{m}$	Atom% Ga
0	0	205	10.3539	425	10.4672
5	7.367	225	9.9212	445	10.6255
25	7.599	245	10.1997	465	10.67
45	9.215	265	10.0064	485	10.1028
65	8.641	285	10.0693	505	9.9169
85	9.521	305	10.0176	525	10.4361
105	9.785	325	10.1002	545	8.8303
125	10.166	345	10.4174	565	5.4015
145	10.222	365	10.5792	575	0
165	11.003	385	10.0197		
185	10.083	405	10.6323		

ANHANG VIII. ATOMLAGEN DER  $\gamma$ -PHASE IM SYSTEM KUPFER /  
GALLIUM

<i>D</i>	$2\theta/^\circ$	<i>I(rel)</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>D</i>	$2\theta/^\circ$	<i>I(rel)</i>	<i>H</i>	<i>K</i>	<i>L</i>
6.174	14.3350	0.22	1	1	0	1.260	75.3593	3.93	4	4	4
4.366	20.3263	0.01	2	0	0	1.235	77.1957	2.49	7	1	0
3.564	24.9611	0.59	2	1	1				5	4	3
3.087	28.9006	0.48	2	2	0				5	5	0
2.520	35.5913	6.22	2	2	2	1.211	79.0188	0.69	6	4	0
2.333	38.5510	5.23	3	2	1	1.188	80.8307	15.71	6	3	3
2.183	41.3300	0.02	4	0	0				5	5	2
2.058	43.9634	100	3	3	0				7	2	1
			4	1	1	1.167	82.6335	0.76	6	4	2
1.952	46.4768	1.18	4	2	0	1.146	84.4289	0.43	7	3	0
1.861	48.8895	4.42	3	3	2	1.109	88.0051	1.3	7	3	2
1.782	51.2166	2.24	4	2	2				6	5	1
1.712	53.4700	2.84	4	3	1	1.091	89.7894	0.07	8	0	0
			5	1	0	1.075	91.5735	7.81	8	1	1
1.594	57.7934	1.82	5	2	1				7	4	1
1.543	59.8783	0.42	4	4	0				5	5	4
1.497	61.9201	0.44	5	3	0	1.059	93.3591	0.75	6	4	4
			4	3	3				8	2	0
1.455	63.9237	8.44	4	4	2	1.044	95.1480	0.8	6	5	3
			6	0	0	1.029	96.9420	2.88	8	2	2
1.416	65.8936	1.06	6	1	1				6	6	0
			5	3	2	1.015	98.7428	0.55	8	3	1
1.347	69.7472	0.22	5	4	1				7	4	3
1.316	71.6376	0.2	6	2	2				7	5	0
1.287	73.5074	2.88	6	3	1						

ANHANG IX. DATEN ZUR STRUKTURLÖSUNG VON  $\gamma$ - $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ a) Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ 

Verbindung	$\text{Cu}_9\text{Ga}_4$
Kristallsystem	I -4 3 m
Raumgruppe	217
Gitterparameter	$a = 873.10(10)\text{pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 873.10(10)\text{pm}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 873.10(10)\text{pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen der Elementarzelle	$665.57(13) \cdot 10^6 \text{pm}^3$
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4
röntgenographische Dichte	$8.490 \text{g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu$	$43.9 \text{mm}^{-1}$
F(000)	1540
Kristallabmessungen	$1.5 \cdot 0.15 \cdot 0.04 \text{mm}^3$
Temperatur	300(2) K
Wellenlänge	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 71.073 \text{pm}$ )
Winkelbereich der Datensammlung	$3.30^\circ$ bis $28.11^\circ$
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11; -11 \leq k \leq 11; -11 \leq l \leq 11$
Zahl der gemessenen Reflexe	3477
Zahl der unabhängigen Reflexe	174
beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	169
Interner R-Wert	0.1218
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [69] und SHELXL-93 [70]
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an $F^2$ . kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	18

Goof	1.194
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0151$ ; $wR_2 = 0.0316$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0161$ ; $wR_2 = 0.0319$
Flack-x-Parameter	0.0(2)
Extinktionskoeffizient $\epsilon$	0.0034(3)
Restelektronendichten min. / max.	$-0.460 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3} / 0.646 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$

b) Atomlagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2$ ) für  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$

Atom	$x / \text{pm}^2$	$y / \text{pm}^2$	$z / \text{pm}^2$	$U_{\text{äq}}$	Besf.
Cu1	0.3552(1)	0	0	89(2)	1
Cu2	0.3271(1)	0.3271(1)	0.3271(1)	76(2)	1
Cu3 / Ga1	0.1130(1)	0.1130(1)	0.1130(1)	160(3)	0.47(1) / 0.53(1)
Cu4 / Ga2	0.3133(1)	0.3133(1)	0.0320(1)	122(2)	0.49(1) / 0.51(1)

c) Anisotrope thermische Auslenkungsparameter

(definiert als Temperaturfaktor in der Form:  $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ ) für  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$ .

Atom	$U_{11} / \text{pm}^2$	$U_{22} / \text{pm}^2$	$U_{33} / \text{pm}^2$	$U_{23} / \text{pm}^2$	$U_{13} / \text{pm}^2$	$U_{12} / \text{pm}^2$
Cu1	66(3)	101(2)	101(2)	26(3)	0	0
Cu2	76(2)	76(2)	76(2)	12.5(19)	12.5(19)	12.5(19)
Cu3	160(3)	160(3)	160(3)	80(2)	80(2)	80(2)
Ga1	160(3)	160(3)	160(3)	80(2)	80(2)	80(2)
Cu4	136(2)	136(2)	93(3)	-28.9(14)	-28.9(14)	-21(3)
Ga2	136(2)	136(2)	93(3)	-28.9(14)	-28.9(14)	-21(3)

## d) Ausgewählte Bindungslängen [pm]

<i>Atome</i>	<i>Abstand / pm</i>	<i>Atome</i>	<i>Abstand / pm</i>
Cu1-M2#1	250.7(1)	M1-Cu1#11	253.4(1)
Cu1-M2#2	250.7(1)	M1-Cu1#10	253.4(1)
Cu1-Cu1#3	252.8(1)	M1-M2#10	257.2(1)
Cu1-M1#4	253.4(1)	M1-M2	257.2(1)
Cu1-M1	253.4(1)	M1-M2#11	257.2(1)
Cu1-Cu2#5	266.3(1)	M1-Cu2#5	260.4(1)
Cu1-Cu2#6	266.3(1)	M1-Cu2#6	260.4(1)
Cu1-M2	277.4(1)	M1-Cu2#12	260.4(1)
Cu2-M2#7	249.1(1)	M2-Cu2#5	249.1(1)
Cu2-M2#8	249.1(1)	M2-Cu1#13	250.7(1)
Cu2-M2#9	249.1(1)	M2-M2#1	258.7(1)
Cu2-M2#10	258.2(1)	M2-M2#7	258.7(1)
Cu2-M2	258.2(1)	M2-M2#14	258.7(1)
Cu2-M2#11	258.2(1)		

M1= 47 Atom% Cu3 + 53 Atom% Ga1

M1= 49 Atom% Cu4 + 51 Atom% Ga2

Symmetrie-transformationen zur Erzeugung der äquivalenten Atome:

- #1  $-z+1/2, -x+1/2, y-1/2$  #2  $-z+1/2, x-1/2, -y+1/2$   
 #3  $-x+1, y, -z$  #4  $x, -y, -z$  #5  $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$   
 #6  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$  #7  $z+1/2, -x+1/2, -y+1/2$   
 #8  $-y+1/2, z+1/2, -x+1/2$  #9  $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$   
 #10  $y, z, x$  #11  $z, x, y$  #12  $x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$   
 #13  $y+1/2, -z+1/2, -x+1/2$  #14  $-y+1/2, -z+1/2, x-1/2$

## Lebenslauf:

Name: Plaggenborg  
Vorname: Thorsten  
  
Geboren am: 26.01.1970  
in: Hannover  
Wohnhaft in: 30419 Hannover  
Obentrautstr. 64  
Telefon: 05 11 / 75 86 08

### *SCHULISCHER UND BERUFLICHER WERDEGANG:*

Aug. 1976 – Juni 1980      Grundschule Molbergen  
  
Aug. 1980 – Juni 1982      Orientierungsstufe Lastrup  
  
Aug. 1982 – Juni 1986      Realschule Cloppenburg  
  
Abschluß: Erweiterter Sekundarabschluß I  
  
Aug. 1986 – Juni 1989      Fachgymnasium Technik BBSII Cloppenburg  
  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife  
  
Juni 1989 – Aug. 1990      Grundwehrdienst beim 3. Beobachtungsbattalion 113  
(Delmenhorst)

- Okt. 1990 – Jan. 1997      Diplomstudium Chemie an der Universität Hannover  
Diplomarbeit im Fach Physikalische Chemie  
„Bildung von ionenleitenden Schichten durch plasma-  
anodische Oxidation“
- Sep. 1995 – Mai 1996      Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für  
Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik,  
Universität Hannover
- März 1997 – heute      Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische  
Chemie der Universität Hannover

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

Hannover, im November 1999

Thorsten Plaggenborg