

**ZUM CHEMISCHEN TRANSPORT  
BINÄRER UND TERNÄRER  
INTERMETALLISCHER PHASEN**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
Zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**  
- Dr. rer. nat. -

**genehmigte Dissertation**  
von  
**Dipl.-Chem. Jörg Wirringa**

**geboren am 15. Juli 1969**  
**in**  
**Norden**

Oktober 1999

Für meine Familie

und meine Freunde

*Das Doktorwerden ist eine Konfirmation des Geistes*

Georg Christoph Lichtenberg

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 1999



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde vom 1.2. 1997 bis 14.10. 1999 unter der Leitung von Prof. Dr. M. Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Herrn Prof. M. Binnewies danke ich für die interessante Aufgabenstellung dieser Arbeit und die konstruktiven Anregungen sowie großzügige Unterstützung.

Ich danke:

Andrea Kohlmann und Sonja Locmelis für ein ganz ausgezeichnetes Arbeitsklima, für die in allen Belangen großartige Unterstützung und natürlich für die Korrektur dieser Arbeit;

Stefanie Knitter für ihre umfangreiche fachliche Unterstützung;

Greta Patzke und Thorsten Plaggenborg für die konstruktiven Anregungen und fachlichen Auseinandersetzungen, sowie für die Korrektur dieser Arbeit;

Nicola Söger, Christian Sack, Nils Schiefenhövel und Mike Schütte; sie haben jeweils auf ihre Art dazu beigetragen, daß mir die Arbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover in sehr guter Erinnerung bleiben wird;

Herrn Dr. R. Wartchow für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und Helmut Person sowie Frank Soetebier für die gewährte Hilfe bei der Auswertung von Einkristallstrukturanalysen;

Andreas Blume für die Korrektur dieser Arbeit.

Allen meinen Freunden möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

## Inhalt

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Literatur zur Einleitung und Zielsetzung	3
2	Chemische Transportreaktionen	4
2.1	Thermodynamische Grundlagen	5
2.2	Thermodynamische Modellrechnungen	10
2.3	Literatur zum Kapitel 2	11
3	Intermetallische Phasen	12
3.1	Hume-Rothery-Phasen	12
3.2	Laves-Phasen	13
3.3	Zintl-Phasen	13
3.4	Literatur zum Kapitel 3	14
4	Analytische Methoden	15
4.1	Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	15
4.2	Die Röntgenmikrosonde	16
4.3	Die Strukturaufklärung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie	17
4.4	Das Imaging-Plate-Diffraction-System, IPDS	18
4.5	Das Vierkreisdiffraktometer	18
4.6	Die Transportwaage	19
4.7	Verwendete Geräte	20
4.8	Literatur zum Kapitel 4	21
5	Allgemeine Versuchsdurchführung	22
6	Das Titan-Germanium-System	25
6.1	Das Phasendiagramm	25
6.2	Experimentelle Ergebnisse	27

	6.2.1	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod	27
	6.2.2	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Brom	33
	6.2.3	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Galliumiodid	35
	6.2.4	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod; Langzeitversuche	37
	6.3	Thermodynamische Betrachtungen	40
	6.4	Vergleich der Resultate aus der CVTrans-Berechnung mit den experimentellen Ergebnissen	47
	6.5	Literatur zum Kapitel 6	48
7		Das Kupfer-Germanium-System	49
	7.1	Das Phasendiagramm	49
	7.2	Experimentelle Ergebnisse	51
	7.2.1	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod	52
	7.2.2	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Brom	55
	7.2.3	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Galliumiodid	56
	7.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen	57
	7.3	Thermodynamische Betrachtungen	58
	7.4	Literatur zum Kapitel 7	60
8		Das Kupfer-Silicium-System	61
	8.1	Das Phasendiagramm	61
	8.2	Experimentelle Ergebnisse	64
	8.2.1	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod	64
	8.2.2	Chemischer Transport mit dem Transportmittel Galliumiodid	68



8.3	Literatur zum Kapitel 8	71
9	Weitere binäre intermetallische Systeme mit Elementen der 4. Nebengruppe	72
10	Der Chemische Transport ternärer intermetallischer Phasen	75
11	Das Kupfer-Germanium-Zinn-System	77
11.1	Die Phasendiagramme	77
11.2	Experimentelle Ergebnisse	81
11.3	Literatur zum Kapitel 11	86
12	Das Cobalt-Chrom-Germanium-System	87
12.1	Die Phasendiagramme	87
12.1.1	Experimentelle Ergebnisse zum Chrom-Cobalt-System	90
12.1.2	Überlegungen zum Transport ternärer intermetallischer Phasen	90
12.2	Experimentelle Ergebnisse	94
12.3	Röntgenographische Untersuchungen	104
12.3.1	Einkristallstrukturanalyse von CoCrGe	106
12.3.2	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$	109
12.3.3	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ ( $\sigma$ -Phase)	112
12.4	Literatur zum Kapitel 12	115
13	Das Cobalt-Nickel-Tantal-System	116
13.1	Die Phasendiagramme	116
13.2	Experimentelle Ergebnisse	121
13.3	Literatur zum Kapitel 13	131
14	Das Chrom-Germanium-Tantal-System	132
14.1	Die Phasendiagramme	132
14.2	Experimentelle Ergebnisse	135

14.2.1	Das Chrom-Tantal-System	135
14.2.2	Das Chrom-Germanium-Tantal-System	136
14.2.3	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	140
14.3	Literatur zum Kapitel 14	146
15	Das Cobalt-Germanium-Tantal-System	147
15.1	Die Phasendiagramme	147
15.2	Experimentelle Ergebnisse	148
15.3	Literatur zum Kapitel 15	153
16	Zusammenfassung und Perspektiven	154
17	Anhang	157
17.1	Abbildungsverzeichnis	157
17.2	Tabellenverzeichnis	160
17.3	Anhang zum Kapitel 6	162
17.4	Anhang zum Kapitel 7	174
17.5	Anhang zum Kapitel 12	177
17.5.1	Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{CoCrGe}$	177
17.5.2	Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$	179
17.5.3	Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$	181
17.6	Anhang zum Kapitel 14	183
17.6.1	Daten zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	183
17.6.2	Ergebnisse der Chemischen Transportversuche	187
17.7	Anhang zum Kapitel 15	195
17.8	Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen	202

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Intermetallische Phasen gehören nach wie vor zu den wichtigsten Werkstoffen, die wir kennen. Das Spektrum nutzbarer physikalischer Eigenschaften wird durch geordnete Legierungen, zu denen intermetallische Phasen gehören, und ungeordnete Legierungen weit über das hinaus erweitert, was die reinen Metalle bieten können. Vielfach werden Metalle erst durch Beimengungen anderer Metalle, Halbmetalle oder Nichtmetalle für technische Anwendungen verwendbar.

Intermetallische Phasen setzen sich aus zwei oder mehr Elementen zusammen. Ihre Darstellung erfolgt häufig über die Schmelze, die eine weitgehend homogene Vermischung der Elemente ermöglicht und bei langsamer Abkühlung zu geordneten intermetallischen Strukturen erstarrt, unter Umständen begleitet von Entmischungsprozessen. Ein derartiges Verfahren gestattet allerdings nicht ohne weiteres die Darstellung von intermetallischen Phasen in einkristalliner Form, vielmehr liegt das Material meist in Form großer zusammenhängender Festkörper vor.

Die Zucht von Einkristallen, die als Untersuchungsobjekte für nähere Bestimmungen von Einkristallstruktur und physikalischen Eigenschaften geeignet sind, kann mit der Methode des Chemischen Transportes in guter Qualität erfolgen. Je nach System oder den thermodynamischen Bedingungen kann die Keimbildungsgeschwindigkeit wesentlich geringer als die Geschwindigkeit des Kristallwachstums ausfallen und so eine gute Kristallisation begünstigen. Die notwendigen Temperaturen liegen teilweise deutlich unter denen, die eine konventionelle Darstellung über Schmelzen benötigt.

Der Chemische Transport ist vor allem im van Arkel-de-Boer- oder Mond-Langer-Verfahren als Methode zur Reinigung von Metallen technisch genutzt worden [1, 2]. Die Erforschung dieser präparativen Methode erfuhr in der Geschichte eine mehrfache Wiederaufnahme. Konnten zunächst nach einzelnen Elementen auch erste Verbindungen transportiert werden, sind bis zur Gegenwart zahlreiche, unterschiedlichste Verbindungsklassen Gegenstand entsprechender Untersuchungen gewesen und zugehörige Verbindungen chemisch transportierbar. Bis heute ist es gelungen Halogenide, Selenide, Sulfide, Oxide, Arsenide und Phosphide sowie zahlreiche intermetallische Phasen mit Hilfe des Chemischen Transports erfolgreich zu bearbeiten.

Die Forschungsergebnisse des Arbeitskreises Binnewies erstreckten sich vor Anfertigung dieser Dissertation bis auf den Bereich des Chemischen Transportes binärer intermetallischer Phasen und fester Lösungen oxidischer Systeme. Eine Vielzahl binärer intermetalli-

scher Systeme konnte erfolgreich bearbeitet werden. Die präparative Methodik wurde verfeinert, und einige Grundregeln zu entscheidenden Einflußgrößen konnten aufgestellt werden [6]. So obliegt z. B. den thermischen Bedingungen ein entscheidender Einfluß auf die Reaktionsgleichgewichte eines Transportsystems, und auch größere Veränderungen der Druckverhältnisse in den Reaktionsräumen sind aus diesem Grund wichtig für den Ablauf sowie das Endergebnis der Reaktionen. Wichtigster Einfluß für den Chemischen Transport bestimmter intermetallischer Phasen eines intermetallischen Systems ist allerdings die Zusammensetzung des jeweils eingesetzten Elementgemisches: Das Phasendiagramm eines intermetallischen Systems zeigt neben festen Lösungen der Metalle vielfach mehrere Verbindungen, die unterschiedliche thermodynamische Eigenschaften haben und den Ablauf von Chemischen Transportreaktionen eines Transportsystems damit verändern können.

Im Zusammenhang mit den Fortschritten der präparativen Methode und den einhergehenden Überlegungen zum theoretischen Fundament des Verfahrens wurden Modelle formuliert, die die Grundlage für thermodynamische Berechnungen zu chemischen Transportsystemen bildeten [3, 4, 5]. Die Entwicklung der Modellrechnungen vollzog sich von der Möglichkeit rein qualitativer Aussagen bis zu ausführlichen quantitativen Beschreibungen unter Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs des gesamten Prozesses. Durch die Unterstützung begleitender Berechnungen können Transportexperimente auf die gezielte Darstellung von 1 – 2 intermetallischen Phasen abgestimmt werden. Es ist allerdings nicht immer möglich, die Durchführung umfangreicher Versuchsreihen für die Ermittlung der genauen Syntheseparameter zur Darstellung einzelner Verbindungen durch thermodynamische Berechnungen vorzubereiten. Hierzu sind die thermodynamischen Daten der beteiligten chemischen Verbindungen zu ungenau für in jedem Fall zuverlässige Simulationen des Transportgeschehens.

Die Aufgabenstellung, die sich damit für diese Dissertation ergab, läßt sich durch folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die bisherigen grundlegenden theoretischen und experimentellen Erkenntnisse des Arbeitskreises Binnewies [6, 7, 8] zur Methode des Chemischen Transports intermetallischer Phasen sollten verifiziert werden.
2. Die präparative Methode sollte auf chemisch anspruchsvolle intermetallische Systeme angewendet werden:
  - a) Intermetallische Phasen unter Beteiligung von Elementen der vierten Nebengruppe;

- b) die intermetallischen Systeme Kupfer-Germanium und Kupfer-Silicium;
  - c) ternäre intermetallische Systeme.
3. Die Experimente sollten durch thermodynamische Berechnungen mit dem Programm CVTrans [4] begleitet werden.

An der Aufgabenstellung war insbesondere die Frage von Interesse, ob die Metalle der vierten Nebengruppe überhaupt in Kombination mit anderen Elementen transportierbar sind. Gleiches galt für den Sektor der ternären intermetallischen Systeme. Theoretisch sollte es möglich sein, ein drittes Metall in ein binäres Transportsystem erfolgreich einzubinden, wenn dieses Metall in Kombination mit anderen Elementen bereits transportiert werden konnte.

Da solche ternären Systeme mit anderen Darstellungsmethoden (z. B. pulvermetallurgisch) bislang nicht vollständig untersucht worden sind, bestand zusätzlich die Möglichkeit neue Verbindungen über die Methode des Chemischen Transports darzustellen und strukturell zu bestimmen.

---

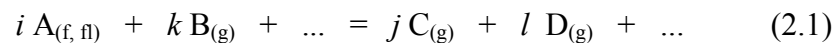
## 1.1 Literatur zur Einleitung und Zielsetzung

- [1] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 148, 345, (1925)
- [2] F. Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Urban und Schwarzenberg, 3, 12, 700, München, (1960)
- [3] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH, Weinheim (1996)
- [4] R. Glaum, R. Gruehn, O. Trappe, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Gießen, (1997)
- [5] G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, T. Söhnel, *Computerprogramm GMIN 4.01*, IFW und Technische Universität Dresden, (1995)
- [6] R. Neddermann, *Dissertation*, Universität Hannover, (1998)
- [7] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover, (1997)
- [8] J. Deichsel, *Dissertation*, Universität Hannover, (1998)

## 2 Chemische Transportreaktionen

Ein wichtiges Merkmal Chemischer Transportreaktionen ist, daß feste oder flüssige Stoffe durch Reaktion mit einem oder mehreren Reaktionspartner(n) unter definierten thermodynamischen Bedingungen in gasförmige Reaktionsprodukte überführt werden, um innerhalb des Reaktionssystems an einer anderen Stelle durch die dort veränderten Reaktionsbedingungen abgeschieden zu werden.

Prinzipiell kann dem Chemischen Transport eine einzige Gleichgewichtsreaktion zugrunde liegen.



Ein Chemisches Transportmittel (hier B) ist die notwendige Voraussetzung für die Überführung des Bodenkörpers in die Gasphase. Die gasförmigen Reaktionspartner, die Transportmittel, sind z. B. Halogene, Halogenwasserstoffe oder Halogenide wie  $\text{GaI}_3$ /  $\text{Ga}_2\text{I}_6$ , aus deren Reaktionen mit den zu transportierenden Metallen gasförmige Halogenide oder Gasphasenkomplexe entstehen.

## 2.1 Thermodynamische Grundlagen

SCHÄFER [1] geht in seinen Modellvorstellungen von einem schematischen Aufbau des Reaktionsraumes aus, wie er in Abbildung 2.1 dargestellt ist.

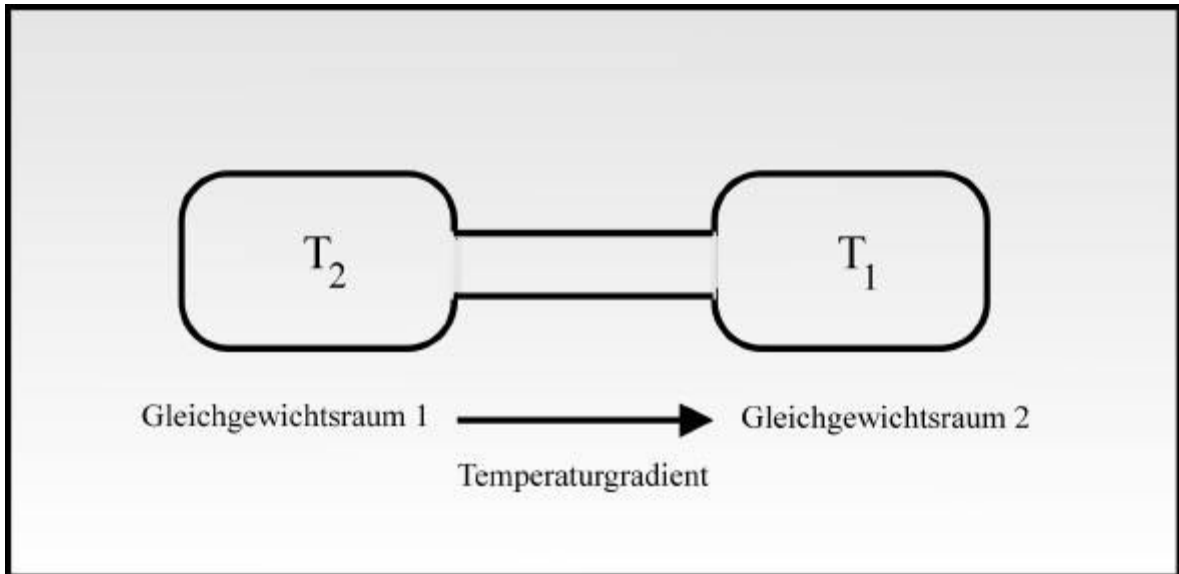


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Reaktionsraumes einer Chemischen Transportreaktion

Befindet sich ein solcher Reaktionsraum in einem Temperaturgradienten zwischen der Temperatur  $T_1$  und  $T_2$  (wobei  $T_2$  per Konvention stets die höhere Temperatur bezeichnet) und ist ein vorgelegter Bodenkörper mit der Gasphase im Gleichgewicht, dann geht die Modellvorstellung von zwei Gleichgewichtsräumen bei  $T_1$  und  $T_2$  aus. Diese sollen bis auf eine zwischen ihnen erfolgende Diffusion voneinander unabhängig sein. Eine solche Bedingung ist näherungsweise für Drücke zwischen  $10^{-1}$  und 3 bar gültig. Um eine Diffusion zwischen beiden Gleichgewichtsräumen zu bewirken, müssen Partialdruckdifferenzen für die mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden Gasphasenkomponenten bestehen. Diese Partialdruckdifferenzen resultieren aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ .

Ein fester oder flüssiger Bodenkörper wird durch einen gasförmigen Reaktionspartner in eine bei Versuchstemperaturen gasförmige Verbindung überführt, also bei Reaktionstemperatur in der Gasphase gelöst. Nach dem Massenwirkungsgesetz (Reaktionsgleichung 2.1) berechnet sich die Gleichgewichtskonstante nach:

$$K_p = \frac{p(C)^j \cdot p(D)^l}{a(A)^i \cdot p(B)^k} \quad (2.2)$$

Wenn A ein reiner Stoff ist, geht dieser mit der Aktivität  $a(A) = 1$  in diese Gleichung ein. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  von  $\Delta_r H$  und  $\Delta_r S$  läßt sich über die freie molare Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  herleiten:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta_r G}{R \cdot T} \quad (2.3)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_r G$  ergibt sich aus:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\left(\frac{1}{R}\right) \cdot \left(\frac{d(\Delta_r G/T)}{dT}\right) \quad (2.4)$$

$K_p$  und  $\Delta_r G$  sind nur von der Temperatur abhängig, nicht vom Druck.

Wird nun die Gibbs-Helmholtz-Gleichung eingesetzt,

$$\frac{d(\Delta_r G/T)}{dT} = \frac{-\Delta_r H}{T^2} \quad (2.5)$$

so erhält man die van't Hoffsche Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-\Delta_r H}{R \cdot T^2} \quad (2.6)$$

Eine Umformung ergibt:

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H}{R} \quad (2.7)$$

Die Änderung von  $K_p$  mit der Temperatur ist also nur von der Reaktionsenthalpie abhängig, nicht von der Reaktionsentropie, da diese nur in Form eines temperaturunabhängigen Terms ( $\Delta_r S/R$ ) in die Berechnung des Betrages von  $K_p$  eingeht. Diese Herleitung besagt nichts anderes, als daß bei einer exothermen Reaktion die Produktbildung durch Absenkung der Reaktionstemperatur und umgekehrt bei einer endothermen Reaktion durch Temperaturanstieg nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges begünstigt wird [2, 3].



Nach dem einfachen Transportmodell von Schäfer wird ein reiner Stoff A im Gleichgewichtsraum 1, dem Quellenraum, unter der Temperatur  $T_2$  (in der schematischen Darstellung) mit dem Transportmittel B zu einem gasförmigen Produkt C reagieren. Diese Reaktion verläuft solange, bis das Gleichgewicht für  $T_2$  gemäß des Massenwirkungsgesetzes erreicht ist. Durch die Diffusion zwischen den Gleichgewichtsräumen 1 und 2 nimmt diese Gasphasenverbindung des Quellenraumes auch das Volumen des zweiten Gleichgewichtsraumes ein. Unter den hier bestehenden thermischen Bedingungen und ohne einen mit der Gasphase korrespondierendem Bodenkörper befindet sich Gleichgewichtsraum 2 nicht im Gleichgewicht, so daß C zu A und B reagiert und der Bodenkörper, bestehend aus A, in diesem Senkenraum abgeschieden wird. Die jeweiligen Bodenkörper im Quellenraum bzw. Senkenraum werden Quellenbodenkörper (QBK) bzw. Senkenbodenkörper (SBK) genannt.

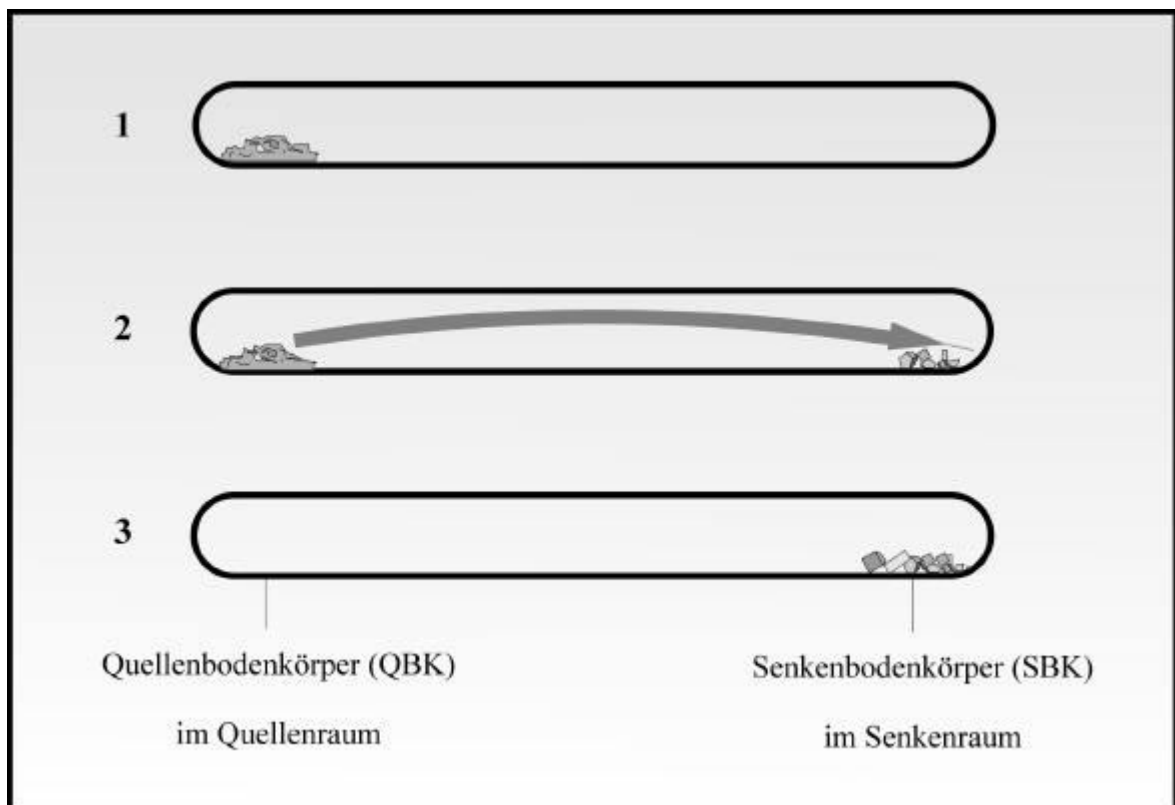


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Chemischen Transportexperimentes

Der Stofftransport von Gleichgewichtsraum 1 nach Gleichgewichtsraum 2 läßt sich mit Hilfe der Transportrate quantitativ erfassen. Sie gibt an, welche Stoffmenge  $n_A$  sich pro Zeiteinheit im Senkenbodenkörper abscheidet und berechnet sich in diesem einfachsten Fall aus:

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p_C}{p_{Ges}} \cdot \frac{\bar{T}^{0,8} \cdot q \cdot t \cdot D}{s} \quad (2.8)$$

$n_A$ :	Transportierte Bodenkörpermenge,	$i, j$ :	Koeffizienten der Gleichung
$\Delta p_C$ :	Partialdruckdifferenz der Gasphasenspezies C,	$p_{Ges}$ :	Gesamtdruck [bar],
$q$ :	Querschnitt des Rohres [cm <sup>2</sup> ],	$t$ :	Transportdauer [h],
$s$ :	Diffusionsweg [cm]	$D$ :	Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ],
$\bar{T}$ :	mittlere Temperatur der Diffusionsstrecke [K]		

Chemische Transportsysteme umfassen fast ausschließlich mehrere verschiedene Reaktionen zwischen dem zu transportierenden Quellenbodenkörper und dem Chemischen Transportmittel. Verschiedene Gasphasenverbindungen sind daher für den Chemischen Transport von Bedeutung, abhängig von ihren Partialdrücken unter den Temperaturen im Reaktionsraum. Geht man von einem Bodenkörper aus, der nur ein Element enthält, z. B. Titan, und verwendet man Iod als Transportmittel, so wird Titan in Form verschiedener Titaniodide in der Gasphase vorliegen, vorausgesetzt, die Temperaturen im Quellenraum sind ausreichend hoch. Die Partialdrücke der verschiedenen Gasphasenspezies, die das Lösemittel Iod enthalten, werden in diesem komplexen Transportmodell zur Gasphasenlöslichkeit  $\lambda$  zusammengefaßt.

$\lambda_{Ti}$  berechnet sich gemäß:

$$\lambda_{Ti} = \frac{\sum n_{Ti}}{\sum n_{Iod}} \quad (2.9)$$

$\sum n_{Ti}$  = Summe der Stoffmengen aller Gasphasenspezies, die das Element Titan enthalten

$\sum n_{Iod}$  = Summe der Stoffmengen aller Gasphasenspezies, die das Transportmittel Iod enthalten

Für den Fall idealer Gase, können die Stoffmengen durch die gewichteten Partialdrücke  $p$  ersetzt werden.

Die Differenz  $\Delta\lambda$  zwischen den Gasphasenlöslichkeiten zweier unterschiedlicher Temperaturen ist ein Indiz für die Richtung einer Chemischen Transportreaktion. Ist  $\Delta\lambda_{Ti}$  mit steigender Temperatur positiv, wird mehr Titan in die Gasphase aufgenommen, je höher die Temperaturen sind. Damit verläuft der Chemische Transport von  $T_2$  nach  $T_1$ , also von warm nach kalt, man spricht von einer endothermen Chemischen Transportreaktion. Der

umgekehrte Fall wird als exotherme Chemische Transportreaktion bezeichnet. Die Löslichkeitsdifferenzen  $\Delta\lambda$  zwischen den Gleichgewichtsräumen bei  $T_2$  und  $T_1$  ( $\Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1)$ ) werden zur Berechnung des Bodenkörpertransports herangezogen.

Werden zwei Elemente, z. B. zwei Metalle, im Quellenbodenkörper vorgelegt, so müssen beide, z. B. Titan und Germanium, einerseits mit dem Transportmittel zu bei Reaktionstemperatur gasförmigen Produkten reagieren, um gemeinsam chemisch transportierbar zu sein. Hierbei sollte  $\lambda$  beider Elemente ähnlich groß sein, um zu gewährleisten, daß nicht nur ein Element aus dem Quellenbodenkörper heraustransportiert wird. Andererseits muß  $\Delta\lambda$  für beide Elemente das gleiche Vorzeichen haben.

Verbinden sich zwei Metalle zu binären intermetallischen Phasen, z. B.



oder bilden sich feste Lösungen im Quellenbodenkörper (Mischkristalle von z. B. M in M'), so muß berücksichtigt werden, daß diese Verbindungen bzw. Lösungen einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf des Chemischen Transports haben. Die Thermodynamik eines Chemischen Transportsystems ändert sich für den Fall, daß sich im Quellenbodenkörper Verbindungen anstelle von nebeneinander vorliegenden Metallen befinden. Die Lösung eines Metalls im Kristallverbund des anderen Metalls ruft keine strukturellen Veränderungen im Vergleich zum reinen Element hervor. Die Aktivitäten des strukturbildenden Elements sind hier annähernd eins, die des gelösten Elements nahe null. Innerhalb einer intermetallischen Verbindung sind die Aktivitäten beider Elemente deutlich kleiner als eins. Der Einfluß der Verbindungsbildung im Bodenkörper findet seinen Ausdruck darin, daß Aktivitäten der Bodenkörperelemente in die Massenwirkungsgesetze der verschiedenen Reaktionen



einbezogen werden (siehe als Beispiel Gleichung 2.2). Der Chemische Transport eines Elementes kann im Extremfall z. B. vom endothermen zum exothermen Fall wechseln, wenn dieses Element nicht rein sondern in einer Verbindung gebunden im Bodenkörper vorliegt. Darüber hinaus können die Bodenkörperaktivitäten zu einer genauen Steuerung des Chemischen Transports gezielt verändert werden. Durch unterschiedliche Aktivitäten

der Elemente unterschiedlicher Verbindungen im Bodenkörper, werden unterschiedliche Gasphasen im Reaktionsraum erscheinen und dementsprechend die Abscheidung anderer Verbindungen begünstigen.

Erhöht man die Anzahl der Metalle im Transportsystem auf drei, können sich diese im Quellenbodenkörper zu ternären intermetallischen Phasen verbinden. Es liegen aus drei Elementen zusammengesetzte Verbindungen vor, deren Strukturen meistens binären intermetallischen Phasen entsprechen. In diesen Verbindungen sind die jeweils dritten Elemente auf Atomlagen der strukturbildenden Elemente verteilt. Wiederum sollten sich alle drei Elemente in ähnlichem Umfang durch die Bildung von Gasphasenverbindungen in der Gasphase lösen und für einen Temperaturgradienten zwischen  $T_1$  und  $T_2$  ein  $\Delta\lambda$  gleichen Vorzeichens haben.

$\lambda$  und  $\Delta\lambda$ , sowie die Aktivität  $a$ , sind Rechengrößen, mit deren Hilfe Chemische Transportreaktionen sehr anschaulich beschrieben werden können.

Die thermodynamischen Betrachtungen zum Chemischen Transport benötigen diese Rechengrößen allerdings nicht in jedem Fall: Die verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen im Rahmen einer Chemischen Transportreaktionen lassen sich mit den freien Standardbildungsenthalpien, den Standardbildungsenthalpien und Standardentropien der beteiligten Elemente und Verbindungen thermodynamisch beschreiben.

## 2.2 Thermodynamische Modellrechnungen

Die präparative Methode des Chemische Transports ist Gegenstand von Modellberechnungen, die Vorhersagen der Reaktionsergebnisse und des Reaktionsverlaufs zu geben versuchen.

Zwei Modelle sollen an dieser Stelle erwähnt werden. Eine Betrachtung des Transportgeschehens ermöglicht die  $K_p$ -Methode [4]. Mit dieser Methode können Gleichgewichtspartialdrücke und Gasphasenlöslichkeiten von Elementen des Bodenkörpers in einem Reaktionsraum berechnet werden. Die Unterschiede in den Bodenkörperzusammensetzungen werden über die Aktivitäten der Elemente im Festkörper in die Berechnungen einbezogen. Eine qualitative Aussage über den Chemischen Transport eines Stoffes kann anhand der Gasphasenlöslichkeiten seiner Elemente getroffen werden.

Mit Hilfe des Programms CVTrans [5] sind darüber hinausgehende Aussagen möglich. Es ist möglich, die Gleichgewichtszusammensetzung des Transportsystems aus durch die Minimierung der freien Enthalpie in einem geschlossenen System zu berechnen.

CVTrans bietet eine Reihe von Vorteilen:

1. Das Programm ist relativ einfach zu bedienen.
2. In den Berechnungen können Quellen- und Senkenbodenkörper unterschieden werden.
3. Der vollständige Verlauf einer Chemischen Transportreaktion wird simuliert.
4. Veränderungen der Bodenkörper werden zu jedem Zeitpunkt der Reaktion berücksichtigt.

Allerdings hängen die Berechnungen von der Qualität der eingegebenen Daten ab. Thermodynamische Daten wie Standardbildungsenthalpien und Standardentropien oder auch Wärmekapazitäten aus der Literatur sind teilweise ungenau. Für viele chemische Verbindungen fehlen sie ganz. Auch zu intermetallischen Phasen sind nicht immer zuverlässige Zahlen, vor allem zu den Standardentropien und Wärmekapazitäten, zugänglich.

In diesen Fällen kann man sich mit einer Abschätzung aus den Inkrementen behelfen, deren Genauigkeit für die Berechnungen in dieser Arbeit ausreicht. Nach KUBASCHEWSKI [6] setzt sich die Standardentropie einer intermetallischen Phase aus den Standardentropien der Elemente gemäß ihren Anteilen an der Verbindung zusammen. Eine Standardentropie der Verbindung  $A_2B_3$  setzt sich z. B. dementsprechend gemäß

$$S^\circ(A_2B_3) = 2 \cdot S^\circ(A) + 3 \cdot S^\circ(B) \quad (2.11)$$

zusammen.

---

## 2.3 Literatur zum Kapitel 2

- [1] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, (1962)
- [2] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, (1987)
- [3] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, (1990)
- [4] Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH, Weinheim, (1996)
- [5] R. Glaum, R. Gruehn, O. Trappe, *Programm CVTrans*, Universität Gießen, (1997)
- [6] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, (1983)

### 3 Intermetallische Phasen

Als intermetallische Phasen werden allgemein Substanzen bezeichnet, die aus zwei oder mehreren Metallen oder Halbmetallen aufgebaut sind. Ihre Strukturen unterscheiden sich in der Regel von denen der sie aufbauenden Elemente. Feste Lösungen eines Metalls in der Kristallstruktur eines zweiten gehören demnach nicht mehr zu dieser Verbindungsgruppe. Anders ausgedrückt sind intermetallische Phasen nichts anderes als geordnete Legierungen [1].

Der Begriff intermetallische Phasen ist eine von verschiedenen Bezeichnungen, die das Vorliegen zweier oder mehrerer Metalle in einem homogenen Festkörper angeben sollen. Man verwendet im wesentlichen die Begriffe intermetallische Verbindungen, intermetallische Phasen, feste Lösungen und Legierungen.:

Intermetallische Verbindungen sind im Allgemeinen stöchiometrisch scharf zusammengesetzte Substanzen, z.B.  $\text{MgZn}_2$  oder  $\text{NaTl}$ . Diese Bezeichnung ist bei den meisten intermetallischen Systemen nicht angebracht.

Der Begriff intermetallische Phase ist eine neutrale Bezeichnung im Sinne der Thermodynamik. Eine Phasenbreite ist hierbei zulässig. Beispiel ist  $\epsilon\text{-AgCd}_3$ , eine Phase mit einer Phasenbreite von 70 bis 82 At% Cd.

Eine feste Lösung liegt vor, wenn zwei Elemente vollständig ineinander mischbar sind.

Der Begriff „Legierung“ ist eine noch allgemeinere Bezeichnung, die u. a. das Vorliegen von unterschiedlichen Phasen, auch mit Phasenbreiten, erlaubt [1, 2, 3, 4].

#### 3.1 Hume-Rothery-Phasen

Die Hume-Rothery-Phasen (oder messingartige Phasen) sind bestimmte geordnete Legierungen, die in ihren Strukturen den verschiedenen Messingmodifikationen entsprechen. Strukturbestimmender Einfluß kommt den Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) zu [5].

$$\text{VEK} = (\text{Anzahl Valenzelektronen}) / (\text{Anzahl Atome})$$

So hat z. B.  $\beta$ -Messing,  $\text{CuZn}$ , eine VEK von 1,5 bzw. 21/14. Damit kristallisiert diese Verbindung im Wolfram-Typ. Andere Legierungen wie  $\text{AgZn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$  oder  $\text{Cu}_5\text{Sn}$  besitzen mit dieser VEK die gleiche Struktur.  $\epsilon$ -Messing,  $\text{CuZn}_3$ , kristallisiert im Magnesium-Typ.

$\text{AgZn}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  und  $\text{Ag}_5\text{Al}_3$  der gleichen Struktur besitzen ebenfalls eine VEK von 1,75 bzw. 21/12.

Die theoretische Interpretation für den Zusammenhang von VEK und Struktur ist durch das Energiebändermodell möglich. Geht man bei Messingverbindungen von Kupfer aus und legiert fortwährend Zink hinzu, so nimmt die VEK zu. Die Elektronen müssen immer höhere Energieniveaus besetzen, die Energie der Fermi-Grenze steigt an und erreicht letztlich die 1. Brillouin-Zone. Bei höheren Werten müssten antibindende Niveaus besetzt werden und ein anderer Strukturtyp wird damit günstiger [6, 7].

### 3.2 Laves-Phasen

Laves-Phasen sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{MM}'_2$ . Die Atome der Bezeichnung „M“ sind dabei immer größer als die „M“-Atome. Ein wichtiger Vertreter dieser Verbindungen ist  $\text{MgCu}_2$ . Strukturbestimmendes Kriterium ist hier die Raumerfüllung, die von den relativen Volumenverhältnissen M zu M' abhängt.

Damit spielen die Radienquotienten eine entscheidende Rolle. Für Laves-Phasen wird ein Verhältnis des Radius M zu Radius M' von 1,225 als ideal angesehen.

Laves-Phasen stellen eine große Gruppe intermetallischer Phasen. Vorwiegend kristallisieren sie in kubischer oder hexagonaler Symmetrie, im  $\text{MgZn}_2$ -,  $\text{MgCu}_2$ - oder  $\text{MgNi}_2$ -Typ [5, 8].

### 3.3 Zintl-Phasen

Unter Zintl-Phasen versteht man Verbindungen einer elektropositiven, kationischen Komponente (Alkalimetall, Erdalkalimetall, Lanthanoid) und einer anionischen Komponente aus Hauptgruppenelementen mit mäßig großer Elektronegativität. Die anionische Teilstruktur erfüllt das Konzept normaler Valenzverbindungen. Die Kationen befinden sich in den Lücken des dreidimensionalen Netzwerks. Zintl-Phasen sind nicht salzartig, sondern besitzen einige klassische, metallische Eigenschaften, wie metallischen Glanz. Sie sind allerdings meist auch sehr spröde, weisen also nicht die den Metallen typische Duktilität auf.

Klassische Beispiele für Zintl-Phasen sind  $\text{NaTl}$  und  $\text{SrGa}_2$ . Im ersten Fall bildet Thallium ein anionisches Teilgitter mit diamantartiger Teilstruktur, Gallium bildet graphitartige Schichten, zwischen denen Strontium eingelagert ist. Die anionischen Teilgitter nehmen

immer Strukturen von Elementen an, mit denen sie isoelektronisch sind. Thallium und Gallium gehören der dritten Hauptgruppe an und nehmen jeweils ein Elektron pro Atom auf.  $Tl^-$  und  $Ga^-$  sind daher isoelektronisch zu den Elementen der vierten Hauptgruppe und nehmen daher Strukturen von Kohlenstoffmodifikationen an.

Neben wichtigen mechanischen Eigenschaften, die für spezielle Werkstoffe nutzbar sind, zeichnen sich einzelne intermetallische Verbindungen durch besondere elektromagnetische Eigenschaften aus. So finden bestimmte Verbindungen wie z. B.  $Nb_3Sn$  kommerzielle Anwendungen in supraleitenden Magneten. Einige Phasen sind Halbleiter, andere zeichnen sich durch günstige magnetische Eigenschaften aus.

Neben den sehr zahlreichen binären intermetallischen Phasen gibt es noch ternär und quarternär zusammengesetzte Phasen. Ihnen ist größtenteils ihr quasibinäer Charakter gemein, d. h. es existiert kein eigener ternärer Strukturtyp, sondern die Lagen einer binären Struktur werden ganz oder teilweise durch ein drittes Element besetzt. Meist leiten sich im Falle der quasibinären intermetallischen Phasen Strukturen von einer binären Verbindung zweier der beteiligten Elementen ab [5, 8].

---

### 3.4 Literatur zum Kapitel 3

- [1] Krebs, *Anorganische Kristallchemie*, Enke, (1950)
- [2] Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, (1953)
- [3] R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie*, de Gruyter, (1976)
- [4] G. B. Bokii, *Introduction to Crystal Chemistry*, Moscow University Publishing House, (1954)
- [5] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, (1992)
- [6] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 91. – 100. Aufl. (1985)
- [7] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 3. Auflage, (1988)
- [8] G. Sauthoff, *Intermetallics*, Wiley/ VCH, Weinheim, (1995)



## 4 Analytische Methoden

Die bei Chemischen Transportexperimenten als Senkenbodenkörper isolierten Produkte wurden verschiedenen Analysemethoden unterworfen. Jedes Produkt wurde zunächst einer Elementaranalyse mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie unterzogen. Um Informationen über die Strukturen der eventuell vorhandenen Verbindungen zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsmethoden verwendet. In erster Linie wurde auf die Pulverdiffraktometrie zurückgegriffen, um bekannte Strukturen durch Indizierung der Pulverdiffraktogramme zu bestätigen. Einkristalle wurden darüber hinaus am Stoe-IPDS (Imaging-Plate-Diffraction-System) röntgenographisch untersucht, um Größe und Symmetrie der Elementarzellen zu bestimmen, was zur Bestätigung der Darstellung bekannter Verbindungen diente. Detaillierte Angaben zu Kristallstrukturen neuer Verbindungen konnten durch die Einkristallstrukturanalyse geliefert werden, die meist auf röntgenographischen Daten aus dem Vierkreisdiffraktometer beruhte, allerdings auch, bei kleinen Elementarzellen, auf Daten basieren konnte, die mit dem Stoe-IPDS ermittelt wurden.

In Einzelfällen mußten zusätzlich genauere Elementaranalysen mit Hilfe der Röntgenmikrosonde herangezogen werden.

Im Folgenden werden alle Methoden kurz beschrieben.

### 4.1 Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Das Verfahren der Röntgenspektroskopie basiert auf dem Phänomen, daß Substanzen, die mit stark beschleunigten Elektronen beschossen werden, Röntgenstrahlen freisetzen. Diese Strahlung besteht einerseits aus der sogenannten Bremsstrahlung, die unspezifisch ist, und aus der charakteristischen Röntgenstrahlung. Die erste Strahlungsart entsteht, wenn die beschleunigten Elektronen in der Probe durch Wechselwirkungen mit den dort bestehenden elektromagnetischen Feldern abgebremst werden. Dadurch entsteht Röntgenstrahlung eines breiten Frequenzspektrums, die keine Hinweise auf die Elemente der Proben liefert.

Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht nach Stoßionisation der Probenatome durch die auftreffenden Elektronen, die in den inneren Bereichen der Elektronenhüllen stattfindet. Durch Rückfall eines Elektrons aus höheren Energieniveaus in die resultierende Elektronenlücke wird Energie in Form von Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge freigesetzt. Diese ist für ein Element durch die Konfiguration der Elektronenhülle charakteristisch und kann detektiert werden. Die gemessenen Strahlungsanteile können als

Banden eines Röntgenspektrums in Abhängigkeit von der Energie dieser Strahlung dargestellt werden. Die verschiedenen Konzentrationen der Elemente werden nach Kallibrierung des Analysators mittels eines Standards (z. B. ein reines Element wie Cobalt) relativ zueinander bestimmt.

Energiedispersive Röntgenspektrometer sind meist mit Rasterelektronenmikroskopen kombiniert, so daß zur Analyse noch ein Bild von den analysierten Proben geliefert werden kann. Diese werden während der Aufnahme des Spektrums, wie auch bei der Bildaufnahme, mit einem fokussierten Primärelektronenstrahl an der Oberfläche im Rasterverfahren bestrahlt.

Vorteile der EDX-Analysen liegen in der Geschwindigkeit des Verfahrens, dem geringen Materialaufwand und auch in der hohen Selektivität bezüglich mehrphasiger Produkte: Einkristalle sind getrennt voneinander analysierbar. Darüber hinaus ist diese analytische Methode gegenüber vielen Materialien zerstörungsfrei.

Nachteile liegen in der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls begründet, die, je nach Energie der auftreffenden Elektronen und Dichte des bestrahlten Materials im Bereich um  $1\mu\text{m}$  liegt. Die Elementaranalysen betreffen daher nur die Oberflächen und oberflächennahen Bereiche der analysierten Festkörper. Inhomogenitäten in einem Einkristall werden daher nur erfaßt, wenn das Kristallinnere direkt zugänglich gemacht wird. Die Angaben zu den elementaren Zusammensetzungen sind mit einer Genauigkeit von 2 – 3 At% nicht in jedem Fall ausreichend.

## 4.2 Die Röntgenmikrosonde

Die Röntgenmikrosonde wird ebenfalls in Kombination mit Rasterelektronenmikroskopen (REM) verwendet, so daß die Hochspannungsversorgung und die elektromagnetischen Linsen zur Erzeugung des fokussierten Elektronenstrahls genutzt werden können. Auch hier entsteht durch das Auftreffen von Elektronen auf eine Probenoberfläche Röntgenstrahlung aus der Wechselwirkung mit den Probenatomen bzw. Probenelektronen. Charakteristische Anteile der Röntgenstrahlung entstehen wiederum nach Stoßionisation.

Die Röntgenmikrosonde mit wellenlängendispersiver Detektion (WDX) löst das Röntgenspektrum nicht nach Energie der charakteristischen Strahlung sondern nach Wellenlänge auf. Hierzu werden die Röntgenquanten durch Beugung an einem Kristallgitter in die Anteile der einzelnen Wellenlängen zerlegt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in ihrer ge-

genüber der energiedispersiven Röntgenspektroskopie etwas höheren Genauigkeit. Bis auf ca. 1 At% Abweichung können die Elementkonzentrationen bestimmt werden.

### 4.3 Die Strukturaufklärung mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie

Komplizierte Strukturen lassen sich mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden aufklären. Sie liefern Aussagen über die Anordnung, Abstände und Winkel in den Elementarzellen kristalliner Stoffe. Die Gerätetechnik basiert darauf, daß die von einer Röntgenröhre (Strahlenquelle) ausgesandten Strahlen über Blenden auf die Probe gelenkt werden, wo diese Primärstrahlung an den Atomen elastisch gestreut oder gebeugt wird. Die Beschaffenheit der Festkörper-Proben kann nun unterschiedlich sein, was die genaue apparative Methodik beeinflusst.

Pulver, oder mikrokristalline Substanzen, können z. B. pulverdiffraktometrisch untersucht werden. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit neben der energiedispersiven Röntgenspektroskopie hauptsächlich eingesetzt.

Die kristallinen Pulver (Korngröße < 0,01 mm) werden von monochromatischem Röntgenlicht durchstrahlt. Hierbei trifft dieser Strahl auf eine Vielzahl von kleinsten Kristallen, deren Netzebenenscharen in ihrem Winkel zum Röntgenstrahl die Braggsche Gleichung erfüllen.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

$d_{hkl}$ : Netzebenenabstand,  $\Theta$ : Einfall- und Glanzwinkel;  $n$ : Beugungsordnung;  
 $\lambda$ : Wellenlängen der verwendeten Röntgenstrahlung

Die Gesamtheit der reflektierten Strahlung liegt dann auf einem Kegelmantel mit einem bestimmten Öffnungswinkel um das Objekt und kann durch einen Szintillationszähler registriert werden. Damit ist eine hohe Genauigkeit in der Bestimmung der Reflexlagen gewährleistet. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm kann nun indiziert werden: Netzebenenabstände werden bestimmt, die zum Pulverdiffraktogramm passende Symmetrie der Elementarzelle berechnet und Gitterkonstanten sowie die Winkel zwischen den Basisvektoren bestimmt. Diese Daten werden mit denen bekannter Verbindungen verglichen. Da mit dem Chemischen Transport intermetallischer Phasen oft bereits bekannte Verbindungen dargestellt werden, reicht diese Untersuchungsmethode in vielen Fällen, neben der

Elementaranalyse per EDX, aus, um die Produkte zuverlässig zu identifizieren. Um bei Strukturen neuer Verbindungen Informationen über die genauen Positionen der Atome einzelner Elemente innerhalb der Kristallstruktur zu gewinnen, müssen vielfach Röntgenuntersuchungen anhand von Einkristallen durchgeführt werden.

#### 4.4 Das Imaging-Plate-Diffraktion-System, IPDS

Das Imaging-Plate-Diffraction-System (IPDS) ermöglicht die Röntgenstrukturanalyse anhand von Einkristallen und basiert auf dem Prinzip, mehrere gebeugte Röntgenreflexe gleichzeitig auf einem Flächendetektor zu registrieren. Die „imaging plate“ kann die Information der einfallenden Röntgenstrahlung in einer Art Farbzentrum auf einer Bildplatte speichern, die z. B. durch Bestrahlung mit Laserlicht ausgelesen wird. Die emittierten Photonen werden registriert. Die Aufnahmetechnik ähnelt der bei Drehkristallaufnahmen: Der Flächendetektor wird in seinem Winkel zum Einkristall solange bewegt, bis die Zahl der Aufnahmen ausreicht, um alle für die Bestimmung der Lauegruppe notwendigen, unabhängigen Reflexe zu registrieren. Die gesammelten Datensätze können zur Bestimmung der Raumgruppe und groben Bestimmung der Gitterparameter verwendet werden. Bei Verbindungen mit Strukturen kleiner Elementarzellen reicht der Datensatz für eine Einkristallstrukturbestimmung aus.

Der Vorteil des Bildplattenverfahrens liegt in der gleichzeitigen Vermessung vieler Reflexe pro Aufnahme und der damit einhergehenden Zeitersparnis. Die meisten Geräte sind mit nur einem drehbaren Kreis relativ einfach aufgebaut, ohne daß durch diese Einschränkung viele Reflexe für die Auswertung verloren gehen.

Verbindungen mit Kristallstrukturen größerer Elementarzellen benötigen allerdings röntgenographische Untersuchungen per Vierkreisdiffraktometer, um alle notwendigen Daten zu erhalten.

#### 4.5 Das Vierkreisdiffraktometer

Für eine umfassende Untersuchung einer Kristallstruktur müssen oft alle Reflexe eines mit Röntgenlicht bestrahlten Einkristalls vermessen werden. Das Vierkreisdiffraktometer besitzt drei Drehachsen, durch die der Kristall in seinem Winkel zum einfallenden Röntgenstrahl bewegt wird, bis für jede gewünschte Netzebene die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist. Der Reflex fällt in die Horizontalebene, wo er von einem auf dem vierten Kreis beweg-

baren Zählrohr registriert werden kann. Der daraus erhaltene Datensatz, wie auch ausreichende Datensätze vom IPDS, können nun mit Hilfe der Auswertungsprogramme SHELXS-86 [1] und SHELXL-93 [2] zur Bestimmung einer Raumgruppe und Angabe der Gitterparameter einerseits, sowie andererseits zur genauen Bestimmung der Punktlagen von Atomen einzelner Elemente in der Elementarzelle herangezogen werden. Der Genauigkeit dieser Methode steht ihr relativ großer Zeitaufwand gegenüber. Zur Einkristallstrukturanalyse hoher Zuverlässigkeit ist sie jedoch an erster Stelle zu berücksichtigen.

## 4.6 Die Transportwaage

Die Transportwaage [6] ist eine Meßanordnung, mit deren Hilfe der zeitliche Ablauf einer Chemischen Transportreaktion ermittelt werden kann. Hierbei wird der Massetransport im Temperaturgradienten als einfache Gewichtsänderung gemessen. Möglich wird dies durch folgenden Aufbau der Apparatur:

Die Transportampulle befindet sich auf einem Waagebalken, bestehend aus zwei Korundstäben (Ofenseitig) und aus einem Messingstab mit verschiebbarem Gegengewicht (Waagenseitig, zum Trieren der Auflagemasse auf die Waage von ca. 2 g). Dieser Waagebalken ist auf einer Messingschneide gelagert. Das Gewicht wird mit einer Digitalwaage (Wägegenauigkeit 0,001 g) gemessen, die mit einem Rechner zur Datenauswertung verbunden ist, als Ofen findet ein Zweizonenofen Verwendung.

Durch den Chemischen Transport aus dem Quellenbodenkörper in den Senkenbodenkörper verändert sich der Masseschwerpunkt der Ampulle. Durch diese Verlagerung wird eine Änderung der auf den Wägeteller einwirkenden Kraft bewirkt. Dies geschieht über den auf der Messingschneide gelagerten Waagebalken. Wird die Strecke, über die der Transport erfolgte ( $\Delta S$ ) und der Abstand der Schneide zur Waage ( $\Delta l$ ) bestimmt, so läßt sich die genaue Masse ( $m_2$ ) des transportierten Materials aus der Masseänderung ( $m_1$ ) mit Hilfe der Hebelgesetze bestimmen. Ziel der Auswertung ist es im Rahmen dieser Dissertation, Hinweise auf eventuelle Veränderungen im Verlauf eines Chemischen Transportexperimentes zu erhalten, die auf einen Wechsel der transportierten Verbindung schließen lassen (Kapitel 6).

$$m_2 = m_1 \cdot \frac{\Delta S}{l} \quad (4.2)$$

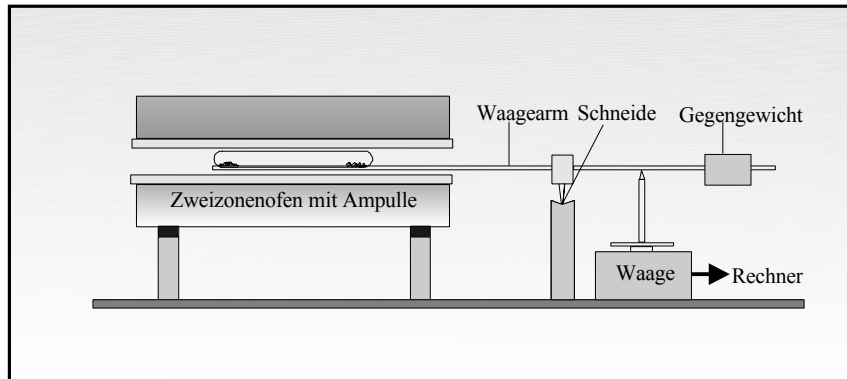


Abb. 4.1: Aufbau einer Transportwaage

#### 4.7 Verwendete Geräte

Rasterelektronenmikroskop:

Philips PSEM 500

EDX:

Leica Link System AN 10/53 CSI und Stereoscan 420i, Leica

WDX:

Mikrosonde: Typ: Camebax Microbeam, Fa. Cameca

WDX-System mit vier Kristallspektrometern

Software: XMAS-Oberfläche mit PAP-Matrixkorrektur

Zählzeit: 10s

Strahlstrom: 18 nA

Beschleunigungsspannung 18 kV

Pulverdiffraktometer:

Stoe Pulverdiffraktometriesystem Stadi P mit PSD Cu-K $\alpha$ -

Strahlung, Anodenstrom 30 mA, 40 kV Anodenspannung,

Meßbereich 5 – 100 ° 2 $\theta$ , PSD-Schrittweite 0,5 °,

Meßzeit/Step: 100 s

IPDS:

Stoe IPDS, AED 2, Mo-K $\alpha$ -Strahlung,

#### 4.8 Literatur zum Kapitel 4

- [1] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Göttingen, (1986)
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, (1993)
- [3] Georg Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, Thieme, Stuttgart, (1992)
- [4] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, (1994)
- [5] M. J. Buerger, *Kristallographie*, de Gruyter, Berlin, New York, (1977)
- [6] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 568, 62, (1989)

## 5 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die experimentelle Durchführung der Chemischen Transportversuche wurde weitgehend vereinheitlicht, um eine Vereinfachung der Präparation und die Vergleichbarkeit der Ansätze zu erreichen. Ausnahmen sind in den jeweiligen Zusammenfassungen der experimentellen Ergebnisse beschrieben.

Alle Versuche wurden in zylindrischen Quarzglasampullen von ca. 8 mm Innendurchmesser und rund 240 mm Länge durchgeführt. Die verschiedenen reinen Metalle wurden in den einseitig offenen Ampullenvorbereitungen vorgelegt, und an einer Hochvakuumapparatur (Abbildung 5.1) bis auf Hochvakuum evakuiert. Eine Drehschieberölpumpe mit nachgeschalteter Öldiffusionspumpe diente der Evakuierung. Nach Ausheizen mit Hilfe eines Gebläsebrenners, zur Entfernung von Feuchtigkeit und Verunreinigungen, wurde mit Stickstoff belüftet und direkt danach das Transportmittel, in den meisten Fällen Iod, hinzugefügt. Die eingewogenen Substanzen wurden mit Hilfe von flüssigem Stickstoff abgekühlt, die Apparatur wieder evakuiert und die Quarzampulle mit dem Gebläsebrenner abgeschmolzen. Durch die Kühlung konnte während des Abschmelzens kein leicht flüchtiges Transportmittel durch Sublimation aus der Ampullenvorbereitung entweichen. Die notwendigen Stoffmengen der Transportmittel für die Transportmitteldrücke in den Volumina der Quarzglasampullen wurden auf Grundlage der mittleren experimentellen Transporttemperatur ( $\bar{T} = 0,5 \cdot (T_1 + T_2)$ ) berechnet. Für Iod lag der angestrebte Transportmitteldruck in den meisten Fällen bei 1,5 bar. Genauere Angaben sind in den experimentellen Beschreibungen dargelegt. Abbildung 5.2 veranschaulicht die einfache Versuchsanordnung für einen Chemischen Transport: Ein Temperaturregler mit zwei separaten Regelkreisen, ein Zweizonenofen, mit zwei voneinander unabhängigen Heizwendeln aus Kanthaldraht und zwei Pt/Rh-Pt- Thermoelemente zur Temperaturkontrolle wurden verwendet.

Die Transportreaktionen dauerten, so nichts anderes vermerkt ist, stets zwei Wochen. Sieben Tage lang dauerte die Phase des isothermen Temperns bei mittlerer Transporttemperatur. Durch diese Maßnahme sollten sich die Elemente, mit Hilfe des Transportmittels als Mineralisator, zu intermetallischen Phasen umsetzen, so daß der Chemische Transport dieser Verbindungen binnen einer weiteren Woche erfolgen konnte.

Die Ampullen konnten nach Beendigung der Reaktion mit einem geeigneten Schneidegerät geöffnet und die Produkte mit Hilfe der verschiedenen, in Kapitel 4 beschriebenen Analysemethoden untersucht werden.



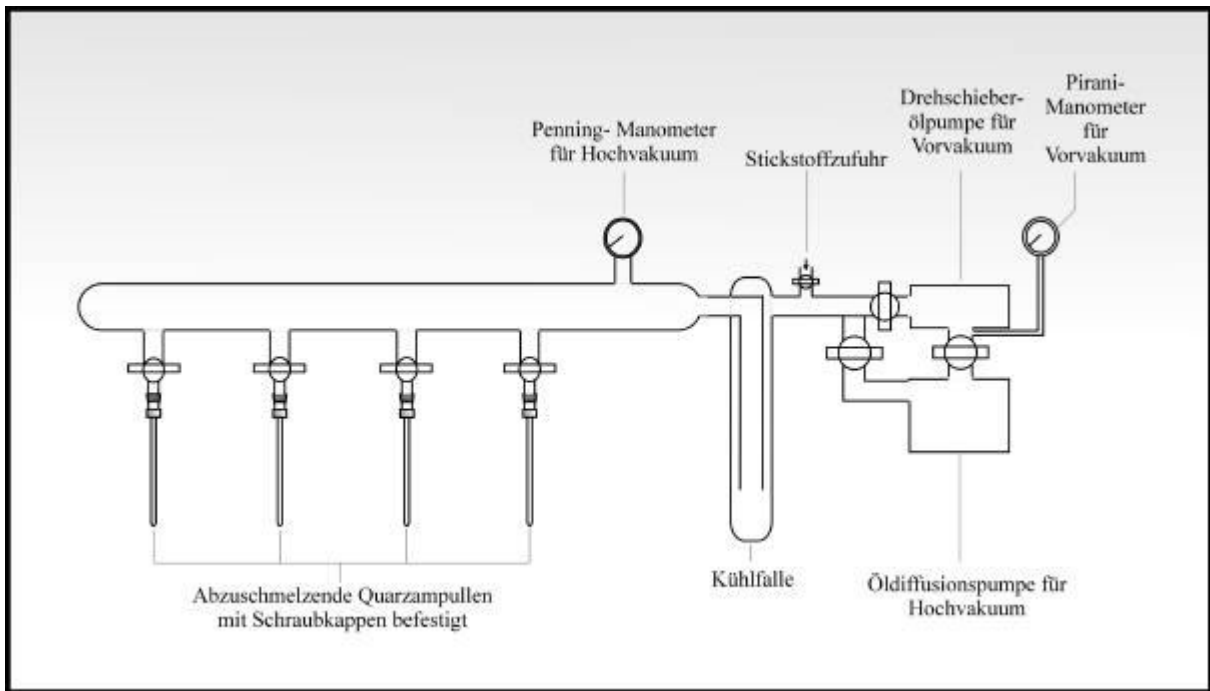


Abb. 5.1: Schematische Darstellung einer Hochvakuumapparatur

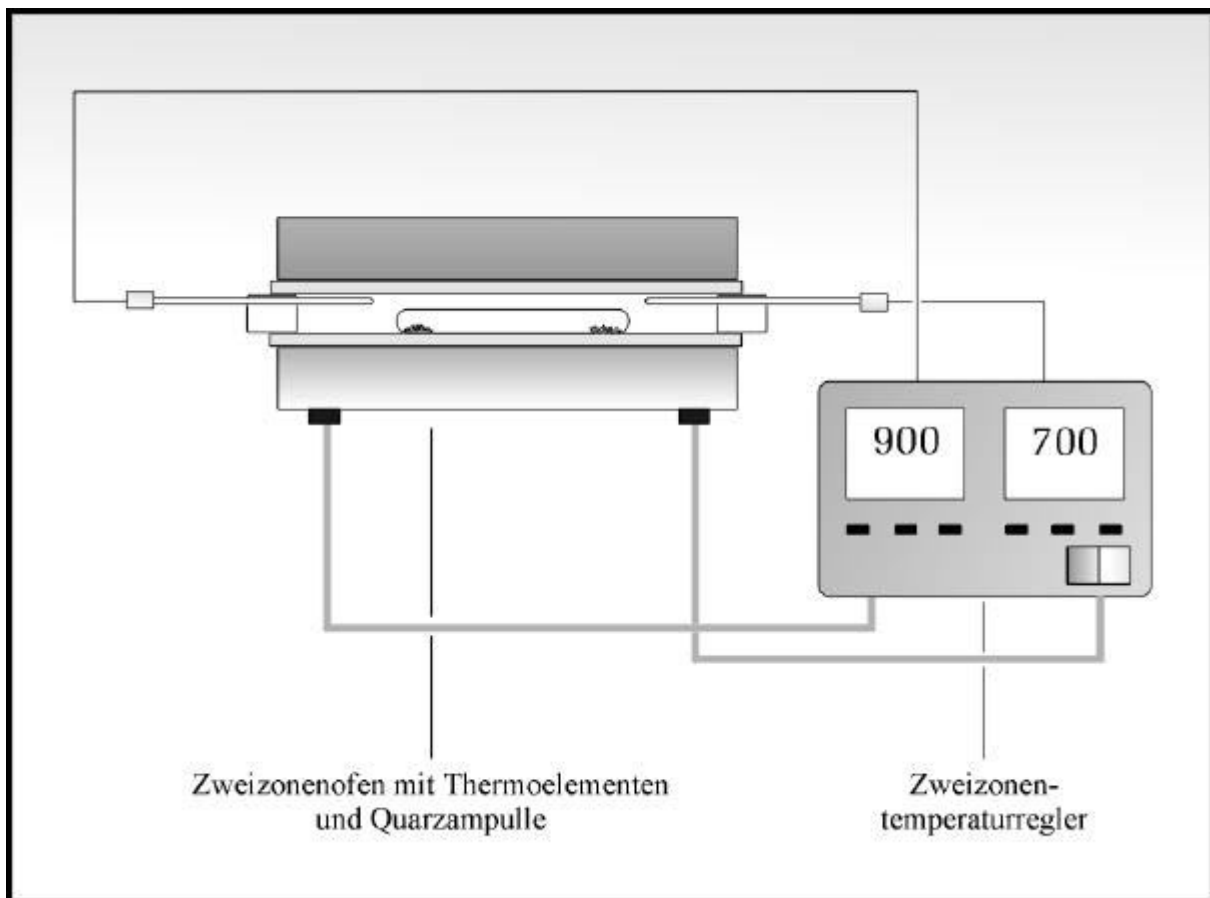


Abb. 5.2: Ofenkonstruktion für einen Zweizonentransport

Folgende Chemikalien fanden in der experimentellen Bearbeitung dieser Dissertation Verwendung:

Tab. 5.1: Chemikalienliste zur Dissertation

Chemikalie	Beschaffenheit	Reinheit	Firma
Blei	Blech	99,8 %	Strem
Chrom	Gries	99,5 %	Merck
Cobalt	Pulver	99,5 %	Merck
Gallium	Stücke	99,99	Ventron
Germanium	Stücke	Halbleiterqualität	
Kupfer	Draht	99,9 %	Riedel de Haën
Nickel	Pulver	99,5 %	Merck
Silicium	Stücke	99,5 %	Strem
Tantal	Pulver	99,5 %	Merck
Titan	Blech	99,8 %	Strem
Zinn	Folie	99,9 %	Merck
Zirkonium	Blech	99,8 %	Strem
Iod	Gries	99,8 %	Riedel de Haën
Brom	Flüssigkeit	99,5 %	Merck

## 6. Das Titan-Germanium-System

### 6.1 Das Phasendiagramm

Für das Titan-Germanium-System ist ein in Abbildung 6.1 dargestelltes Phasendiagramm ermittelt worden:

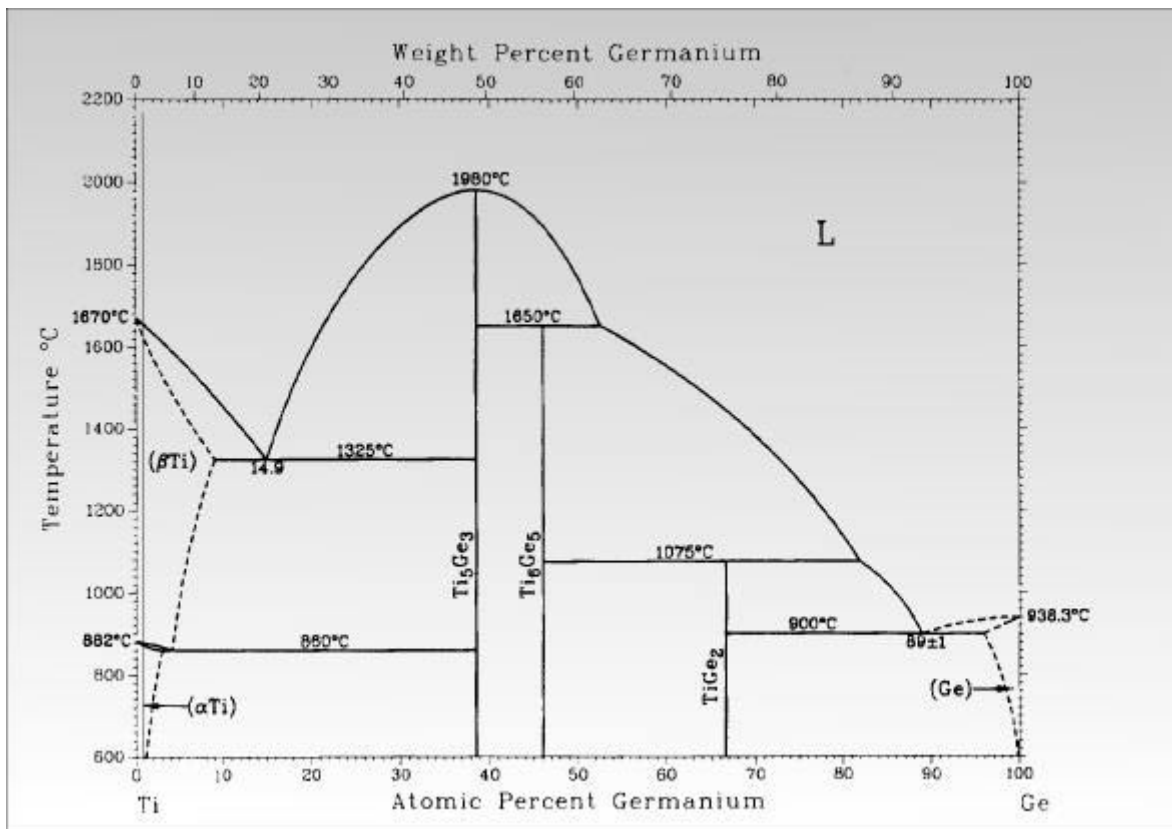


Abb. 6.1: Das Phasendiagramm des Titan-Germanium-Systems [1]

Dieses Phasendiagramm ist mit nur drei intermetallischen Verbindungen definierter Zusammensetzung einfach aufgebaut. Diese 3 Verbindungen befinden sich zwischen 37,5 At% Ge für  $Ti_5Ge_3$  und 66,7 At% Ge für  $TiGe_2$ . Die mittlere Verbindung ist  $Ti_6Ge_5$ . (45,5 At % Ge).  $Ti_5Ge_3$  scheidet sich kongruent aus der entsprechenden Schmelze bei 1980 °C ab;  $Ti_6Ge_5$  bildet sich peritektisch aus  $Ti_5Ge_3$  und der Schmelze bei 1650 °C, kann allerdings bei tieferen Temperaturen inkongruent aus germaniumreicheren Schmelzen abgeschieden werden.

Ebenfalls peritektisch bildet sich  $TiGe_2$  bei 1075 °C aus  $Ti_6Ge_5$  und der Schmelze [1] sowie durch Abscheidung aus germaniumreicheren Schmelzen bei tieferen Temperaturen.

Titan vermag bis zu ca. 10 At % Germanium in festen Lösungen aufzunehmen, wobei dieser Maximalwert allerdings erst bei rund 1325 °C erreicht wird. Im Temperaturbereich von unter 1000 °C, der für die Chemischen Transportreaktionen dieses Kapitels relevant ist, lösen sich nur 2-3 At % Germanium in Titan.

Germanium nimmt demgegenüber maximal 6 At% Titan bei ca. 900 °C in das Kristallgitter seiner Struktur auf. Die folgende Tabelle enthält Angaben zu den kristallographischen Daten aller drei intermetallischen Verbindungen.

Tab. 6.1: Das System Titan/ Germanium, Kristallstrukturdaten

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterparameter			Literatur
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
Ti(α)	P 6 <sub>3</sub> / m m c	Mg	295,3	295,3	442,7	[2]
Ti(β)	I m $\bar{3}$ m	W	332,0	332,0	332,0	[3]
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	756,3	756,3	522,8	[1]
Ti <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub>	I m m m	Nb <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	1691,5	795,4	523,3	[4], [8]
TiGe <sub>2</sub>	F d d d	TiSi <sub>2</sub>	857,7	502,0	884,6	[1]
Ge	F m $\bar{3}$ m	C (Diamant)	565,9	565,9	565,9	[5]

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Silicium und Germanium bot es sich an, den Chemischen Transport von Phasen des Titan-Silicium-Systems als Beispiel für die experimentelle Bearbeitung heranzuziehen:

Die Phasendiagramme zeigen Ähnlichkeiten im Aufbau sowie im Umstand, daß vorwiegend Verbindungen definierter Zusammensetzungen existieren (abgesehen von Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, welches eine Phasenbreite von 35,5 – 39,5 At% Si aufweist). Darüber hinaus kristallisieren Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> und TiGe<sub>2</sub> isotyp zu den entsprechend zusammengesetzten Siliciden. Für den Chemischen Transport sind allerdings Übereinstimmungen in den thermodynamischen Daten der Festkörper sowie der potentiellen Gasphasenspezies entscheidender, als strukturelle Übereinstimmungen. Hier zeigen sich ähnliche Werte, sowohl für die intermetallischen

Phasen, als auch für die Germanium- und Siliciumhalogenide, speziell für die Bromide und Iodide. Die thermodynamischen Modellrechnungen werden im Kapitel 6.3 näher erörtert.

Für Titansilicide unterschiedlicher Zusammensetzungen konnten DO VUONG HUANH, BIEGER UND KRABBES mit Chlor als Transportmittel einen endothermen Transport beobachten. Mit Iod ergab sich ein differenzierteres Bild: Für Drücke unterhalb von ca.  $1 \cdot 10^5$  Pa zeigte sich ein exothermer Transport, jenseits dieser Schwelle konnte ein endothermer Chemischer Transport durchgeführt werden. Die Phasen  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi$  und  $TiSi_2$  wurden im Senkenraum abgeschieden [6]. PESHEV UND KHRISTOV konnten in diesem System schon zu einem früheren Zeitpunkt  $TiSi_2$ -Einkristalle mit Hilfe Chemischer Transportreaktionen darstellen [7].

## 6.2 Experimentelle Ergebnisse

### 6.2.1 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod

Es konnte vor Durchführung der Chemischen Transportversuche davon ausgegangen werden, daß es mit Iod möglich ist, Titan und Germanium gemeinsam in einer endothermen Transportreaktion bei mittleren Transporttemperaturen unter  $1000\text{ °C}$  im Senkenraum abzuschneiden (siehe Titan-Silicium-Transport).

Für die erste Versuchsreihe, in der die Quellenbodenkörperzusammensetzungen noch stark variiert werden sollten, wurde ein Temperaturgradient von  $900 \rightarrow 700\text{ °C}$  gewählt. Unter diesen thermischen Bedingungen sollte der Transportmitteldruck (Druck, den eine Stoffmenge des Transportmittels unter der mittleren Transporttemperatur im Reaktionsraum entwickelt) 1,5 bar betragen. Dementsprechend ergab sich eine Iodeinwaage, bezogen auf  $800\text{ °C}$ , von 33 mg. Die Ansatzzusammensetzungen richteten sich nach den Vorgaben des Phasendiagramms. Die Gesamtmasse eingewogener Metalle betrug stets 300 mg.

Trotz der Gefahr einer Reaktion zwischen den Quarzglaswandungen der Ampullen und Titan, die in der hohen Sauerstoffaffinität des Titans begründet liegt, wurde der Quellenbodenkörper durch einwöchiges Tempern bei  $800\text{ °C}$  homogenisiert. Die Titanoxide  $TiO$  und  $TiO_2$  liegen in ihren Bildungsenthalpien bei  $-542,7$  bzw.  $-938,7\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , für  $SiO_2$  in der Modifikation  $\alpha$ -Quarz ist ein Wert von  $-910,9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  angegeben [9]. Die Reaktion mit dem Quarzglas ist also nicht auszuschließen, auch wenn Titan im Reaktionsverlauf

rasch in verschiedene Verbindungen, Halogenide oder intermetallische Phasen, überführt wird.

Die Tabelle 6.2 zeigt eine Zusammenfassung der Versuche und der Ergebnisse. Die Analysen der transportierten intermetallischen Phasen wurde mit Hilfe des EDX am Rasterelektronenmikroskop und durch Zellbestimmungen anhand von Einkristalldaten aus dem IPDS erreicht:

Tab. 6.2 : Transportexperimente im Temperaturgradienten  $900 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$  ;

Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 33 mg)

Quellenboden- körperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
$\text{Ti}_{0,82}\text{Ge}_{0,18}$	Ti, $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$	Ti	0,15
$\text{Ti}_{0,57}\text{Ge}_{0,43}$	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{TiGe}_2$	0,08
$\text{Ti}_{0,54}\text{Ge}_{0,46}$	$\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{TiGe}_2$	0,12
$\text{Ti}_{0,45}\text{Ge}_{0,55}$	$\text{Ti}_6\text{Ge}_5$ , $\text{TiGe}_2$	$\text{TiGe}_2$	0,04
$\text{Ti}_{0,33}\text{Ge}_{0,67}$	$\text{TiGe}_2$	$\text{TiGe}_2$ , Ge	0,21
$\text{Ti}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}$	$\text{TiGe}_2$ , Ge	Ge (Ti)	0,05

Die Abbildungen 6.2 bis 6.5 zeigen die verschiedenen Kristalle bzw. kristallines Material, Produkte der verschiedenen Chemischen Transportreaktionen.

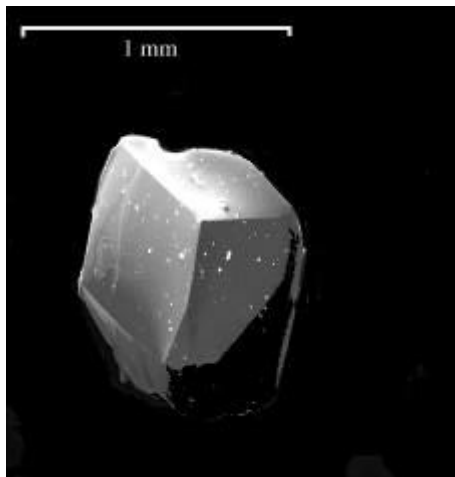


Abb. 6.2: Titankristall

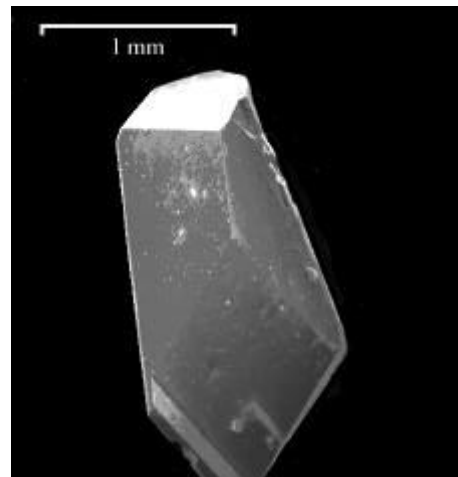
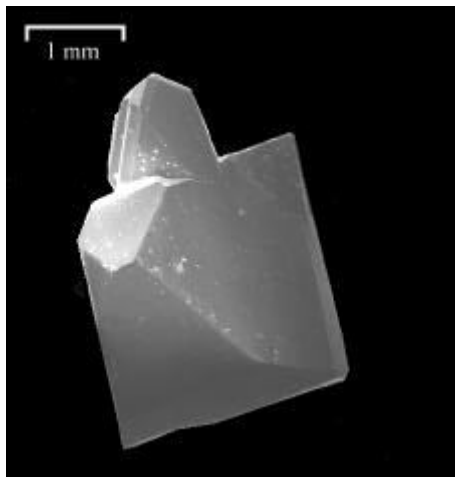
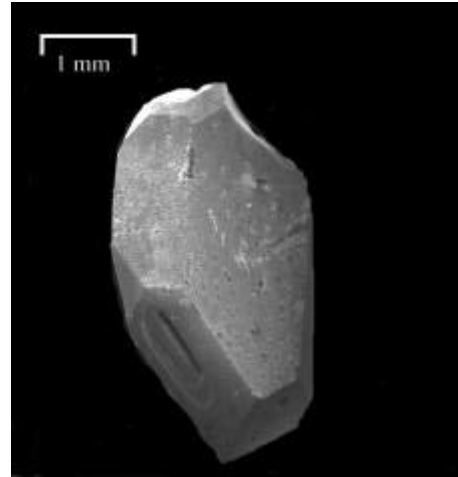
Abb. 6.3:  $Ti_5Ge_3$ - KristallAbb. 6.4:  $TiGe_2$ - Kristalle

Abb. 6.5: Germanium- Kristall

Die erhaltenen Kristalle waren meistens von guter Qualität. Der für möglich gehaltene reaktive Angriff an den Quarzglaswandungen konnte nur im Bereich des Quellenbodenkörpers festgestellt werden, wenn auch nur in geringem Umfang.

Eine Tendenz zur Anreicherung von Germanium im Senkenraum durch den Chemischen Transport war unverkennbar. Schon im 2. Ansatz der Reihe schied sich  $TiGe_2$  ab.

Da zudem der Transport von  $Ti_6Ge_5$  nicht nachweisbar war und in zwei Ansätzen sogar  $Ti_5Ge_3$  neben  $TiGe_2$  im Senkenbodenkörper vorlag, sollte der Einfluß der Quellenbodenkörperzusammensetzungen in einer weiteren Versuchsreihe genauer untersucht werden. Damit konnten möglicherweise Informationen über den Wechsel von reiner  $Ti_5Ge_3$ - zu reiner  $TiGe_2$ - Abscheidung erhalten werden, um die Darstellung der  $Ti_6Ge_5$ -Phase zu ermöglichen. Im Bereich der Ansatzzusammensetzungen, die einen gemeinsamen Chemischen Transport von  $Ti_5Ge_3$  und  $TiGe_2$  zeigten, konnte die genaue Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers liegen, die eine Abscheidung von  $Ti_6Ge_5$  ermöglicht. Die Versuchs-

reihe umfaßte daher nur titanreichere Ansätze im Bereich der  $Ti_5Ge_3$ - Zusammensetzung. Alle weiteren Versuchsbedingungen wurden ansonsten beibehalten.

Tab. 6.3: Transportexperimente im Temperaturgradienten  $900 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Gesamtmetalleinwaage 300 mg; Ioddruck 1,5 bar (Einwaage: 33 mg)

Quellenbodenkörperzusammensetzung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
$Ti_{0,65}Ge_{0,35}$	Ti, $Ti_5Ge_3$	$Ti_5Ge_3$	0,10
$Ti_{0,64}Ge_{0,36}$	Ti, $Ti_5Ge_3$	$Ti_5Ge_3$	0,12
$Ti_{0,63}Ge_{0,37}$	Ti, $Ti_5Ge_3$	$Ti_5Ge_3$	0,10
$Ti_{0,62}Ge_{0,38}$	$Ti_5Ge_3$	$Ti_5Ge_3$ , $TiGe_2$	0,11
$Ti_{0,61}Ge_{0,39}$	$Ti_5Ge_3$ , $Ti_6Ge_5$	$Ti_5Ge_3$ , $TiGe_2$	0,01
$Ti_{0,60}Ge_{0,40}$	$Ti_5Ge_3$ , $Ti_6Ge_5$	$TiGe_2$	0,09
$Ti_{0,59}Ge_{0,41}$	$Ti_5Ge_3$ , $Ti_6Ge_5$	$TiGe_2$	0,16
$Ti_{0,58}Ge_{0,42}$	$Ti_5Ge_3$ , $Ti_6Ge_5$	$TiGe_2$	0,14
$Ti_{0,57}Ge_{0,43}$	$Ti_5Ge_3$ , $Ti_6Ge_5$	$TiGe_2$	0,12
$Ti_{0,56}Ge_{0,44}$	$Ti_5Ge_3$ , $Ti_6Ge_5$	$TiGe_2$	0,15
$Ti_{0,55}Ge_{0,45}$	$Ti_6Ge_5$	$TiGe_2$	0,10

Auch feine Abstufungen in den Zusammensetzungen des Quellenbodenkörpers ermöglichten den Chemischen Transport von  $Ti_6Ge_5$  nicht. Der Wechsel von  $Ti_5Ge_3$ - zu  $TiGe_2$ - Transport



vollzog sich zwischen 61 und 62 At% Titangehalt im Ansatz. In diesen Fällen wurden beide Phasen abgeschieden.

Schlußfolgerungen aus allen bisherigen Versuchsreihen mit Iod als Transportmittel sind:

- Im Titan-Germanium-System sind keine hohen Transportraten mit Iod als Transportmittel zu erwarten.
- Reaktionen des Titans mit dem Quarzglas der Ampullen ist im Quellenbodenkörper zwar zu beobachten, stellt aber in dieser Elementkombination kein Problem dar.
- Das Spektrum der möglichen intermetallischen Phasen ist, wie sich schon in der ersten Versuchsreihe andeutete, durch Variation der Quellenbodenkörperzusammensetzung  $Ti_5Ge_3$  darstellbar.
- $Ti_6Ge_5$  ist unter den angegebenen experimentellen Bedingungen nicht transportierbar.
- Der Chemische Transport mit Iod zeichnet sich generell durch eine Anreicherung des Germaniums im Senkenbodenkörper aus (Phasen höheren Germaniumanteils werden transportiert).

Da der Titan-Silicium-Transport entscheidend von den Druckverhältnissen im Reaktionsraum abhängig ist [6], sollte in einer neuen Versuchsreihe ermittelt werden, ob dieser experimentelle Befund ebenfalls für das Titan-Germanium-System gilt.

Der Ansatz mit der Zusammensetzung  $Ti_{0,56}Ge_{0,44}$  brachte die größte Ausbeute an  $TiGe_2$  im Senkenraum und lag daher den folgenden Experimenten zugrunde. Abgesehen vom Transportmitteldruck, der zwischen 0,5 und 1,25 bar variiert wurde, entsprachen alle Versuchsbedingungen exakt den Vorgaben der oben besprochenen Versuchsreihe.

Es zeigte sich eine einfache Abhängigkeit zwischen Transportmitteldruck und Transportrate. Ein Einfluß auf die Richtung des Transports und Art der transportierten Phasen konnte nicht festgestellt werden. Die Germaniumanreicherung im Senkenraum war relativ zu den vorherigen Versuchen dieser Ansatzzusammensetzung offensichtlich stärker ausgeprägt und verringerte sich mit Zunahme des Transportmitteldrucks. Die von DO VUONG HUANH, BIEGER UND KRABBES [6] dargelegte Abhängigkeit der Transportrichtung vom Transportmitteldruck im Titan-Silicium-System konnte für Titan-Germanium-Phasen nicht gefunden werden.

Tab. 6.4: Transportexperimente im Temperaturgradienten 900 → 700 °C;  
 Ansatzzusammensetzung  $\text{Ti}_{0,56}\text{Ge}_{0,44}$ ; Transportmitteldruck variiert

Transportmittel- druck ( $\text{I}_2$ ) / bar	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
0,50	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{TiGe}_2$ , Ge	0,07
0,75	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{TiGe}_2$ , Ge	0,11
1,00	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{TiGe}_2$ , Ge	0,19
1,25	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{TiGe}_2$	0,21

Wie sich abschließend zu diesem Kapitel 6.2.1 feststellen läßt, war der gemeinsame Chemische Transport von Titan und Germanium mit Iod zwar möglich, die befürchtete Reaktion des Titans mit dem Quarzglas spielte keine Rolle. Dementsprechend waren Oxide im Senkenbodenkörper nicht nachweisbar. Hinweise auf den Transport von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  ließen sich jedoch weder durch EDX- Analysen, noch durch Einkristalluntersuchungen erhalten.

Die Existenz sowie die Kristallstruktur von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  sind mehrfach beschrieben [4, 8, 12] und die thermodynamischen Daten der Verbindung sind bestimmt worden. Nach verschiedenen Versuchen, durch variierte experimentelle Bedingungen einen Chemischen Transport von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  mit Iod zu erreichen, sollten daher andere Chemische Transportmittel verwendet werden, um durch die veränderten thermodynamischen Verhältnisse diese Verbindung zugänglich zu machen.

### 6. 2. 2 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Brom

Das Befüllen der Ampullen mit dem Transportmittel erfolgte durch Einkondensieren bei verringertem Druck. Hierbei wird aus einer mit Brom befüllten Kapillare durch kurzes Öffnen eines Ventils Transportmittel in die evakuierte und mit flüssigem Stickstoff abgekühlte Quarzampullen-Vorbereitung eingebracht.

Die Ansatzzusammensetzungen der mit Brom durchgeführten Versuchsreihe wurden im Bereich der Phase  $Ti_5Ge_3$  gewählt. Dieses Transportmittel ließ im Vergleich zu Iod nur geringfügig veränderte experimentelle Ergebnisse erwarten, da für verschiedene intermetallische Systeme (z. B. Titan-Silicium [6, 7]) mit diesen Elementen ähnliche Ergebnisse erzielt werden konnten. Die Abscheidung von  $Ti_6Ge_5$  konnte durch Versuche dieser Zusammensetzungen erwartet werden. Die Apparatur zur Befüllung der Quarzampulle mit Brom ist in Abb. 6.6 schematisch dargestellt.

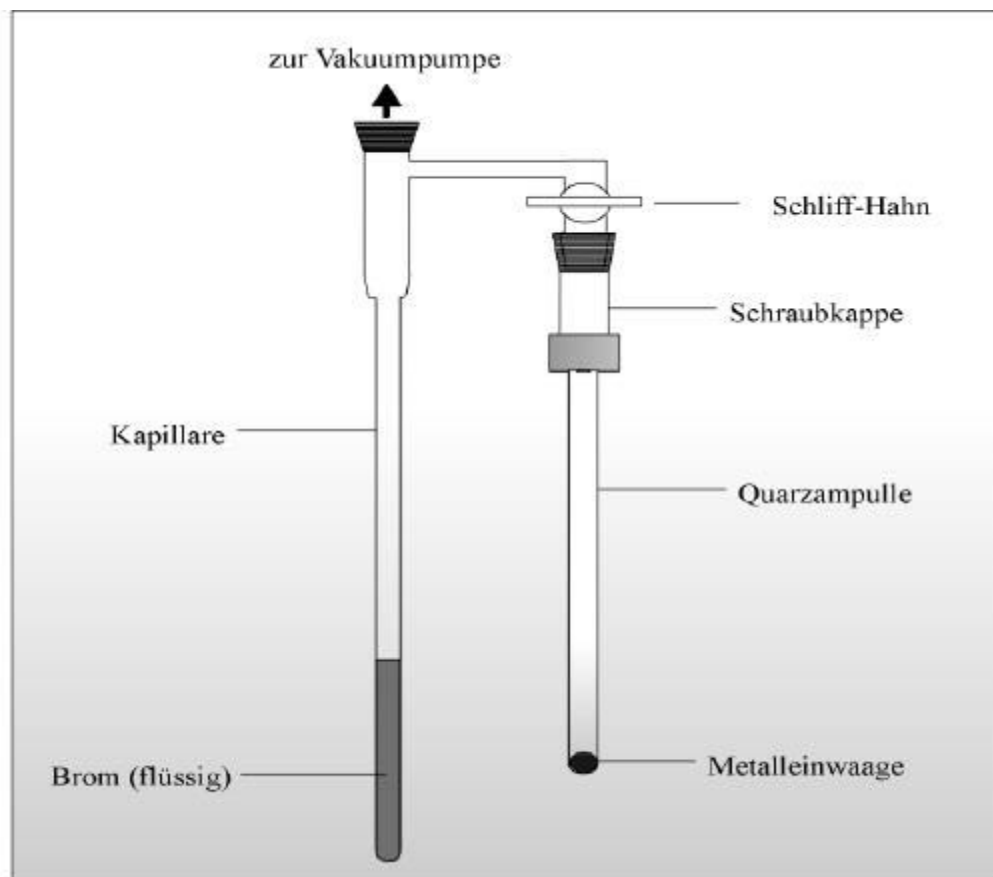


Abb. 6.6: Die Bromkapillare mit vorbereiteter Quarzampulle

Tab. 6.5: Transportexperimente im Temperaturgradienten 900 → 700 °C ; Gesamtmetalleinwaage 300 mg; Bromdruck 1 – 2 bar

Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportrate / mg · h <sup>-1</sup>
Ti <sub>0,70</sub> Ge <sub>0,30</sub>	Ti, Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Ti	0,09
Ti <sub>0,65</sub> Ge <sub>0,35</sub>	Ti, Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0,125
Ti <sub>0,63</sub> Ge <sub>0,37</sub>	Ti, Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> , TiGe <sub>2</sub>	0,39
Ti <sub>0,60</sub> Ge <sub>0,40</sub>	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> , Ti <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub>	TiGe <sub>2</sub>	0,17
Ti <sub>0,57</sub> Ge <sub>0,43</sub>	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> , Ti <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub>	TiGe <sub>2</sub>	0,58
Ti <sub>0,55</sub> Ge <sub>0,45</sub>	Ti <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub>	TiGe <sub>2</sub>	0,34

Die Transportraten lagen deutlich höher als in den Transportexperimenten mit Iod, vor allem TiGe<sub>2</sub> wurde in großem Umfang transportiert. Ti<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> konnte wiederum nicht im Senkenraum abgeschieden werden. Das geringfügige Problem der Reaktion des Titans mit den Quarzglaswandungen beschränkte sich auch mit diesem Transportmittel auf den Quellenraum.

Sowohl DO VUONG HOANH, BIEGER, KRABBES [6] als auch PESHEV, KHRISTOV [7] beschrieben die jeweiligen Transportergebnisse unter Betrachtung verschiedener Halogene als Transportmittel und konnten zum einen für Chlor im Verhältnis zu Iod, zum anderen in der Reihe Iod → Brom → Chlor höhere Transportraten erreichen.

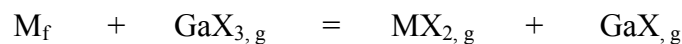
Eine solche Abstufung ließ sich für Brom und Iod feststellen. Vermutlich wäre Chlor als drittes Transportelement noch ein wenig effektiver, was im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr näher untersucht werden sollte.

### 6. 2. 3 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Galliumiodid

Komplexbildner wie  $\text{GaI}_3$  lassen gerade im Temperaturbereich unter rund  $850\text{ }^\circ\text{C}$  eine Umkehrung der Transportrichtung gegenüber Halogenen erwarten.

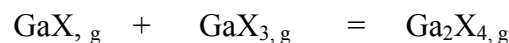
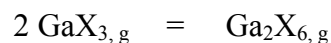
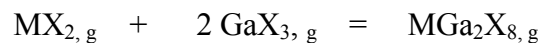
Die Gasphasenkomplexe besitzen speziell für den Chemischen Transport von Metallen eine große Bedeutung [10]. Gebräuchliche Komplexbildner sind u. a.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{GaI}_3$ . Die Galliumhalogenide  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{GaI}_3$  reagieren mit Metallen bei hohen Temperaturen über  $850\text{ }^\circ\text{C}$  endotherm und reversibel als Halogenierungsmittel.

Beispiel:



Bei niedrigeren Temperaturen von unter ca.  $850\text{ }^\circ\text{C}$  wird eine solche Reaktion durch exotherme Komplexbildungen oder Assoziationen überlagert.

Beispiel:



Aufgrund dieses Verhaltens können geeignete Metalle unterhalb dieser Temperatur endotherm, bei höheren Temperaturen hingegen exotherm chemisch transportiert werden. Der Nachweis dieser Eigenschaften gelang 1977 für die Elemente Eisen, Cobalt und Nickel [11].

Wegen der deutlich abweichenden thermodynamischen Bedingungen erschien es unwahrscheinlich, daß, analog zu den Iod- und Brom-Versuchsreihen, durch Ansätze nah beieinander liegender Zusammensetzung alle intermetallischen Phasen transportiert werden konnten. Dementsprechend wurden die Ansätze in ihren Zusammensetzungen stärker variiert, als dies beim Transportmittel Brom der Fall war. Kehrt sich die Transportrichtung mit Galliumiodid gegenüber dem Transportmittel Iod bei Temperaturen unter  $850\text{ }^\circ\text{C}$  um, dann war für das Titan-Germanium-System ein exothermer Transport zu erwarten. Der Chemische Transport sollte daher von  $700 \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden.

Den Literaturangaben entsprechend wurde der Transportmitteldruck auf 1 bar  $\text{Ga}_2\text{I}_6$ -Druck eingestellt, zuzüglich eines geringen zusätzlichen Ioddrucks von 0,1 bar, beides für

20 °C, berechnet. Es wurden Gallium und Iod eingewogen, da die Umsetzung zu  $\text{Ga}_2\text{I}_6/\text{GaI}_3$  im Reaktionsraum rasch und quantitativ erfolgt [11].

In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe zusammengestellt:

Tab. 6.6: Transportexperimente im Temperaturgradienten 700 → 800 °C; Gesamtmetalleinwaage 300 mg; Transportmitteldruck :1 bar  $\text{Ga}_2\text{I}_6$  + 0,1 bar  $\text{I}_2$  (18 mg Ga, 101 mg  $\text{I}_2$ )

Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
$\text{Ti}_{0,70}\text{Ge}_{0,30}$	Ti, $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$	Ti	0,09
$\text{Ti}_{0,61}\text{Ge}_{0,39}$	Ti, $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$	0,13
$\text{Ti}_{0,54}\text{Ge}_{0,46}$	Ti, $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{TiGe}_2$	0,39
$\text{Ti}_{0,34}\text{Ge}_{0,66}$	$\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ , $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$	$\text{TiGe}_2$	0,17

Auch mit Galliumiodid waren nicht alle drei intermetallischen Phasen chemisch transportierbar. Die Transportraten der einzelnen Versuche waren etwas höher als für Iod. Mit Brom waren allerdings größere Mengen im Senkenbodenkörper gefunden worden. Die Germaniumanreicherung durch den Chemischen Transport war nicht derart ausgeprägt wie in den obigen Versuchsreihen. Wiederum wurde  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  gemeinsam mit  $\text{TiGe}_2$  transportiert.  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  konnte nicht isoliert werden.

Das Problem, eine intermetallische Phase nicht darstellen zu können, war also weder durch die Variation der Quellenbodenkörper, noch des verwendeten Transportmittels lösbar. Der Einfluß des Transportmitteldrucks war für Iod so wenig bedeutend, daß sich hieraus kein Ansatz für weitere Experimente finden ließ.

Gerade die Unterschiede zwischen den Transportsystemen durch die Transportmittel  $\text{I}_2$  und  $\text{GaI}_3$  hätte die Abscheidung von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  in mindestens einem Versuch ermöglichen sollen.

Statt dessen fanden sich stets einzelne Ansätze mit  $Ti_5Ge_3$  und  $TiGe_2$  in einem Senkenbodenkörper.

Obwohl durch die bisherigen Versuche die Existenz von  $Ti_6Ge_5$  bei Temperaturen unter  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  bezweifelt werden mußte, wurde abschließend Versucht,  $Ti_6Ge_5$  durch lang andauernde Transportversuche abzuscheiden.

#### 6. 2. 4 Chemischer Transport mit Iod als Transportmittel; Langzeitversuche

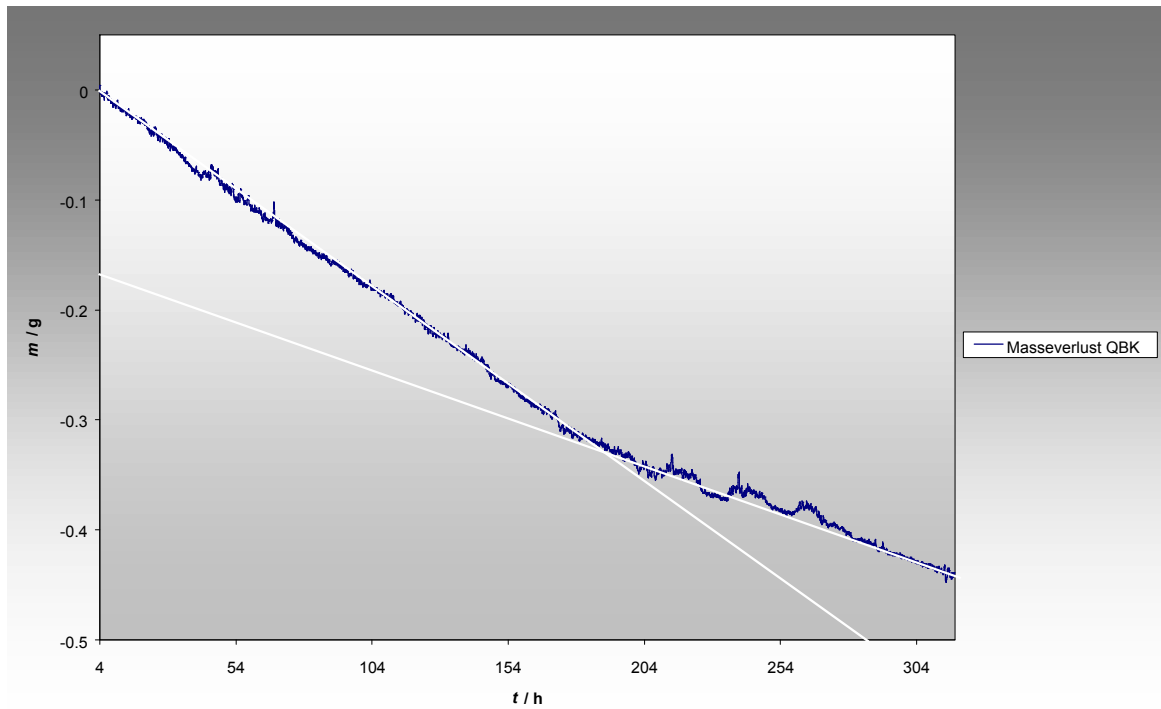
Zwei abschließende Experimente wurden unternommen, um die Darstellung von  $Ti_6Ge_5$  in Langzeitversuchen über mehrere Wochen zu erreichen.

Zum einen wurde in einer Quarzampulle von 8 mm Innendurchmesser unter gleichen Bedingungen wie in Kapitel 6. 2. 1 beschrieben über 4 Wochen chemisch transportiert. Die Metalleinwaage lag hier bei 300 mg.

Zum anderen wurde eine Quarzampulle mit 16 mm Innendurchmesser und einer Länge von 25 cm verwendet. 1000 mg Titan und Germanium wurden im Quellenbodenkörper vorgelegt. Der Ioddruck wurde in diesem Fall auf 2 bar erhöht. Hierzu waren 286 mg Iod notwendig. Mit Hilfe der Transportwaage wurde der Verlauf des Transports über 16 Tage protokolliert.

In beiden Fällen konnte kein Hinweis auf die Anwesenheit von  $Ti_6Ge_5$  gefunden werden. Einerseits konnten wiederum  $Ti_5Ge_3$  und  $TiGe_2$  im Senkenbodenkörper gefunden werden, andererseits konnten in der Quarzampulle großen Querschnitts nur  $Ti_5Ge_3$ -Kristalle isoliert werden. In Abbildung 6.7 ist das Transportwaageprotokoll für den Langzeittransport in einer Quarzampulle großen Querschnitts dargestellt.

Man erkennt in der Auftragung von aus dem Quellenbodenkörper heraustransportierter Masse gegen die Dauer des Chemischen Transportversuchs ein leichtes Abknicken der Datenkurve. Der Masseverlust nimmt nach ca. 165 Stunden leicht ab. Zu diesem Zeitpunkt sind ca. 300 mg  $Ti_5Ge_3$  von 1000 mg Metalleinwaage transportiert worden. Der Übergang zwischen den Phasen leicht unterschiedlicher Transportraten verläuft sehr unruhig. Da im Produkt nur  $Ti_5Ge_3$  anhand eines Pulverdiffraktogramms nachgewiesen werden konnte und der Chemische Transport wegen des zeitweise welligen Verlaufs der Kurve zum Massenverlust im Quellenbodenkörper als nicht störungsfrei angesehen werden konnte, wurde der leichte Abfall der Transportrate auf einen Fehler in der Versuchsanordnung zurückgeführt.



**Abb. 6.7:** Transportwaageprotokoll zum Chemischen Transportversuch von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$

Der Chemische Transport von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  ist nicht gelungen. Weitere Transportversuche wurden zu diesem Zweck nicht unternommen. In Anbetracht der zahlreichen Versuche, diese Phase des intermetallischen Systems darzustellen, wurde dieses Ziel nicht weiter verfolgt. Auch durch isothermes Tempern eines entsprechend zusammengesetzten Bodenkörpers mit dem Transportmittel Iod konnte bis zu einer Versuchstemperatur von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  kein  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  dargestellt werden. Die Verwendung von Quarzglasampullen ließ hierbei keine höheren Reaktionstemperaturen zu.

Die Existenz von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  ist mehrfach beschrieben worden [4, 8, 12]. Anhand einer Einkristallstrukturanalyse wurde die Struktur dieser intermetallischen Verbindung bestimmt und durch Pulverdaten bestätigt. Die Existenz von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  kann daher nicht angezweifelt werden.

Aus den Untersuchungen des Titan-Germanium-Systems mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse [1] geht hervor, daß experimentelle Ergebnisse nur oberhalb von  $1133\text{ K}$  gesammelt wurden.  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  betreffende Experimente wurden nur bis minimal  $1348\text{ K}$  durchgeführt.

In Anbetracht der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit muß davon ausgegangen werden, daß  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  unter den Versuchstemperaturen der Chemischen Transportversuche thermodynamisch nicht stabil ist. Sowohl die Tatsache, daß keine Hinweise auf  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  gefun-



den werden konnten, als auch, daß  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{TiGe}_2$  mehrfach gemeinsam durch Chemischen Transport abgeschieden wurden, sprechen für diese Tatsache.

Es ist zu vermuten, daß unter 1133 K und oberhalb von 900 °C die Reaktion



stattfindet. Das heißt, daß  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  unterhalb einer bestimmten Temperatur durch schnelles Abkühlen metastabil erhalten werden kann, wenn die Abkühlung des  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$ -haltigen Bodenkörpers rasch erfolgt.

Die Existenz von  $\text{Ti}_6\text{Ge}_5$  als Hochtemperaturphase ist nur dann möglich, wenn  $\Delta_r H$  oben genannter Reaktion positiv ist. Da die freie Reaktionsenthalpie dieser Umsetzung negativ sein muß, ist eine Zunahme der Entropie notwendig.

### 6.3 Thermodynamische Betrachtungen

Der Chemischen Transport intermetallischer Phasen des Titan-Germanium-Systems sollte durch thermodynamische Modellrechnungen mit Hilfe des CVTrans-Verfahrens [13] simuliert werden. Hierfür war die zuverlässige Kenntnis der thermodynamischen Daten aller im System erscheinenden wichtigen Gasphasen- und Festkörperspezies erforderlich. Tabelle 6.7 enthält die berücksichtigten Daten.

Tab. 6.7: Thermodynamische Daten der festen und gasförmigen Spezies im Titan-Germanium-System

Verbindung	$\Delta_B H^\circ$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ / J · (mol·K) <sup>-1</sup>	$c_{p, 298}$ / J · (mol·K) <sup>-1</sup>	Literatur
I <sub>2, g</sub>	62,4	260,7	36,87	[14]
I <sub>g</sub>	106,8	180,8	20,78	[14]
GeI <sub>2, g</sub>	66,655	318,0	58,1	[15]
GeI <sub>4, g</sub>	-54,6	428,9	104,1	[15]
TiI <sub>2, g</sub>	-19,7	323,7	60,6	[16]
TiI <sub>3, g</sub>	-150,2	382,2	80,8	[16]
TiI <sub>4, g</sub>	-277,3	433,1	108,03	[17]
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3, s</sub>	-485,2	247,3 *)	188 *)	[18]
(Ti <sub>6</sub> Ge <sub>5, s</sub>	-707,3	340,3 *)	240 *)	[18])

\*) im Vergleich mit Titansiliciden und aus den Inkrementen abgeschätzt [17]

Tab. 6.7: Thermodynamische Daten der festen und gasförmigen Spezies im Titan-Germanium-System

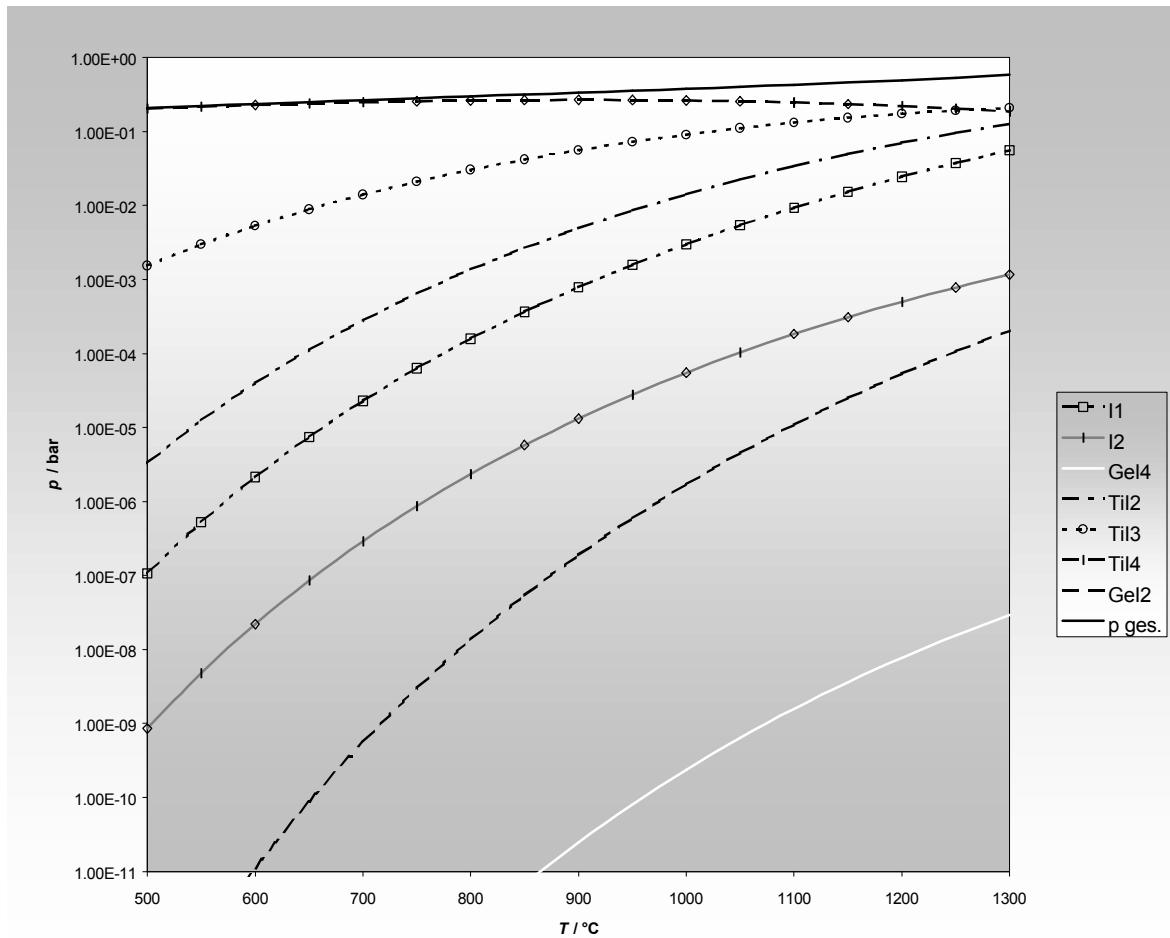
Verbindung	$\Delta_B H^\circ$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ / J · (mol · K) <sup>-1</sup>	$c_{p, 298}$ / J · (mol · K) <sup>-1</sup>	Literatur
TiGe <sub>2, s</sub>	-142,5	93,1 *)	56,5 *)	[18]
Ge <sub>s</sub>	0	31,1	23,35	[14]
Ti <sub>s</sub>	0	30,8	22,09	[17]
H <sub>g</sub>	218	114,7	20,8	[14]
H <sub>2, g</sub>	0	130,7	28,25	[17]
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	-241,8	188,8	33,15	[17]
GeO <sub>g</sub>	-46,2	224,3	30,90	[14]
GeO <sub>2, s</sub>	-579,9	39,7	70,06	[17]
TiO <sub>s</sub>	-542,7	34,8	48,71	[16]
TiO <sub>2, s</sub>	-944,7	49,9	75,22	[16]
O <sub>2, g</sub>	0	205,1	31,21	[17]
O <sub>g</sub>	249,2	161,1	21,90	[16]

\*) : im Vergleich mit Titansiliciden und aus den Inkrementen abgeschätzt [17]

In den stationären Berechnungen zur Ermittlung von Partialdrücken der Gasphasenspezies in Abhängigkeit von der Temperatur wurden sämtliche in Tabelle 6.7 aufgeführten festen und gasförmigen Substanzen mit Ausnahme von  $Ti_6Ge_5$  berücksichtigt. Da es wahrscheinlich war, daß diese Verbindung im Bereich der Transporttemperaturen thermodynamisch instabil ist, mußte sie in die Berechnung nicht einbezogen werden. Sauerstoff und Wasser hatten mit den hier angenommenen geringen Partialdrücken von 0,001 bar im Reaktionsraum keinen erkennbaren Einfluß auf die Partialdrücke der transportrelevanten Gasphasenverbindungen. Nur geringe Mengen der Titan- und Germaniumoxide konnten so durch  $O_2$  und  $H_2O$  gebildet werden. Dennoch wurden sie in die Rechnungen mit einbezogen, da sich zeigte, daß geringe Mengen  $TiO$  entstehen und so ein Teil des Titans dem angestrebten Chemischen Transport der intermetallischen Verbindungen entzogen wird.

Eine Reaktion des Titans mit dem Quarzglas des Reaktionsraumes war unter den im experimentellen Teil genannten thermodynamischen Bedingungen trotz der hohen Sauerstoffaffinität des Titans nur in sehr geringem Maße an den Ampullenwandungen des Quellenraumes erkennbar. Daher wurde im folgenden der Einfluß der Siliciumoxide nicht berücksichtigt.

Abbildung 6.8 zeigt, wie sich die Partialdrücke der wichtigsten Gasphasenspezies in Abhängigkeit von der Temperatur entwickeln. Der in die Berechnung eingesetzte Bodenkörper war  $Ti_5Ge_3$ , das Transportmittel Iod. Die aufgetragenen Werte stammen aus einer stationären Berechnung, das heißt, für eine Reihe von Temperaturen wurden die Drücke berechnet wie sie sich ohne Chemischen Transport aus der Umsetzung Bodenkörper/ Transportmittel entwickeln.



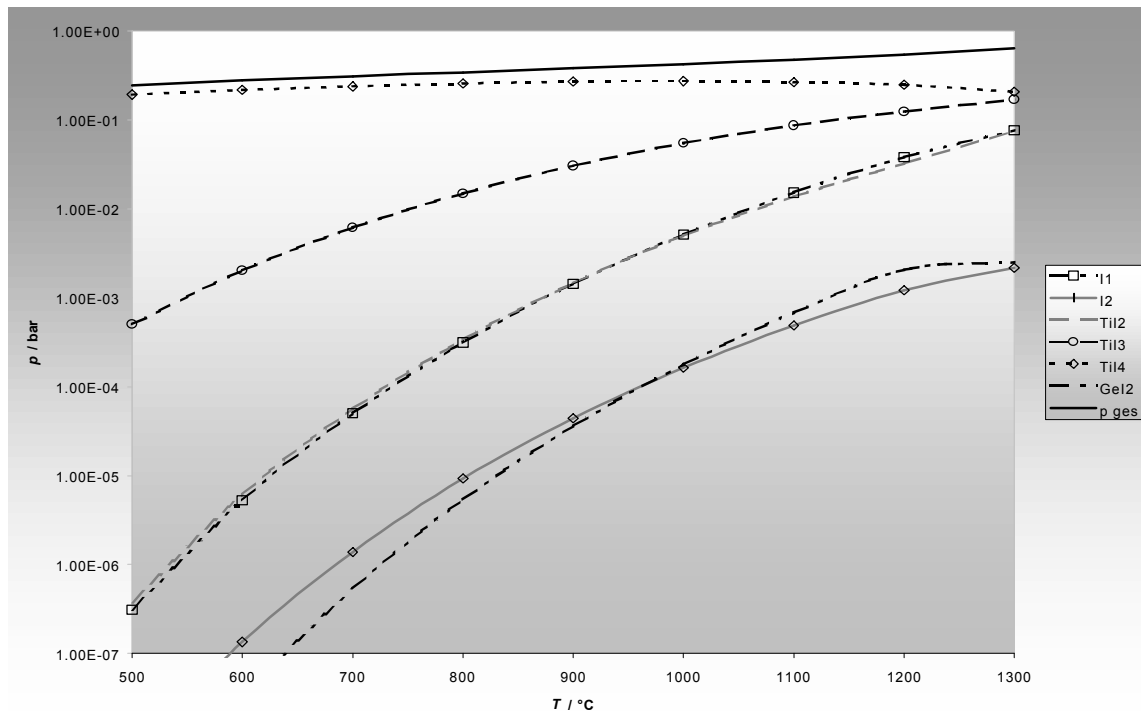
**Abb. 6.8:** Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Titan-Germanium-System;  
Quellenbodenkörper  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$

Zwischen 500 und 1300  $^{\circ}\text{C}$  zeigen die Germaniumiodide deutlich geringere Partialdrücke als die Titaniodide, wobei  $\text{GeI}_2$  den Hauptanteil dieses Metalls bindet. Für Titan stellt das entsprechende Tetraiodid die wirksamste Transportspezies dar, da diese Verbindung im angegebenen Temperaturbereich den höchsten Partialdruck aller Titaniodide aufweist. Der  $\text{TiI}_4$ - Druck geht zwar zu Gunsten der  $\text{TiI}_2$ - und  $\text{TiI}_3$ - Partialdrücke zurück, bleibt jedoch dominierend.

Die den Gasphasen zugehörigen Bodenkörper enthalten bei allen Temperaturen neben  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  auch geringe Mengen  $\text{TiO}$ . Diese Entwicklung ist durch die Betrachtung der Partialdrücke nachvollziehbar.

Besteht ein Bodenkörper aus gleichen Gewichtsanteilen  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{TiGe}_2$ , dann kann der in Abbildung 6.9 dargestellte Verlauf der Partialdrücke wichtiger Gasphasenspezies ermittelt werden.

Titantetraiodid und Titantriodid sind die wichtigsten transportwirksamen Gasphasenspezies für Titan. Für Germanium ist das Germaniumdiiodid die Verbindung die den höchst Partialdruck entwickelt. Alle anderen Germanium enthaltenden Verbindungen entwickeln in diesem Temperaturbereich gemäß CVTrans nur sehr geringe Drücke.

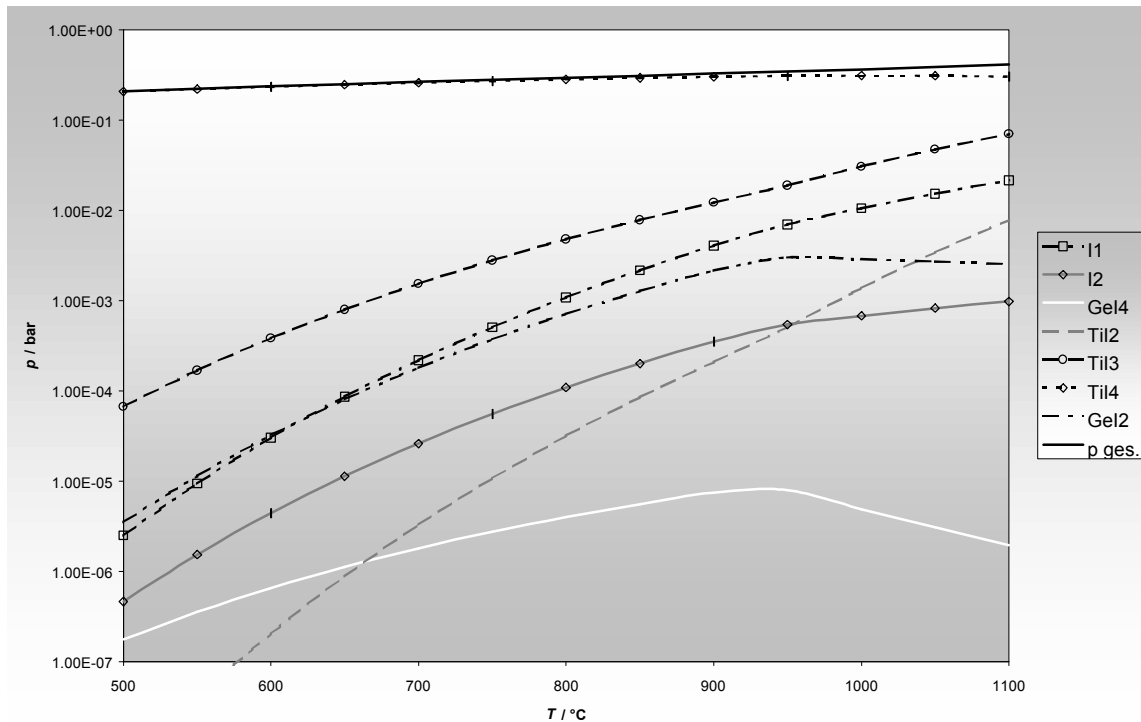


**Abb. 6.9:** Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Titan-Germanium-System, Quellenbodenkörper  $Ti_5Ge_3$  und  $TiGe_2$  in gleichen Gewichtsanteilen

Der Verlauf des Partialdrucks von  $GeI_2$  weist bei  $1200\text{ }^\circ C$  eine Unstetigkeit auf. Nach einem raschen Anstieg bis zu dieser Temperatur fällt er bis zur Temperatur  $1300\text{ }^\circ C$  wieder leicht ab. Gleiches ist für  $GeI_4$  zu verzeichnen, wenn auch nur auf dem Niveau sehr geringer Drücke.

Von den Titaniodiden zeigt das Diagramm für  $TiI_2$  und  $TiI_3$  einen Anstieg des Partialdrucks. Die Bedeutung dieser Gasphasenverbindungen steigt auf Kosten von  $TiI_4$ . Der Partialdruck dieser Verbindung nimmt bis ca.  $900\text{ }^\circ C$  zu, um darauf bis  $1300\text{ }^\circ C$  auf das für  $500\text{ }^\circ C$  berechnete Niveau zu sinken.

Wird nur  $TiGe_2$  als Bodenkörper eingesetzt, läßt die Betrachtung der Partialdrücke auch in diesem dritten Fall erkennen, daß  $TiI_4$  bzw.  $GeI_2$  die potentiell wirksamsten Transportspezies sind, da sie für das jeweilige Element die höchsten Dampfdrücke bilden. Der  $GeI_2$ -Gehalt liegt hier im Bereich der Titaniodide und übertrifft dabei den des Titaniodids.



**Abb. 6.10: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Titan-Germanium-System; Quellenbodenkörper  $\text{TiGe}_2$**

Obige Ergebnisse aus CVTrans-Berechnungen basieren auf der Annahme eines stationären Zustandes im Bodenkörper.

CVTrans ermöglicht zusätzlich die Simulation eines Chemischen Transportexperimentes in seinem zeitlichen Verlauf sowie die Berechnung von Transportraten einzelner Komponenten der Bodenkörper durch eine instationäre Berechnung. Zwei Bodenkörper, Quellenbodenkörper und Senkenbodenkörper, werden unterschieden. Ihre Veränderungen und die damit verbundenen Veränderungen der Gasphase werden berechnet.

Es wurden drei instationäre Berechnungen zum Titan-Germanium-System für das Transportmittel Iod durchgeführt. Bodenkörper mit den vorgelegten intermetallischen Verbindungen  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3 + \text{TiGe}_2$  und nur  $\text{TiGe}_2$  wurden in die Berechnung einbezogen. Es ergab sich ein Verlauf des Chemischen Transports, der für beide Phasen ähnlich ist. Der Chemische Transport von  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  verläuft bei geringen Transportraten vollständig; der  $\text{TiGe}_2$ -Transport verläuft deutlich schneller und wird durch den Transport geringer Mengen Germaniums ergänzt. In beiden Chemischen Transportreaktionen tritt  $\text{TiO}$  in sehr geringen Mengen sowohl im Quellenbodenkörper, als auch im Senkenbodenkörper auf. Sind beide Phasen gemeinsam im Quellenbodenkörper vorgelegt, dann wird  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  zuerst transpor-

tiert, neben geringen Mengen TiO. Der TiGe<sub>2</sub>-Transport beginnt nachdem Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> aus dem Quellenraum heraus transportiert worden ist und verläuft ebenfalls vollständig.

Tab. 6.8: Endergebnisse der instationären CV-Trans-Berechnungen; Transportgradient: 900 → 700 °C; Transportmittel: I<sub>2</sub> 33 mg; Einwaage 300 mg

Quellenbodenkörperzusammensetzung			Senkenbodenkörperzusammensetzung		
vor Transport	nach Transport				
	Substanz	Menge / mg	Substanz	Menge / mg	Transportrate / mg · h <sup>-1</sup>
	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	291,1	0,011
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>		0	TiGe <sub>2</sub>	5,6	< 0,001
	TiO	0	TiO	0,2	< 0,001
	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0	Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	157,0	0,089 *)
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> , TiGe <sub>2</sub>	TiGe <sub>2</sub>	0	TiGe <sub>2</sub>	139,0	1,455
	TiO	0	TiO	2,0	0,021
	Ge	0	Ge	9,8	0,261 *)
TiGe <sub>2</sub>	TiGe <sub>2</sub>	0	TiGe <sub>2</sub>	287,0	0,309
	TiO	0	TiO	0,2	< 0,001

\*) Transportrate ist für den Zeitraum des stattfindenden Chemischen Transports dieser Phase angegeben, nicht für die gesamte Versuchsdauer.



## 6.4 Vergleich der Resultate aus der CVTrans-Berechnung mit den experimentellen Ergebnissen

Zwischen den Resultaten der Modellrechnungen und den Ergebnissen der Chemischen Transportversuche ließen sich einige Übereinstimmungen feststellen.

Der gegenüber dem Chemischen Transport von  $\text{TiGe}_2$  eher langsame Transport der Phase  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  stimmt mit den Aussagen aus CVTrans gut überein. Eine Abweichung zwischen Theorie und Praxis liegt darin, daß im experimentellen Fall für einen Quellenbodenkörper  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  geringe Anteile  $\text{TiGe}_2$  im Senkenraum gefunden werden konnten.

Die thermodynamische Berechnung ergibt für eine Quellenbodenkörperzusammensetzung  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3/\text{TiGe}_2$  gleicher Gewichtsanteile einen simulierten Chemischen Transport in dem relativ mehr  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  im Senkenbodenkörper abgeschieden wird. Im Experiment wird demgegenüber mehr  $\text{TiGe}_2$  im Senkenraum abgeschieden.

Wird die Germaniumkonzentration bis zur Zusammensetzung der Phase  $\text{TiGe}_2$  erhöht, so findet sich im Produkt, laut Modellrechnung und im Experiment, neben dieser Verbindung noch Germanium. In der Modellrechnung ist dabei die Anreicherung Germaniums im Senkenbodenkörper grundsätzlich nicht so stark ausgeprägt wie in den Experimenten festgestellt. Die Änderungen im Chemischen Transport mit den Quellenbodenkörperzusammensetzungen stimmen dennoch prinzipiell zwischen Theorie und Praxis überein. Wird der Germaniumanteil, ausgehend von reinem Titan, im Quellenbodenkörper erhöht, dann beginnt die Abscheidung von reinem  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  im experimentellen Fall mit dem Ansatz  $\text{Ti}_{0,65}\text{Ge}_{0,35}$ . Im Modell wird  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  kongruent transportiert. Erhöhung der Germaniumkonzentration bis auf  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  bewirkt experimentell einen Wechsel zum gemeinsamen Transport von  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{TiGe}_2$ , was die Modellrechnung für eine Quellenbodenkörperzusammensetzung 50 Gew%  $\text{Ti}_5\text{Ge}_3$  + 50 Gew%  $\text{TiGe}_2$  vorsieht. Eine weitere Erhöhung der Germaniumkonzentration bewirkt im experimentellen Fall für den Ansatz  $\text{Ti}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}$  bereits eine reine  $\text{TiGe}_2$ - Abscheidung und eingesetztes  $\text{TiGe}_2$  bewirkt eine Abscheidung von  $\text{TiGe}_2$  und Germanium im Senkenraum. Die Germaniumanteile im Produkt der Simulation sind gering.

---

## 6.5 Literatur zum Kapitel 6

- [1] M. V. Rudometkina, Yu. D. Seropegin, A. V. Gribanov, L. S. Gusei, *J. Less-Common Met.*, 147, 239, [1989]
- [2] G. Hägg, *Z. Phys. Chem.*, Abt. B. Bd. 11, 433, [1930]
- [3] W. G. Burgers, F. M. Jacobs, *Z. Krist.*, 94, 299, [1936]
- [4] J. Hallais, *Ann. Chim.*, Paris, 6, 321, [1971]
- [5] A. Gokhale, G. J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms*, 7, 5, [1986]
- [6] Do Vuong Huanh, W. Bieger, G. Krabbes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 560, 128 – 140, [1988]
- [7] P. Peshev, M. Khristov, *J. Less-Common Met.*, 117, 361, 1986
- [8] P. Spinat, R. Fruchart, P. Herpin, *Bull. Soc.Fr. Min. Chem.*, 93, 23, 1970
- [9] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH Weinheim, (1996)
- [10] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414, 137, (1975)
- [11] H. Schäfer, J. Nowitzki, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435, 49, (1977)
- [12] J. Hallais, P. Spinat, R. Fruchart, *C. R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Ser. C*, 267C, 387, (1968)
- [13] R. Glaum, R. Gruehn, O. Trappe, *Programm CV-Trans*, Universität Gießen, (1997)
- [14] I. Barin, *Thermochemical Data of pure Substances*, VCH Weinheim, (1989)
- [15] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, (1991)
- [16] JANAF, *Thermochemical Tables*, American Institute of Physics, New York, (1986)
- [17] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, (1983)
- [18] R. Pretorius, T. K. Marais, C. C. Theron, *Mat. Sci. Eng. R*, 1, (1992)

## 7. Das Kupfer-Germanium-System

### 7.1 Das Phasendiagramm

Zum Kupfer-Germanium-System gehört das in Abbildung 7.1 dargestellte Phasendiagramm.

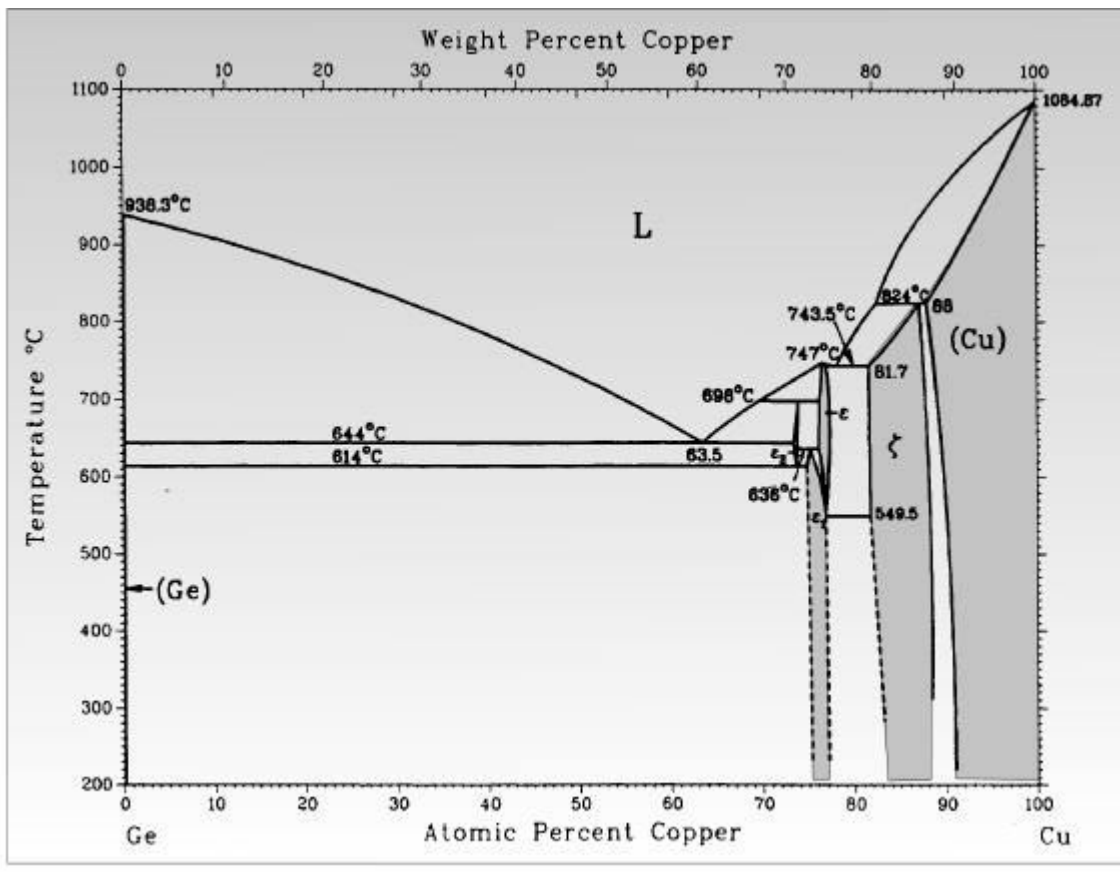


Abb. 7.1: Das Phasendiagramm des Kupfer-Germanium-Systems [1]

Das Kupfer-Germanium-System setzt sich, wie auch das Kupfer-Silizium-System, aus zahlreichen intermetallischen Phasen zusammen, die in einem engen Konzentrationsbereich zwischen 73,5 und 11,5 At% Kupfer existieren.

Im Bereich der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  konnten drei Phasen von verschiedenen Autoren beschrieben werden:

1. Die  $\epsilon$ -Phase, deren Existenzbereich sich zwischen 76,2 und 76,9 At% Kupfer liegt [2]. Diese intermetallische Phase bildet sich neben der  $\zeta$ -Phase eutektisch bei 747 °C aus der Schmelze und bleibt bis zu einer Temperatur von ca. 550 °C stabil, bei der seine Umwandlung in die Phasen  $\epsilon_1$  und wiederum  $\zeta$  stattfindet.

2. Die  $\varepsilon_1$ -Phase, deren Kupfergehalt zwischen 74,9 und 76,9 At% variiert [3]. Diese Phase bildet sich unterhalb 636 °C peritektisch aus der  $\varepsilon$ - und der  $\varepsilon_2$ - Phase und ist bei Raumtemperatur noch stabil [1].
3. Die  $\varepsilon_2$ - Phase existiert nur in einem sehr engen Bereich zwischen 614 und 698 °C bei Kupferanteilen zwischen 73,5 und 73,95 At%. Ihre Bildung erfolgt peritektisch aus der Schmelze und der  $\varepsilon$ -Phase bzw. eutektisch aus der  $\varepsilon_1$ -Phase sowie Germanium [1]. Die Summenformel ist in der Literatur auch mit  $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$  angegeben [4].

Die dominierende intermetallische Phase dieses Systems ist allerdings die  $\zeta$ - Phase, die in der Literatur mit den formalen Zusammensetzungen  $\text{Cu}_5\text{Ge}$  sowie  $\text{Cu}_{17}\text{Ge}_3$  beschrieben wird [2, 5]. Unterhalb von 824 °C erfolgt ihre Bildung peritektisch aus der Schmelze und Kupfer; sie bleibt noch bei Raumtemperatur stabil [1].

Kupfer bildet mit Germanium Mischkristalle bis zu einem Germaniumanteil von maximal 12 At% [1]. In der Literatur beschriebene formale Zusammensetzungen wie  $\text{Cu}_9\text{Ge}$  [6] oder  $\text{Cu}_{10}\text{Ge}$  [7], die diesem Bereich kupferreicher Mischkristalle angehören, seien hier erwähnt.

Germanium vermag dagegen kein Kupfer in festen Lösungen bzw. germaniumreichen Mischkristallen aufzunehmen, ein Einbau statistisch verteilter Kupferatome in Germanium ist nicht möglich.

Bekannte Kristallstrukturdaten sämtlicher Phasen des Kupfer-Germanium-Systems sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

Tab. 7.1: Das System Kupfer/ Germanium, Kristallstrukturdaten

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterparameter			Literatur
			$a$ / pm	$b$ / pm	$c$ / pm	
Ge	F d $\bar{3}m$	C (Diamant)	564,7	564,7	564,7	[8]
$\text{Cu}_5\text{Ge}_2$ ( $\varepsilon_2$ )	F d $\bar{3}m$	$\text{BiF}_3$	590,6	590,6	590,6	[4]
$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\varepsilon_1$ )	P m m n	$\text{Cu}_3\text{Ti}$	528,0	422,0	454,0	[3]
$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\varepsilon$ )	$\text{P}6_3/m m c$	$\text{AsNa}_3$	416,9	416,9	492,0	[2]

Tab. 7.1: Das System Kupfer/ Germanium, Kristallstrukturdaten

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterparameter			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	$P6_3/mmc$	Mg	261,2	261,2	423,1	[2, 5]
$\text{Cu}_9\text{Ge}$ (Cu(Ge)-Mk.)	$Fm\bar{3}m$	Cu	364,7	364,7	364,7	[6]
$\text{Cu}_{10}\text{Ge}$ (Cu(Ge)-Mk.)	$Fm\bar{3}m$	Cu	364,5	364,5	364,5	[7]
Cu	$Fm\bar{3}m$	Cu	360,8	360,8	360,8	[9]

## 7.2 Experimentelle Ergebnisse

Zu diesem intermetallischen System sind erste sondierende Transportversuche von GERIGHAUSEN durchgeführt worden [10]. Unter verschiedenen Temperaturgradienten und mit leicht variierten Zusammensetzungen der Quellenbodenkörper wurde experimentiert. Als Transportmittel fanden Iod, Galliumiodid und Aluminiumiodid Verwendung. Während exotherme Transportversuche bei Quellbodenkörperzusammensetzungen mit gleichen Stoffmengen der Elemente zu keinen Abscheidungen im Senkenraum führten, war mit Galliumiodid unter den Temperaturgradienten  $800 \rightarrow 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $700 \rightarrow 600 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Abscheidung von Kristallen möglich, deren Zusammensetzung auf die  $\epsilon$ -Phase ( $\text{Cu}_3\text{Ge}$ ) hindeuteten. Eine systematische Untersuchung aller möglichen Einflußgrößen und genaue Analysen erhaltener Produkte konnte für dieses intermetallische System nicht mehr durchgeführt werden.

Die experimentelle Bearbeitung dieses intermetallischen Systems setzte hier an und sollte die Frage beantworten, ob und wie ein Transport intermetallischer Phasen mit Halogenen als Transportmitteln, wie Iod und Brom, sowie mit Galliumiodid möglich wäre. Es war von Interesse, ob trotz der engen Abfolge der bekannten intermetallischen Verbindungen im Phasendiagramm alle Phasen mittels Steuerung durch die Quellenbodenkörperzusammensetzung transportiert werden konnten.

Die präparative Vorgehensweise zu sämtlichen Versuchen entsprach der in Kapitel 5 beschriebenen allgemeinen Versuchsdurchführung.

### 7. 2. 1 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod

Die Einwaage des Transportmittels Iod wurde für alle Versuchsreihen auf 1,5 bar Ioddruck bei mittlerer Transporttemperatur berechnet.

Experimente im endothermen Temperaturgradienten bei  $800 \rightarrow 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900 \rightarrow 500 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \rightarrow 800 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigten trotz weit variiertes Zusammensetzungen der Quellenbodenkörper keine Abscheidung im Senkenraum. Vergleichbare Versuche bei  $900 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigten ebenfalls keine Abscheidung transportierten Materials.

Der Wechsel zu Transportgradienten von  $600 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $570 \rightarrow 630 \text{ }^\circ\text{C}$  ermöglichte im Gegensatz dazu den Transport fast aller intermetallischen Phasen dieses Systems. Die Wahl der unterschiedlichen Temperaturen wurde dabei von den verschiedenen, recht niedrigen Schmelztemperaturen bestimmt.

Tab. 7.2: Transportexperimente im Temperaturgradienten  $600 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$

Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar

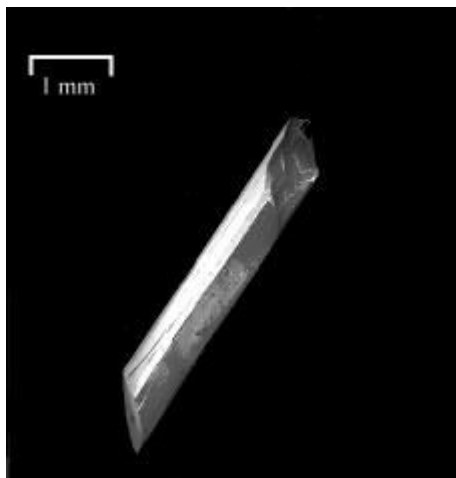
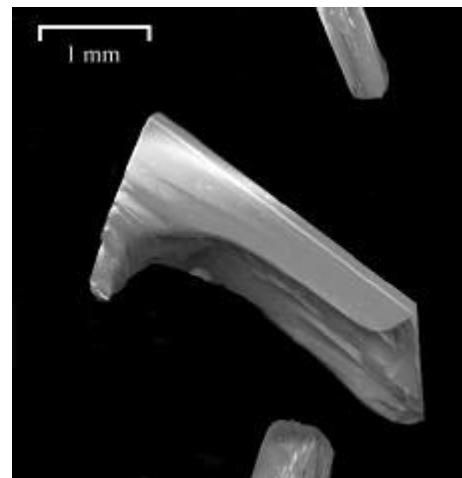
Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
1	$\text{Cu}_{0,50}\text{Ge}_{0,50}$	Ge, $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$	—	—
2	$\text{Cu}_{0,74}\text{Ge}_{0,26}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}_2$ ( $\epsilon_2$ )	—	—
3	$\text{Cu}_{0,76}\text{Ge}_{0,24}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	—	—
4	$\text{Cu}_{0,77}\text{Ge}_{0,23}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ )	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ )	0,35
5	$\text{Cu}_{0,79}\text{Ge}_{0,21}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ ), $\text{Cu}_5\text{Ge}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	0,30

Tab. 7.2: Transportexperimente im Temperaturgradienten 600 → 700 °C

Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportrate / mg · h <sup>-1</sup>
6	Cu <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub>	Cu <sub>5</sub> Ge (ζ)	Cu <sub>5</sub> Ge (ζ)	0,42
7	Cu <sub>0,89</sub> Ge <sub>0,11</sub>	Cu <sub>5</sub> Ge, Cu(Ge)	Cu(Ge): Cu <sub>9</sub> Ge	0,32
8	Cu <sub>0,92</sub> Ge <sub>0,08</sub>	Cu(Ge)	Cu(Ge): Cu <sub>10</sub> Ge	0,35

Abbildung 7.2 und 7.3 zeigen Kristalle der Verbindungen Cu<sub>3</sub>Ge (ε) und Cu<sub>5</sub>Ge (ζ), wie sie aus dieser Versuchsreihe erhalten werden konnten.

Abb. 7.2: Cu<sub>3</sub>Ge- KristallAbb. 7.3: Cu<sub>5</sub>Ge- Kristalle

Diese Versuchsreihe zeigte, daß, mit Ausnahme der ε<sub>2</sub>- Phase, alle unter der Abscheidungs- temperatur 700 °C beständigen intermetallischen Phasen im exothermen Temperatur- gradienten transportiert werden können. Die ε<sub>1</sub>- Phase ist unter diesen Temperaturen nicht stabil und erforderte im Senkenraum eine Temperatur von weniger als 636 °C, um kristal- lin abgeschieden zu werden. Weniger kupferreiche Ansätze zeigten keinen Transport, Germanium konnte nicht abgeschieden werden. Die Abstufung der Quellenbodenkörperzu- sammensetzungen spiegelte sich trotz der engen Abfolge der intermetallischen Phasen in den transportierten Verbindungen wieder. Während Cu<sub>3</sub>Ge (ε) im Ansatz 4 kongruent

transportiert wurde, war die ausschließlich transportierbare Phase des nächsten kupferreicheren Ansatzes  $5 \text{ Cu}_5\text{Ge}$  ( $\zeta$ ). Dies bedeutete eine Anreicherung Kupfers, da die Zusammensetzung des Ansatzes im Bereich der Mischungslücke zwischen  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  und  $\text{Cu}_5\text{Ge}$  lag und damit ein gemeinsamer Transport dieser Phasen möglich war. Die weiteren kupferreicheren Ansätze zeigten einen kongruenten Transport oder eine leichte Kupferanreicherung. Um die zwei fehlenden Verbindungen darzustellen, wurden weitere Experimente in einem Gradienten von  $570 \rightarrow 630 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Tab. 7.3: Transportexperimente im Temperaturgradienten  $570 \rightarrow 630 \text{ }^\circ\text{C}$

Gesamteinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) in SBK	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
9	$\text{Cu}_{0,50}\text{Ge}_{0,50}$	Ge, $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$	—	—
10	$\text{Cu}_{0,74}\text{Ge}_{0,26}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}_2$ ( $\epsilon_2$ )	—	—
11	$\text{Cu}_{0,76}\text{Ge}_{0,24}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	—	—
12	$\text{Cu}_{0,77}\text{Ge}_{0,23}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ )	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ und $\epsilon_1$ )	0,10
13	$\text{Cu}_{0,79}\text{Ge}_{0,21}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ ), $\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	0,40
14	$\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	0,30
15	$\text{Cu}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	$\text{Cu}(\text{Ge})$	$\text{Cu}(\text{Ge})$ : $\text{Cu}_{10}\text{Ge}$	0,36
16	$\text{Cu}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}$	$\text{Cu}(\text{Ge})$	Cu	0,19

Erwartungsgemäß konnte die tiefschmelzende  $\epsilon_1$ -Phase unter diesen Bedingungen dargestellt werden. Die  $\epsilon_2$ -Phase, deren Existenzbereich laut Phasendiagramm sehr eng ist, konnte nicht gefunden werden.



Der Einfluß der Ansatzzusammensetzungen blieb unter diesen thermischen Verhältnissen, wie im Temperaturgradienten  $600 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eine leichte Tendenz zur Kupferanreicherung konnte auch hier beobachtet werden.

### 7. 2. 2 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Brom

Mit Brom als Transportmittel konnten sehr ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Alle transportierten intermetallischen Phasen wurden kongruent transportiert. In den wiederum bei  $570 \rightarrow 630 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführten Transportexperimenten stellte sich heraus, daß auch Ansätze mit etwas höheren Germaniumkonzentrationen als in den Iod-Versuchsreihen einen Chemischen Transport zeigten. Damit konnte die  $\epsilon_1$ -Phase hier alleine transportiert werden. Wiederum konnten, mit Ausnahme der  $\epsilon_2$ -Phase, alle intermetallischen Verbindungen und kupferreichen Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung transportiert werden. Ein Unterschied zeigte sich in den deutlich niedrigeren Transportraten.

Tab. 7.4: Transportexperimente im Temperaturgradienten  $570 \rightarrow 630 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

Gesamteinwaage: 300 mg; Transportmittel: Brom

Quellenbodenkörperzusammensetzung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
$\text{Cu}_{0,50}\text{Ge}_{0,50}$	Ge, $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$	—	—
$\text{Cu}_{0,74}\text{Ge}_{0,26}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}_2$ ( $\epsilon_2$ )	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	0,15
$\text{Cu}_{0,76}\text{Ge}_{0,24}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	0,20
$\text{Cu}_{0,77}\text{Ge}_{0,23}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ )	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ , $\epsilon_1$ )	0,10
$\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	$\text{Cu}_5\text{Ge}$	0,30
$\text{Cu}_{0,92}\text{Ge}_{0,08}$	$\text{Cu}(\text{Ge})$	$\text{Cu}(\text{Ge}), \text{Cu}_{10}\text{Ge}$	0,36

## 7. 2. 3 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Galliumiodid

Des weiteren sollte geklärt werden, inwiefern der von GERIGHAUSEN beschriebene endotherme Transport von Kupfer-Germanium-Kristallen mit  $\text{GaI}_3$  reproduzierbar wäre. Darüber hinaus wurde die Abhängigkeit der Produktzusammensetzungen im Senkenbodenkörper von den Eduktzusammensetzungen im Quellenbodenkörper auch für dieses Transportmittel untersucht.

Im Kapitel 6.2.3 sind die Besonderheiten des Chemischen Transports mit Komplexbildnern wie Galliumiodid oder Aluminiumiodid näher erläutert. Demnach war für den Temperaturbereich unterhalb ca.  $850\text{ }^\circ\text{C}$  zu erwarten, daß Kupfer-Germanium-Verbindungen mit Galliumiodid endotherm transportierbar sind. Aus diesem Grund wurde der Temperaturgradient  $800 \rightarrow 600\text{ }^\circ\text{C}$  gewählt, der, trotz relativ niedriger Schmelztemperaturen der Kupfer-Germanium-Phasen, die Abscheidung kristallinen Materials im Senkenraum gewährleistete.

Tab. 7.5: Transportexperimente im Temperaturgradienten  $800 \rightarrow 600\text{ }^\circ\text{C}$ ;Gesamteinwaage: 300 mg; 1 bar  $\text{Ga}_2\text{I}_6$ + 0,1 bar  $\text{I}_2$  (18 mg Ga, 101 mg  $\text{I}_2$ )

Quellenbodenkörperzusammensetzung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Temp.)	Phase(n) im SBK	Transportrate / $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
$\text{Cu}_{0,56}\text{Ge}_{0,44}$	Schmelze Cu/ Ge	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	0,9
$\text{Cu}_{0,77}\text{Ge}_{0,23}$	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon$ )	$\text{Cu}_3\text{Ge}$ ( $\epsilon_1$ )	1,0
$\text{Cu}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	$\text{Cu}_5\text{Ge}$ ( $\zeta$ )	0,7

Der endotherme Transport mit Galliumiodid zeigte die im Vergleich mit Iod und Brom höchsten Transportraten. Innerhalb einer Woche war der größte Teil des eingesetzten Quellenbodenkörpers im Senkenraum abscheidbar. Der erste Ansatz der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,56}\text{Ge}_{0,44}$  zeigte eine deutliche Kupferanreicherung im Produkt. Selbst nach längerer Versuchsdauer und der durch den Abtransport kupferreicherer Phasen verursachten Anreicherung von Germanium im Quellenbodenkörper konnte nicht beobachtet werden,

daß im späteren Verlauf des Experiments der Transport dieses Elements einsetzte. Die Edukte der kupferreicheren Ansätze wurden mit Galliumiodid kongruent transportiert.

#### 7. 2. 4 Zusammenfassung der Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen

In allen Ansätzen lagen die Produkte im Senkenraum einkristallin vor, zum Teil in Form weniger größerer Kristalle. Deren Zusammensetzungen konnten mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX-Analyse) bestimmt werden, wodurch die Strukturaufklärung zu den intermetallischen Phasen anhand von Einkristalldaten erleichtert wurde.

Im folgenden sind die aus den Experimenten zugänglichen intermetallischen Phasen mit ihren Kristalldaten zusammengefaßt. Da zu jeder Verbindung mehrere Kristalle analysiert wurden, sind die Gitterparameter gemittelt angegeben.

Tab. 7.6: Kristallographische Daten der transportierten Kupfer-Germanium-Phasen

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten		
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm
Cu <sub>3</sub> Ge ( $\epsilon_1$ )	P m m n	Cu <sub>3</sub> Ti	532	422	456
Cu <sub>3</sub> Ge ( $\epsilon$ )	P $6_3/m m c$	AsNa <sub>3</sub>	410	410	510
Cu <sub>5</sub> Ge ( $\zeta$ )	P $6_3/m m c$	Mg	259	259	423
Cu <sub>9</sub> Ge Cu(Ge)-Mk.	F m $\bar{3} m$	Cu	366	366	366
Cu <sub>10</sub> Ge Cu(Ge)-Mk.	F m $\bar{3} m$	Cu	364	364	364
Cu	F m $\bar{3} m$	Cu	361	361	361

Es zeigte sich für die kupferreichen Mischkristalle eine geringfügige Abhängigkeit zwischen Gitterkonstante und Germaniumgehalt. Höhere Germaniumanteile bewirkten eine Aufweitung des Kristallgitters.

### 7.3 Thermodynamische Betrachtungen

Für eine thermodynamische Berechnung zum Transportsystem Kupfer-Germanium-Iod standen folgende thermodynamische Daten zur Verfügung.

Tab. 7.7: Thermodynamische Daten fester und gasförmiger Spezies im Kupfer-Germanium-System

Verbindung	$\Delta_B H^\circ$ / kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ / J · (mol · K) <sup>-1</sup>	$C_{p, 298}$ / J · (mol · K) <sup>-1</sup>	Literatur
Cu <sub>s</sub>	0	33,2	24,5	[11]
CuI <sub>g</sub>	142,3	255,7	36,4	[12]
Cu <sub>3</sub> I <sub>3, g</sub>	-16,7	464,5	129,1	[12]
Ge <sub>s</sub>	0	31,1	21,59	[11]
GeI <sub>2, g</sub>	51,0	334,0	58,1	[13, 14]
GeI <sub>4, g</sub>	-67,8	428,9	107,8	[13, 14]
I <sub>1, g</sub>	106,8	180,8	20,5	[11]
I <sub>2, g</sub>	62,4	260,7	37,6	[11]

Für verschiedene Zusammensetzungen verschiedener Kupfer-Germanium-Phasen konnten experimentell ermittelte Werte der Aktivitäten Kupfers und Germaniums gefunden werden [15]. Da die thermodynamischen Daten freie Standardbildungsenthalpie, Standardbildungsenthalpie und Standardentropie für die intermetallischen Phasen nicht zugänglich waren, wurde eine Berechnung mit Hilfe der  $K_p$ -Methode [16] durchgeführt.

An dieser Stelle sollen die Ergebnisse für die intermetallische Phase  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  als Beispiel beschrieben werden.

Die Aktivitäten der Elemente liegen in der Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  (Zusammensetzung:  $\text{Cu}_{0,76}\text{Ge}_{0,24}$ ) bei  $a_{\text{Cu}} = 0,610$  und  $a_{\text{Ge}} = 0,028$ .

Die mit Hilfe der thermodynamischen Daten erhaltenen Verläufe für die Gasphasenlöslichkeit  $\lambda_{\text{Cu}}$  und  $\lambda_{\text{Ge}}$  sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

$\lambda_{\text{Cu}}$  und  $\lambda_{\text{Ge}}$  sind folgendermaßen berechnet worden:

$$\lambda_{\text{Ge}} = \frac{0,5 \cdot p_{\text{GeI}_2}}{(0,5 \cdot p_{\text{I}} + p_{\text{I}_2} + 0,5 \cdot p_{\text{CuI}} + 1,5 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3} + p_{\text{GeI}_2} + 2 \cdot p_{\text{GeI}_4})} \quad (7.1)$$

$$\lambda_{\text{Cu}} = \frac{(p_{\text{CuI}} + 3 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3})}{(0,5 \cdot p_{\text{I}} + p_{\text{I}_2} + 0,5 \cdot p_{\text{CuI}} + 1,5 \cdot p_{\text{Cu}_3\text{I}_3} + p_{\text{GeI}_2} + 2 \cdot p_{\text{GeI}_4})} \quad (7.2)$$

Die Berechnung der Germaniumlöslichkeit resultiert aus der Annahme, daß nur durch die Reaktion



eine Abscheidung Germaniums erfolgen kann. Da Germaniumdiodid disproportioniert, kann nur der halben Germaniumdiodidmenge Germanium entstehen.

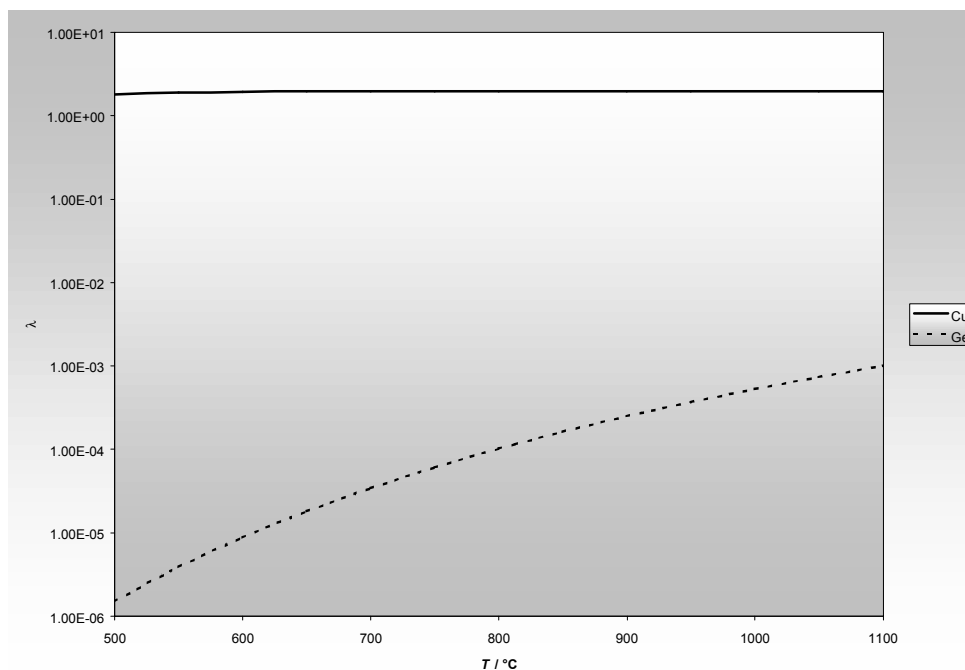


Abb. 7.4: Die Gasphasenlöslichkeiten von Kupfer und Germanium mit dem Transportmittel Iod; Quellenbodenkörper  $\text{Cu}_{0,76}\text{Ge}_{0,24}$

Auf Basis der vorhandenen thermodynamischen Daten zu den festen und gasförmigen Spezies im Transportsystem Kupfer-Germanium-Iod ist der in den Versuchen beobachtete Chemische Transport von Kupfergermaniden mit dem Transportmittel Iod durch eine thermodynamische Berechnung nicht zu beschreiben. Die Löslichkeiten für beide Elemente lagen in allen Berechnungen weit auseinander und stiegen mit der Temperatur. Daher war gemäß der thermodynamischen Berechnungen mit Hilfe der  $K_p$ -Methode ein endothermer Chemischer Transport zu erwarten. Diese Interpretation der Berechnung unterliegt der Einschränkung, daß durch die Unterschiede zwischen Germanium und Kupfer in  $\Delta\lambda$  und  $\lambda$  ein Germanium-Transport gegenüber dem Kupfer-Transport zurückgedrängt sein dürfte.

Eine mögliche Erklärung für dieses unbefriedigende Ergebnis ist, daß in diesem Transportsystem noch weitere Gasphasenverbindungen von Bedeutung sind, für die allerdings keine thermodynamischen Daten vorliegen. Eine Bildung von Gasphasenkomplexen aus den Kupferiodiden und den Germaniumiodiden könnte den beobachteten exothermen Chemischen Transport bewirken.

---

#### 7.4 Literatur zum Kapitel 7

- [1] Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, (1990)
- [2] K. Schubert, G. Brandauer, *Z. Metallkunde.*, 43, 262, (1952)
- [3] K. Burkhardt, K. Schubert, *Z. Metallkunde.*, 50, 442, (1959)
- [4] J. Lens, K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 62, 810, (1971)
- [5] H. W. King, T. B. Massalski, L. L. Isaacs, *Acta Metall*, 11, 1355, (1963)
- [6] E. A. Owen, E. W. Roberts, *Phil. Mag.*, 27, 294, (1939)
- [7] S. K. Pal, S. K. Halder, S. P. Sen Gupta, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 34 A, 140, (1978)
- [8] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, 18, Oslo, (1927)
- [9] M. C. Neuberger, *Z. Krist.*, 93, 1, (1936)
- [10] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover, (1996)
- [11] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Chemistry*, 5, Pergamon Press, Oxford, (1983)
- [12] I. Barin, *Thermochmical Data of Pure Substances*, 2, Verlag Chemie, Weinheim, (1992)
- [13] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 504, 95, (1983)
- [14] R. Hillel, J. Bouix, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 552, 221, (1987)
- [15] B. Predel, U. Schallner, *Mat. Sci. Eng.*, 10, (1972)
- [16] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH, Weinheim, (1996)

## 8 Das Kupfer-Silicium-System

### 8.1 Das Phasendiagramm

Für das Kupfer-Silicium-System ist das in Abbildung 8.1 dargestellte Phasendiagramm bekannt.

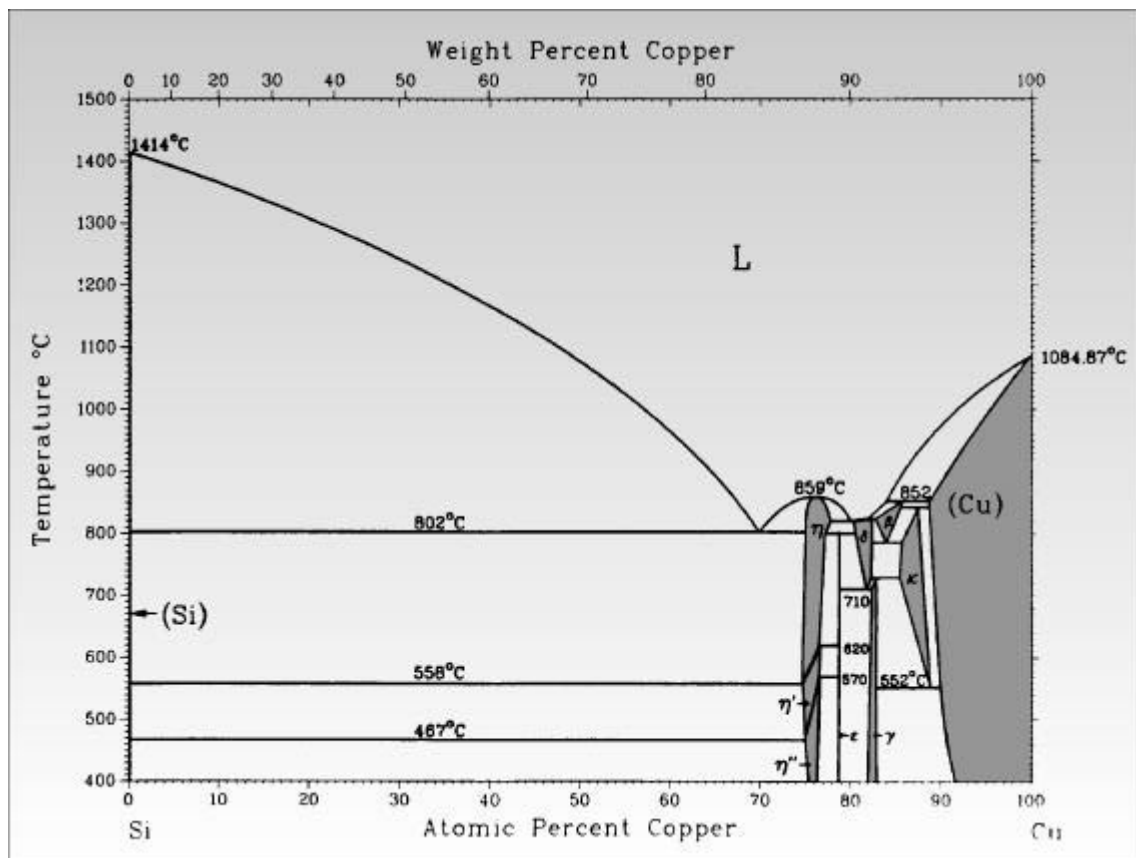


Abb. 8.1: Das Phasendiagramm des Kupfer-Silicium-Systems [1]

Dieses Phasendiagramm zeigt einige intermetallische Verbindungen in einem engen Zusammensetzungsbereich von ca. 74 – 89 At% Kupfer. Darüber hinaus kann Kupfer mit bis zu 11 At% gelöstem Silicium aus der Schmelze abgeschieden werden. Silicium kann hingegen nur geringste Mengen Kupfer in einer festen Lösung einlagern.

In der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Si}$  sind drei Modifikationen zu erkennen:

1. Die  $\eta$ -Phase, die sich an der oberen Temperaturgrenze bei 859 °C aus der Schmelze oder in eutektischer Reaktion bei 802 °C gemeinsam mit Silicium abscheidet. Hierbei bilden sich entweder Silicium oder die  $\delta$ -Phase gemeinsam mit dieser Verbindung. Thermisch ist diese Hochtemperaturmodifikation bis zu einer Temperatur

von minimal 558 °C stabil, jenseits einer Kupferkonzentration von minimal 75,1 bzw. maximal 77,8 At% geht die Verbindung in Silicium bzw. die  $\delta$ - oder  $\varepsilon$ - Phase über.

2. Die  $\eta'$ - Phase, die sich aus  $\eta$ - und  $\varepsilon$ - Phase bei 620 °C peritektoid bilden kann, oder aus Silicium und der  $\eta$ - Phase bei 558 °C eutektoid. Zwischen 74,8 und 76,8 At% Kupfer sind in dieser Verbindung enthalten.
3. Die  $\eta''$ - Phase. Sie bildet sich bei 570 °C peritektoid aus der  $\varepsilon$ - Phase und der  $\eta'$ - Phase, bei 467 °C eutektoid aus Silicium und der  $\eta'$ - Phase. Sie ist die Tieftemperaturmodifikation dieser Zusammensetzung und enthält zwischen 75,1 und 76,7 At% Kupfer.

Die  $\varepsilon$ - Phase ist eine intermetallische Phase minimaler Phasenbreite der Formel  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ . Sie bildet sich bei 800 °C peritektoid aus  $\eta$ - Phase und  $\delta$ - Phase, ist allerdings auch aus den beiden andern  $\eta$ - Phasen und der  $\gamma$ - Phase bei tieferen Temperaturen darstellbar.

$\delta$ - Phase und  $\gamma$ - Phase, sowie die  $\beta$ - Phase liegen im Bereich einer Zusammensetzung  $\text{Cu}_5\text{Si}$ .

Die  $\delta$ - Phase existiert mit einer geringen Phasenbreite zwischen 80 und 82,4 At% Kupfer nur bei Temperaturen oberhalb von 710 °C und kann bei 820 °C aus der Schmelze und der  $\beta$ - Phase peritektisch gebildet werden. Bei etwas höherem Kupfergehalt der Schmelze bildet sie sich eutektisch gemeinsam mit der  $\eta$ - Phase unter 824 °C.

Auch die  $\beta$ - Phase ist eine Hochtemperatur-Phase welche sich bei 852 °C peritektisch aus der Schmelze und abgeschiedenem Kupfer darstellen läßt. Sie zersetzt sich in einer eutektischen Umwandlung bereits bei 785 °C wieder zu  $\delta$ - und  $\kappa$ - Phase.

Die  $\gamma$ - Phase, die einen Kupfergehalt zwischen 82,4 und 82,85 At% aufweist, bildet sich bei 729 °C peritektoid aus  $\delta$ - und  $\kappa$ - Phase und ist bei Raumtemperatur noch stabil.

Die  $\kappa$ - Phase, deren formale Zusammensetzung in etwa  $\text{Cu}_7\text{Si}$  entspricht, ist dagegen nur oberhalb von 552 °C maximal bei Kupferkonzentrationen zwischen 85,5 – 88,95 At% existent.

Sie kann sich frühestens unterhalb von 842 °C aus der  $\beta$ - Phase und Kupfer bilden.

In Tabelle 8.1 sind alle verfügbaren Strukturdaten der genannten intermetallischen Phasen zusammengestellt.



Tab. 8.1 : Das Kupfer-Silicium-System; Kristallstrukturdaten

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterparameter			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
Si	$F d \bar{3} m$	C (Diamant)	541,7	541,7	541,7	[2]
Si (Hochdruck)	$I 4_2/a m d$	$\beta$ Sn	468,6	468,6	468,6	[3]
$\text{Cu}_3\text{Si}$ ( $\eta''$ )	(orthor.)	–	767,6	700,0	2194	[4]
$\text{Cu}_3\text{Si}$ ( $\eta'$ )	$R \bar{3}$	–	472,0	472,0	472,0	[4]
$\text{Cu}_3\text{Si}$ ( $\eta$ )	$R \bar{3} m$	–	247,0	247,0	247,0	[4]
$\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ ( $\epsilon$ )	$I \bar{4} 3 d$	$\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$	961,5	961,5	961,5	[5]
$\delta$ - Phase	(tetrag.)	–	881,5	881,5	790,3	[5]
$\text{Cu}_5\text{Si}$ ( $\gamma$ )	$P 4_1 3 2$	$\beta$ Mn	619,8	619,8	619,8	[6]
$\beta$ - Phase	$I 3 m$	W	285,4	285,4	285,4	[7]
$\text{Cu}_7\text{Si}$ ( $\kappa$ )	$P 6_3/m m c$	Mg	256,05	256,05	418,46	[8]
$\text{Cu}_9\text{Si}$	$F m \bar{3} m$	Cu	362,2	362,2	362,2	[9]
Cu	$F m \bar{3} m$	Cu	360,8	360,8	360,8	[2]

Zum Chemischen Transport intermetallischer Phasen des Kupfer-Silicium-Systems sind bereits erste sondierende Versuche durch GERIGHAUSEN [10] durchgeführt worden, die Hinweise auf einen möglichen gemeinsamen Transport beider Elemente lieferten. In exothermen Temperaturgradienten konnten mit dem Lösemittel Iod nur Siliciumkristalle abgeschieden werden, auf denen sehr kleine Kupferkristalle anhafteten. Gleiches gilt für das

Transportmittel Galliumiodid in endothermen Transportreaktionen. Beide Elemente konnten gemeinsam aus der Gasphase abgeschieden werden, ohne sich jedoch in einem gemeinsamen Kristallverbund anzuordnen. Dies entspricht den Befunden, die eine maximale Löslichkeit von 0,002 At% Kupfer in Silicium angeben [9]. Eine Abhängigkeit zwischen Ansatzzusammensetzungen und abgeschiedenen Bodenkörpern konnte noch nicht nachgewiesen werden.

Die Planung der Transportversuche sah vor, durch eine breite Variation der Quellenbodenkörperzusammensetzungen den Chemischen Transport der intermetallischen Phasen zu erreichen. Letztendlich sollten alle Verbindungen sowie kupferreiche Mischkristalle unterschiedlichen Siliciumgehalts durch entsprechende Beeinflussung der Quellenbodenkörperaktivitäten dargestellt werden.

## 8.2 Experimentelle Ergebnisse

### 8.2.1 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Iod

Für erste Versuchsreihen wurde der Ansatz von GERIGHAUSEN, endotherm zu transportieren, weitergeführt, indem nun ein ausgedehnterer Bereich des Phasendiagramms erfaßt sein sollte. Die Experimente wurden im Temperaturgradienten  $1000 \rightarrow 800 \text{ °C}$  durchgeführt und die Variation der Quellenbodenkörper auf höhere Kupferkonzentrationen ausgedehnt. In Anbetracht der genannten ersten Versuche, der allgemeinen Abhängigkeit des Chemischen Transports von den Bodenkörperaktivitäten und der Gegebenheiten des Kupfer-Silicium-Phasendiagramms wurde in solchen Versuchen eine Abscheidung intermetallischer Phasen erwartet. Der Ioddruck wurde auf 1,5 bar Transportmitteldruck bei mittlerer Transporttemperatur berechnet.

Die allgemeine experimentelle Vorgehensweise entsprach der in Kapitel 5 angegebenen, in dieser ersten, wie in allen folgenden Versuchsreihen dieses Kapitels.

Die Ansätze wurden bei mittlerer Transporttemperatur eine Woche getempert; der Chemische Transport nahm eine weitere Woche in Anspruch.

In Tabelle 8.2 sind die Versuche zusammengestellt.

Tab. 8.2: Transportversuche im Kupfer-Silicium-System; Temperatur: 1000 → 800 °C;  
Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 29 mg)

Nr.	Quellenboden- körperzusammenset- zung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	Cu <sub>0,66</sub> Si <sub>0,33</sub>	Si, Cu <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	—	—
2	Cu <sub>0,75</sub> Si <sub>0,25</sub>	Cu <sub>3</sub> Si (η)	—	—
3	Cu <sub>0,80</sub> Si <sub>0,20</sub>	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> (ε), δ- Phase	—	—
4	Cu <sub>0,83</sub> Si <sub>0,17</sub>	δ- Phase, β- Phase	—	—
5	Cu <sub>0,86</sub> Si <sub>0,14</sub>	β- Phase, κ- Phase	—	—

Weder reines Silicium noch intermetallische Phasen oder reines Kupfer ließen sich transportieren. Auch einzelne Versuchsreihen mit weiteren endothermen Temperaturgradienten (900 → 700 °C, 900 → 500 °C, 800 → 600 °C) lieferten keine Transportergebnisse. Die Möglichkeit, einen endothermen Transport durchzuführen, war damit nicht gegeben. Dementsprechend waren exotherme Transportreaktionen in ansonsten ähnlichen Versuchsreihen die nächste Wahl. Die Temperaturen im Senkenraum durften nicht zu hoch eingestellt sein, um einkristallines Material und keine Schmelzen abzuscheiden (800 °C stellt die oberste Temperaturgrenze dar). Daher wurde der Temperaturgradient 600 → 700 °C gewählt.

Tabelle 8.3 enthält die experimentellen Ergebnisse dieser Versuchsreihe. Die dort angegebenen EDX-Analysen konnten durch ausführliche Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenmikrosonde bestätigt werden.

Tab. 8.3: Transportversuche im Kupfer-Silicium-System; Temperatur 600 → 700 °C;  
Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)

Nr.	Quellenboden- körperzusammenset- zung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
6	Cu <sub>0,50</sub> Si <sub>0,50</sub>	Si, Cu <sub>3</sub> Si (η)	Si	0,02
7	Cu <sub>0,75</sub> Si <sub>0,25</sub>	Cu <sub>3</sub> Si (η)	Si	0,02
8	Cu <sub>0,80</sub> Si <sub>0,20</sub>	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> (ε), Cu <sub>5</sub> Si (γ)	Cu <sub>0,75</sub> Si <sub>0,25</sub> Cu <sub>0,79</sub> Si <sub>0,21</sub> Cu <sub>0,86</sub> Si <sub>0,14</sub>	0,35
9	Cu <sub>0,81</sub> Si <sub>0,19</sub>	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> (ε), Cu <sub>5</sub> Si (γ)	Cu <sub>0,87</sub> Si <sub>0,13</sub> Cu <sub>0,92</sub> Si <sub>0,08</sub>	0,2
10	Cu <sub>0,83</sub> Si <sub>0,17</sub>	Cu <sub>5</sub> Si (γ)	Cu <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub> Cu <sub>0,91</sub> Si <sub>0,08</sub>	0,25
11	Cu <sub>0,85</sub> Si <sub>0,15</sub>	Cu <sub>5</sub> Si (γ), κ- Phase	Cu <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub> Cu <sub>0,91</sub> Si <sub>0,08</sub>	0,33
12	Cu <sub>0,87</sub> Si <sub>0,13</sub>	κ- Phase	Cu <sub>0,95</sub> Si <sub>0,05</sub>	0,23

Der Chemische Transport intermetallischer Phasen des Kupfer-Silicium-Systems gelang mit Iod im exothermen Transportgradienten mit guten Transportraten. Generell bestand in den Versuchen eine Tendenz zur Anreicherung von Kupfer im Senkenbodenkörper. Bis zum Ansatz 7 schieden sich nur kleine Siliciumkristalle ab. Der Ansatz 8 lieferte als Produkte im Senkenbodenkörper Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzungen. Auf der kupferreicheren Seite des Phasendiagramms zeigten die abgeschiedenen Kristalle höhere Kupferkonzentrationen als der eingesetzte Quellenbodenkörper.

Obwohl in allen Versuchen kristalline Materialien gewonnen werden konnten, die den verschiedenen Zusammensetzungen entsprechend unterschiedliche Formen aufwiesen, ist es nicht gelungen, durch ausführliche Röntgenstrukturanalysen klare Aussagen über die Art der vorliegenden Verbindungen zu treffen.

Alle röntgenographisch untersuchten Objekte erwiesen sich als Quasikristalle, die für alle Zusammensetzungen große hexagonale Elementarzellen vortäuschten.

In den Abbildungen 8.2 und 8.3 sind Beispiele solcher kristallinen Materialien zu sehen:

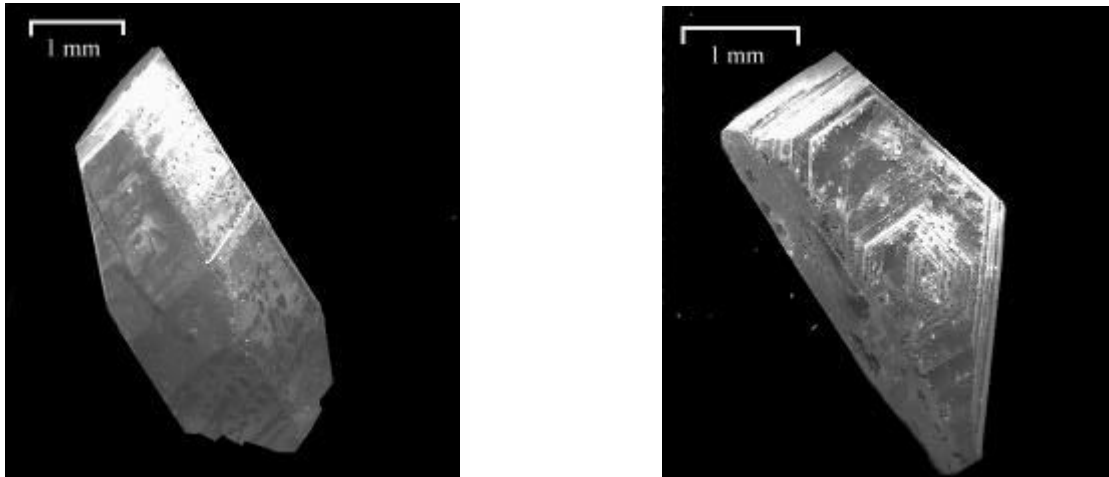


Abb. 8.2 und 8.3: Kupfer-Silicium-Quasikristalle der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$

Das Spektrum der Zusammensetzungen konnte mit allen bei 700 °C darstellbaren intermetallischen Phasen identifiziert werden. Eine Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$  wies auf eine  $\eta$ -Phase hin, auch wenn man einen Fehler von 2-3 At% in der EDX-Analyse berücksichtigte.  $\text{Cu}_{0,79}\text{Si}_{0,21}$  sollte die  $\epsilon$ -Phase sein, die Zusammensetzung der  $\kappa$ -Phase erschien ebenso in mehreren Produkten wie auch kupferreiche Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung. Demnach war die Methode des Chemischen Transports mit Iod im Fall des Kupfer-Silicium-Systems nicht ohne weiteres zur Züchtung von Einkristallen geeignet. Kristalline Produkte ohne bestimmbare Kristallstruktur waren hier die ausschließlichen Produkte.

Die Möglichkeit, daß die abgeschiedenen Phasen nach Versuchsende, während des Prozesses der Abkühlung, einer Phasenumwandlung unterlagen, wurde nach einer Wiederholung einzelner Versuche verworfen. Die Reaktionsprodukte wurden durch Abschrecken der Quarzampullen in Wasser gesichert, aber auch für die auf diese Weise isolierten Kristalle ließen sich keine detaillierten Einkristallstrukturanalysen anfertigen. Die Reproduktion der oben beschriebenen Ergebnisse gelang ansonsten uneingeschränkt.

Der Versuch, durch das Transportmittel Brom Kristalle definierter und damit analysierbarer Kristallstrukturen zu erhalten scheiterte. In zwei Versuchsreihen, im endothermen Temperaturgradienten von  $900 \rightarrow 700 \text{ °C}$  und im exothermen Gradienten von  $600 \rightarrow 700 \text{ °C}$ , ließ sich kein transportiertes Material gewinnen, trotz wiederum weit gefächerter Ansatzzusammensetzungen. Versuche mit Galliumiodid erwiesen sich als erfolgreicher.

Es ließen sich aus der vorgestellten Versuchsreihe dennoch ähnliche Rückschlüsse ziehen, wie sie für das Kupfer-Germanium-System genannt worden waren.

Die Steuerung des Chemischen Transports intermetallischer Phasen durch gezielte Variation der Quellenbodenkörper war sogar in solchen Fällen möglich, in denen sich die Zusammensetzungen der einzelnen Phasen kaum voneinander unterschieden. Wurde die Kupferkonzentration innerhalb dieser Versuchsreihe von Ansatz zu Ansatz um  $1 - 2 \text{ At\%}$  erhöht, so wechselte der Transport vollständig von einer intermetallischen Phase zur nächsten benachbarten.

Das Kupfer-Silicium-System ist neben dem Kupfer-Germanium-System ein Beispiel, was die enge Abfolge intermetallischer Phasen innerhalb des Phasendiagramms betrifft, in dem dennoch alle Verbindungen dem Chemischen Transport zugänglich sind.

### 8. 2. 2 Chemischer Transport mit dem Transportmittel Galliumiodid

Im Kapitel 6 sind die Besonderheiten des Chemischen Transports mit Komplexbildnern wie Galliumiodid oder Aluminiumiodid näher erläutert worden. Demnach ist für den Temperaturbereich unterhalb von ca.  $850 \text{ °C}$  zu erwarten, daß ein Chemischer Transport in die entgegengesetzte Richtung eines Transports mit Iod gelingt, was für dieses System einem Transport von der heißen in die kältere Zone entspricht.

Aus diesem Grund wurde der Temperaturgradient  $850 \rightarrow 650 \text{ °C}$  gewählt, der, trotz relativ niedriger Schmelztemperaturen der Kupfer-Silicium-Phasen, die Abscheidung kristallinen Materials im Senkenraum gewährleistet. Für die Abscheidung der  $\delta$ - und  $\beta$ - Phase, die nur bei hohen Temperaturen stabil sind (s. o.) wurde im Temperaturgradienten  $900 \rightarrow 800 \text{ °C}$  gearbeitet. Die vorliegenden Ergebnisse sind in Tabelle 8.4 aufgeführt.

Auch die EDX-Analysen zu dieser Versuchsreihe konnten mit Hilfe von Elementaranalysen an der Röntgenmikrosonde bestätigt werden.

Tab. 8.4: Transportversuche im Kupfer-Silicium-System; Temperaturgradienten:  
 850 → 650 °C und 900 → 800 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Transport-  
 mittel: 1 bar Ga<sub>2</sub>I<sub>6</sub>- Transportmitteldruck + 0,1 bar Ioddruck (für 20 °C)

Quellenboden- körperzusammenset- zung	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
Cu <sub>0,70</sub> Si <sub>0,30</sub>	Si  Cu <sub>3</sub> Si (η)	Cu <sub>0,75</sub> Si <sub>0,25</sub>	1,0
		Cu <sub>0,79</sub> Si <sub>0,21</sub>	
		Cu <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub>	
Cu <sub>0,73</sub> Si <sub>0,27</sub>	Cu <sub>3</sub> Si (η)	Cu <sub>0,79</sub> Si <sub>0,21</sub>	0,7
		Cu <sub>0,82</sub> Si <sub>0,18</sub>	
		Cu <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub>	
Cu <sub>0,75</sub> Si <sub>0,25</sub>	Cu <sub>3</sub> Si (η)	Cu <sub>0,79</sub> Si <sub>0,21</sub>	0,9
		Cu <sub>0,86</sub> Si <sub>0,14</sub>	
Cu <sub>0,77</sub> Si <sub>0,23</sub>	Cu <sub>3</sub> Si (η)	Cu <sub>0,86</sub> Si <sub>0,14</sub>	0,9
	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> (ε)	Cu <sub>0,92</sub> Si <sub>0,08</sub>	
Cu <sub>0,80</sub> Si <sub>0,20</sub>	Cu <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> (ε)	Cu <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub>	1,1
	Cu <sub>5</sub> Si (γ)	Cu <sub>0,91</sub> Si <sub>0,09</sub>	
Cu <sub>0,85</sub> Si <sub>0,15</sub>	Cu <sub>5</sub> Si (γ)	Cu <sub>0,88</sub> Si <sub>0,12</sub>	0,8
	Cu <sub>7</sub> Si (κ)	Cu <sub>0,91</sub> Si <sub>0,08</sub>	

Galliumiodid war als Transportmittel geeigneter als Iod. Die Transportraten lagen sehr hoch: Binnen einer Woche konnte so ein beträchtlicher Anteil des Quellenbodenkörpers chemisch transportiert werden, was sich im experimentellen Ergebnis durch eine Varianz der erhaltenen Kristallzusammensetzungen zeigte.

Aufgrund der generellen Anreicherung des Kupfers im Senkenbodenkörper mußte die Quelle an diesem Metall verarmen. Dementsprechend wurden nach und nach Kristalle höherer Siliciumkonzentration aus dem siliciumreicheren Quellenbodenkörper heraustransportiert. Das bedeutete z. B. für den ersten Ansatz  $\text{Cu}_{0,70}\text{Si}_{0,30}$ , daß die ersten transportierten Kristalle eine Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,88}\text{Si}_{0,12}$  haben sollten und darauf Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{0,79}\text{Si}_{0,21}$  sowie  $\text{Cu}_{0,75}\text{Si}_{0,25}$  abgeschieden wurden. In den folgenden Ansätzen stoppte der Transport nicht bei Kristallen höheren Kupfergehalts, vielmehr wurden die Experimente zu einem willkürlichen Zeitpunkt abgebrochen und demnach war der Wechsel zum Chemischen Transport siliciumreicherer Kristalle noch nicht vollzogen.

Die Produkte erwiesen sich wiederum als nicht klar in ihrer Kristallstruktur bestimmbar. Trotz unterschiedlicher Zusammensetzungen ergaben sich stets ähnliche Pulverdiffraktogramme für die Produkte aller Ansätze. Diese entsprachen in keinem Beispiel den Strukturen bekannter Kupfersilicide. Einkristalluntersuchungen wurden angesichts der Erfahrungen aus den anderen Versuchsreihen nicht durchgeführt.

So kann abschließend auch für Galliumiodid als Transportmittel nur der Chemische Transport quasikristallinen Materials unterschiedlicher Zusammensetzungen festgestellt werden. Die Übereinstimmung der angefertigten Elementaranalysen mit bekannten Kupfer-Silicium-Phasen ist deutlich, wenn auch die geringe Genauigkeit dieser analytischen Methode keine sicheren Aussagen zuläßt.

Eine weitere Verfeinerung der experimentellen Methoden wurde in Rahmen dieser Arbeit nicht mehr angestrebt. Zwar konnte unter bestimmten Umständen ein Transport gut kristallisierten Materials nicht ausgeschlossen werden. Um solche verfeinerten Bedingungen zu erreichen mußten allerdings unter Umständen zahlreiche Versuchsreihen bearbeitet werden, so daß es sinnvoller war, sich auf andere Bereiche der Chemischen Transportreaktionen zu verlegen.

Aufgrund der mangelhaften Vergleichsmöglichkeiten mit experimentellen Ergebnissen wurde auf eine nähere thermodynamische Betrachtung verzichtet.





### 8.3 Literatur zum Kapitel 8

- [1] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 7 (2), (1986)
- [2] M. C. Neuenburger, *Z. Krist.*, 93, 1, (1936)
- [3] Pearson, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagr.*, 1995
- [4] J. K. Solberg, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, A34, 684, (1978)
- [5] K.P. Mukherjee, J. Bandyopadhyaya, K. P. Gupta, *Trans. AIME*, 245, 2335, (1969)
- [6] T. Isawa, *J. Jpn. Inst. Met.*, 4, 398 , (1940)
- [7] T. Isawa, *J. Jpn. Inst. Met.*, 2, 400, (1938)
- [8] J. H. Foley, G. V. Raynor, *Trans. Farad. Soc.*, 57, (1961)
- [9] A. G. Anderson, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng.*, 137, 334, (1940)
- [10] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover, (1996)
- [11] C. D. Thurmond, J. D. Struthers, *J. Phys. Chem.*, 57, 831, (1953)

## 9 Weitere binäre intermetallische Systeme mit Elementen der 4. Nebengruppe

Die Hauptaufgabe dieser Doktorarbeit bestand ursprünglich in der Bearbeitung des Chemischen Transports intermetallischer Phasen unter Beteiligung von Elementen der 4. Nebengruppe. Das ausführlich besprochene Titan-Germanium-System war dementsprechend nicht das einzige binäre intermetallische System, das bearbeitet wurde, blieb aber das einzige System, dessen erfolgreiche Bearbeitung umfassend gelang. Da auch Titansilicide chemisch transportierbar sind, konnte davon ausgegangen werden, daß intermetallische Phasen mit Elementen der 4. Haupt- und 4. Nebengruppe erfolgreich chemisch transportiert werden konnten.

Aus diesem Grund wurden ausführliche Versuchsreihen u. a. zu folgenden intermetallischen Systemen bearbeitet: Titan-Zinn; Titan-Blei; Zirkonium-Germanium; Zirkonium-Zinn; Zirkonium-Blei.

Die ersten drei genannten Systeme erbrachten trotz ausgedehnter Untersuchungen nur Teilerfolge. Das transportierte Material war stark mit Siliciden, Oxiden und  $\text{SiO}_2$  verunreinigt und wies in wenigen Ansätzen nur einzelne Kristalle intermetallischer Phasen auf, wobei eine eindeutige Reproduktion in keinem Fall gelang. Der Grund für die mangelnden Erfolge mit diesen Systemen lag in der ausgeprägten Zersetzung der Quarzampullen, die jeweils vor allem im Bereich des Quellenbodenkörpers so stark angegriffen wurden, daß sie beim Versuch, sie nach Beendigung des Experiments zu öffnen, in Einzelfällen implodierten. Die Sauerstoffaffinität der Elemente Titan und Zirkonium war in diesen Elementkombinationen von größerem Einfluß, als in den beiden erfolgreich bearbeiteten Systemen. Im Titan-Zinn-System konnte  $\text{Ti}_5\text{Sn}_3$  mit Iod und mit Quecksilberbromid endotherm von  $900 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$  transportiert werden.

Die Abscheidung einzelner  $\text{Ti}_2\text{Pb}$ - Kristalle gelang mit Galliumiodid und Quecksilberbromid wiederum im Temperaturgradienten  $900 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Das Zirkonium-Germanium-System erlaubte den Chemischen Transport weniger  $\text{ZrGe}_2$ -Kristalle. In diesem Fall war Iod das Transportmittel unter einem Temperaturgradienten von  $900 \rightarrow 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Versuchsreihen zu all diesen Systemen umfaßten verschiedene, weitere Temperaturgradienten sowie unterschiedliche Transportmittel wie Iod, Brom, Galliumiodid oder

Quecksilberbromid. Dem Einfluß der Bodenkörperaktivitäten wurde stets durch eine breite Fächerung der Ansatzzusammensetzungen Rechnung getragen.

Die drei letztgenannten intermetallischen Systeme wurden nur noch mit stark minimiertem Aufwand untersucht, mit nur einzelnen Transportmitteln in jeweils 2 Versuchsreihen unter exothermen und endothermen Temperaturgradienten. Die Variation der Ansätze beschränkte sich auf jeweils 2 – 3 unterschiedliche Quellenbodenkörper.

Damit konnte zwar ein reproduzierbarer Chemischer Transport in diesen Systemen nicht mit letzter Gewißheit ausgeschlossen werden, der Aufwand für einen schlußendlichen Erfolg wurde allerdings derart groß, daß von weiteren Versuchsreihen abgesehen werden mußte.

In Stichproben wurden noch zahlreiche weitere Kombinationen zwischen Titan und Zirkonium einerseits und diversen Nebengruppenelementen andererseits untersucht. Auch hier zeigten sich die Quarzampullen, zum Teil schon nach der Temperphase, derart stark angegriffen, daß weitere Versuche nicht angebracht waren.

Versuche schlugen für alle Systeme fehl, den Einfluß des Quarzglas-Zersetzung auf die Abscheidung intermetallischer Phasen dadurch möglichst gering zu halten, daß geeignete Transportmittel für eine rasche Homogenisierung des Bodenkörpers sorgten und einen ebenso raschen Chemischen Transport ermöglichten. Damit sollte ein Umsatz und Transport schneller erfolgen, als der Abbau der Quarzwandungen durch Titan und Zirkonium. Solche Transportmittel konnten nicht gefunden werden. Andere Alternativen, um das Problem dieses Quarzangriffs zurückzudrängen waren wenig praktikabel oder wenig aussichtsreich.

Die Erhöhung des Transportmitteldrucks über den Wert von 1,5 bar hinaus konnte den Verlauf der Transportreaktion beschleunigen. Damit war jedoch die Gefahr einer Explosion der Ampullen verbunden, zumal durch die vielfältigen Umsetzungen in den Transportsystemen Drücke erreicht werden konnten, die deutlich über denen des jeweils reinen Transportmittels bei mittlerer Reaktionstemperatur lagen. Darüber hinaus bedeuteten hohe Drücke in den Quarzglasampullen auch eine hohe Löslichkeit und damit feine Verteilung der aggressiven Metalle über den gesamten Reaktionsraum. Zwar lagen diese in Verbindungen vor, sollten sich allerdings bei den gegebenen Temperaturen auch so mit dem  $\text{SiO}_2$  der Ampullenwandungen umsetzen.

Andere Ampullenmaterialien waren kaum zu handhaben. In Korund zu arbeiten scheiterte daran, daß sich dieses Material nicht einfach wie Quarzglas nach Einwaage der Reagentien zu einem abgeschlossenen Reaktionsraum abschmelzen ließ. Die Edukte in einem Korund-

gefäß innerhalb einer Quarzampulle vorzulegen, verringerte zwar die Gefahr des Quarzangriffs während des Temperns, die rasche Verteilung des Quellenbodenkörpers während eines Transports reduzierte diesen Vorteil jedoch.

Metallampullen wären noch weniger widerstandsfähig, da sie sich bereits mit den Transportmitteln umsetzen.

Der Versuch, bei niedrigeren Temperaturen die Zersetzung der Ampullen zu verlangsamen führte zu dem Problem, daß diese im Senkenraum zu niedrig waren, um eine Zersetzung der Gasphasenverbindungen zu ermöglichen. Die Metalle verblieben in der Gasphase oder schieden sich gebunden ab.

Ein Transportmittel zu finden, daß bei geeigneten thermischen Verhältnissen einen schnellen Transportverlauf gewährleistete, war der schlüssigste Weg, aber letztendlich auch im Umfang der experimentellen Arbeiten zu aufwendig, wie sich nach zahlreichen Versuchen zeigte.

Der Grund, weshalb Titansilicide und Titangermanide trotz der hohen Sauerstoffaffinität des Titans transportierbar waren, alle anderen intermetallischen Titan- und auch Zirkoniumphasen dagegen nicht, kann an einer relativ hohen thermodynamischen Stabilität dieser Verbindungen liegen. Diese muß zu einem Ende der Reaktion des Titans mit dem Quarzglas führen, sobald sich Titan einerseits sowie Silicium und Germanium andererseits im Quellen- wie im Senkenbodenkörper verbinden. Neben den thermodynamischen waren die angewendeten experimentellen Gegebenheiten in diesen beiden Fällen ideal, um die Konkurrenzsituation zwischen Quarzglaszersetzung durch Titan und Zirkonium einerseits und Chemischem Transport andererseits in Richtung des Transports zu beeinflussen.

Allerdings fehlen die thermodynamischen Vergleichsdaten, so daß diese Hypothese nicht untermauert werden kann.

Unter den gegebenen Bedingungen, nach zahlreichen ergebnislosen Versuchsreihen, mußte letztendlich von einer weiteren Bearbeitung dieses Themenbereiches abgesehen werden.

## 10 Der Chemische Transport ternärer intermetallischer Phasen

Nach der Bearbeitung binärer intermetallischer Systeme sollte untersucht werden, ob auch ternäre intermetallische Phasen chemisch transportiert werden können.

Für den Chemischen Transport ternärer intermetallischer Phasen ist es notwendige Voraussetzung, daß die sie aufbauenden drei Metalle unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen chemisch transportierbar sind.

Thermodynamische Berechnungen können nicht verwendet werden, um vor der experimentellen Bearbeitung den Chemischen Transport vorherzusagen. Thermodynamische Daten dieser Phasen fehlen häufig, so daß Berechnungen z. B. in CVTrans nicht aussagekräftig sind.

Daher müssen experimentelle Daten aus dem Chemischen Transport binärer intermetallischer Phasen verwendet werden, um vor der experimentellen Bearbeitung vorhersagen zu können, ob und wie der Chemische Transport solcher Phasen gelingen kann.

Sind drei Elemente A, B und C z. B. in binären Kombinationen (A zusammen mit B, B zusammen mit C und A zusammen mit C) untereinander mit ein und demselben Transportmittel exotherm transportierbar, dann ist ein gemeinsamer Chemischer Transport aller drei Elemente ebenfalls exotherm zu erwarten. Sind die binären intermetallischen Phasen teils exotherm und teils endotherm transportierbar, dann kann erwartet werden, daß je nach Zusammensetzung der ternären intermetallischen Phasen ebenfalls ein endothermer oder exothermer Chemischer Transport möglich ist.

Ein Beispiel soll dies erläutern.

Für drei Elemente A, B und C sind folgende experimentellen Daten zum Chemischen Transport binärer intermetallischer Phasen bekannt:

1. Intermetallische Phasen der Kombination A + B können exotherm chemisch transportiert werden;
2. Intermetallische Phasen der Kombination A + C und B + C können endotherm chemisch transportiert werden.

Innerhalb eines ternären Phasendiagramms muß damit der Bereich der Zusammensetzungen, in dem sich intermetallische Phasen befinden, für die ein endothermer Chemischer

Transport möglich ist, wesentlich ausgedehnter sein als der Bereich der ternären Phasen, die exotherm transportierbar sind (Abbildung 10.1).

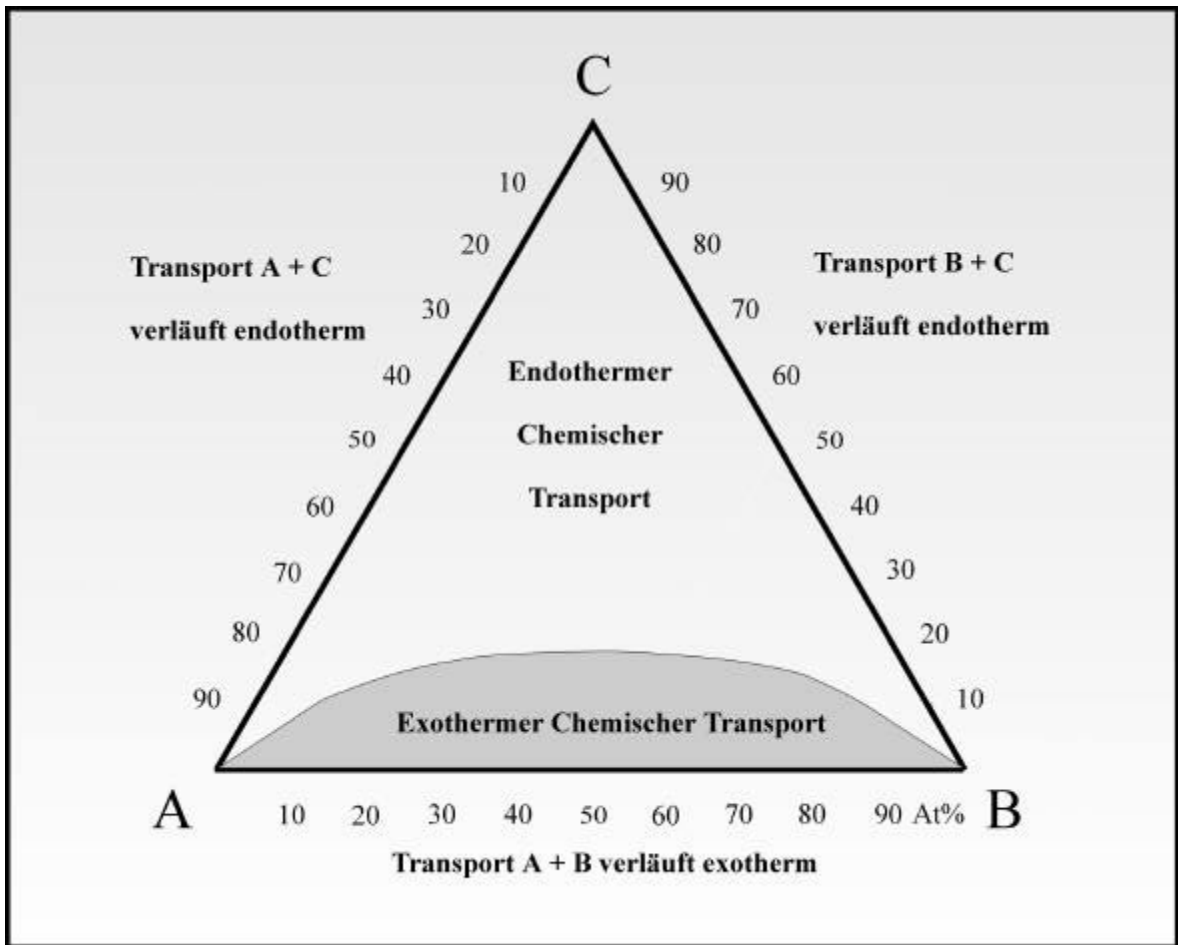


Abb. 10.1: Schema zum Chemischen Transportverhalten ternärer intermetallischer Phasen

Neben der grundsätzlichen Frage, ob ternäre intermetallische Phasen chemisch transportierbar sind, sollte geprüft werden, ob die Einflußgrößen, die für den Chemischen Transport binärer intermetallischer Phasen bestimmend sind, auch hier gelten.

## 11 Das Kupfer-Germanium-Zinn-System

### 11.1 Die Phasendiagramme

Die experimentellen Arbeiten zum Kupfer-Germanium-Zinn-System leiten sich vom schon in dieser Dissertation behandelten Kupfer-Germanium-System und dem von GERIGHAUSEN [1] bearbeiteten Kupfer-Zinn-System ab.

In beiden existieren intermetallische Phasen ausschließlich im Bereich hoher Kupferkonzentrationen, welche sich durch einen relativ niedrigen Schmelzpunkt auszeichnen. Zudem liegen die Schmelzpunkte für sämtliche Verbindungen vergleichsweise niedrig, bei maximal ca. 800 °C, in der Regel zwischen 600 und 700 °C.

Da durch die Kombination eines dritten Elements eine Schmelzpunktniedrigung nicht auszuschließen ist, wurde die Abscheidungstemperatur einer Chemischen Transportreaktion niedriger gewählt.

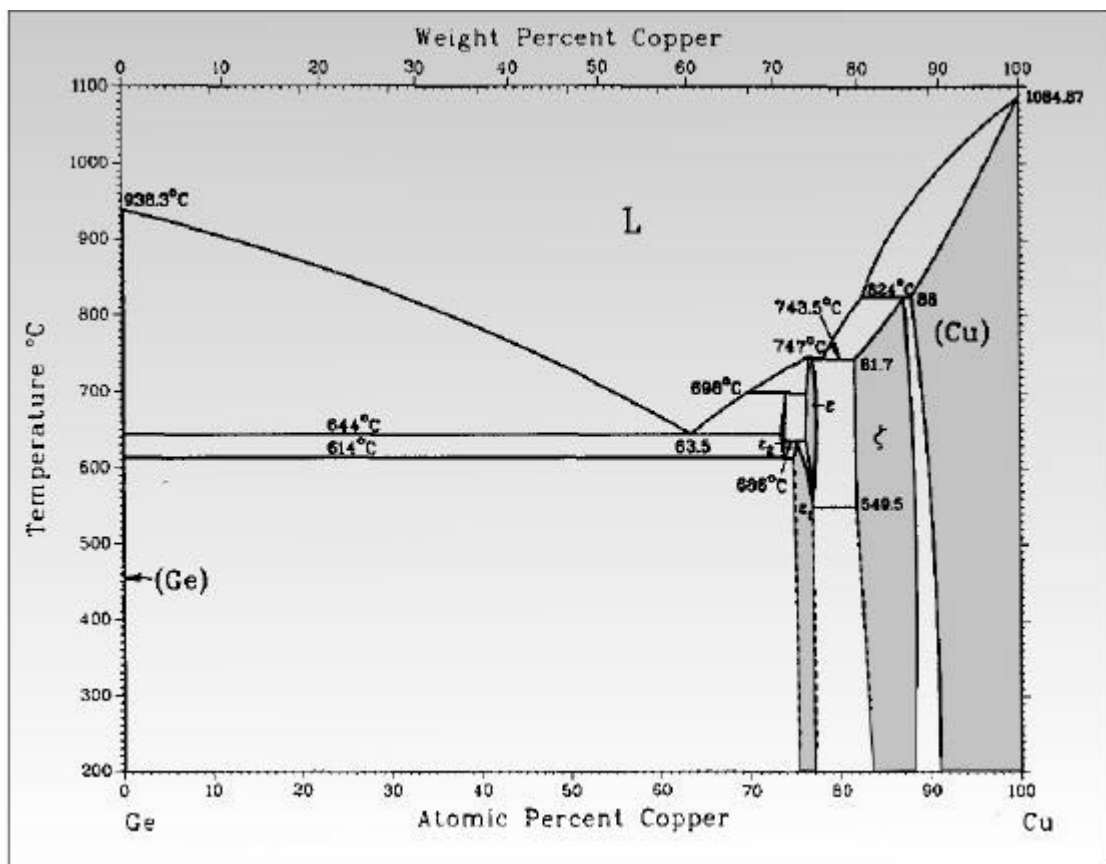


Abb. 11.1: Das Kupfer-Germanium-System [2]

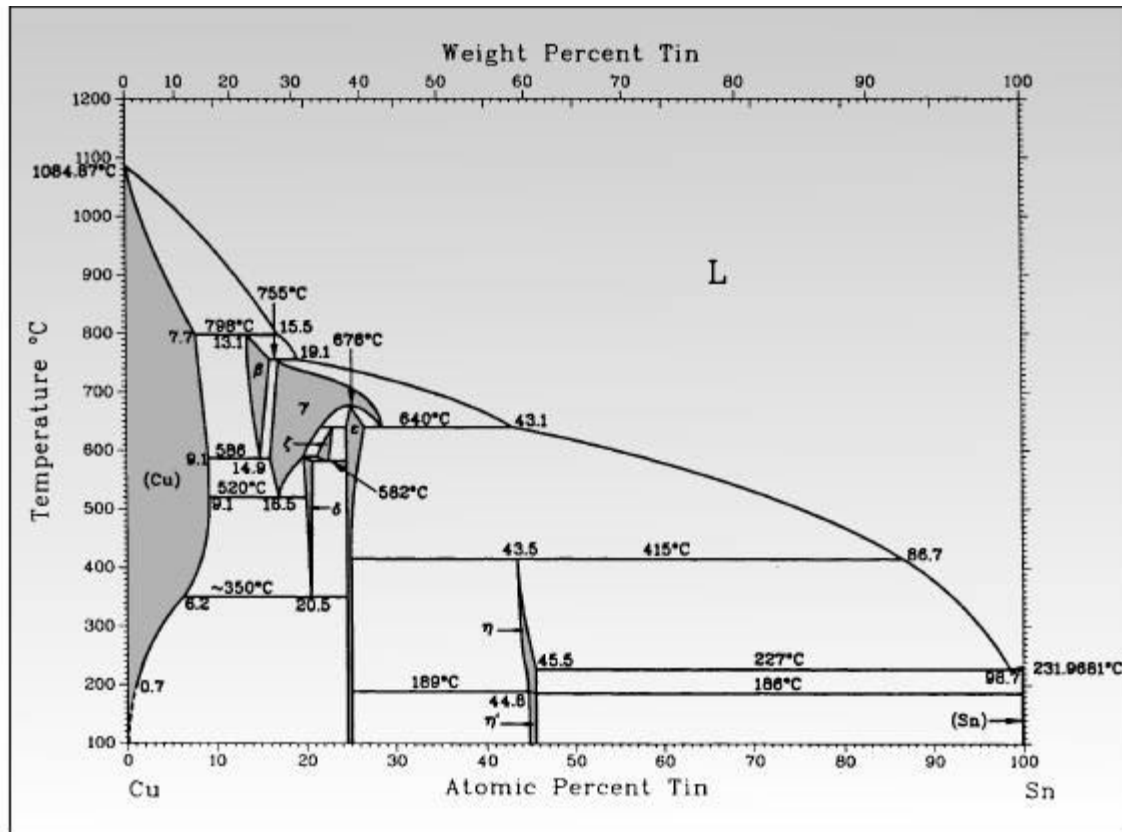


Abb. 11.2: Das Kupfer-Zinn System [3]

Während Kupfer-Germanium-Phasen mit Iod im Temperaturgradienten 600 → 700 °C in guten Ausbeuten zu transportieren sind, beschreibt GERIGHAUSEN für das Kupfer-Zinn-System einen Transport mit diesem Transportmittel, der von 550 → 600 °C verläuft.

Wie in Kapitel 7 erläutert, ist im Kupfer-Germanium-System eine erfolgreiche Bearbeitung durch Chemische Transportreaktionen möglich. Nur die Verbindung  $\text{Cu}_5\text{Ge}_2$  ist unter den getesteten Bedingungen nicht transportierbar.

Zwei Phasen,  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$  und  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$  sowie kupferreiche Mischkristalle sind im Kupfer-Zinn-System transportierbar.

Ein isothermer Schnitt durch das ternäre Kupfer-Germanium-Zinn-Phasendiagramm konnte nur für niedrige Temperaturen gefunden werden. Das abgebildete Diagramm zeigt erwartungsgemäß nur für kupferreiche Zusammensetzungen mehrere quasibinäre intermetallische Phasen. In den binären Verbindungen ist ein drittes Element bis zu einer bestimmten Konzentration eingebaut. Die Struktur einer solchen Phase findet sich in der Literatur beschrieben:  $\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{20}\text{Sn}_5$ , eine von  $\text{Cu}_3\text{Ge}$  ( $\epsilon_1$ ) abgeleitete Struktur, in der Zinn auf die Atomlagen Germaniums verteilt ist [11].



Tab. 11.1: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Kupfer-Germanium-Zinn-Systems erwartet werden können

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterparameter			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
Ge	$F d \bar{3} m$	C (Diamant)	564,7	564,7	564,7	[4]
$\text{Cu}_3\text{Ge} (\epsilon_1)$	$P m m n$	$\text{Cu}_3\text{Ti}$	528,0	422,0	454,0	[5]
$\text{Cu}_3\text{Ge} (\epsilon)$	$P 6_3 / m m c$	$\text{AsNa}_3$	416,9	416,9	492,0	[6]
$\text{Cu}_5\text{Ge} (\zeta)$	$P 6_3 / m m c$	Mg	261,2	261,2	423,1	[6, 7]
$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$	$P 6_3 / m$	$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$	733,0	733,0	787,0	[8]
$\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$	$F \bar{4} 3 m$	$\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$	1796,46	1796,46	1796,46	[9]
Cu	$F m \bar{3} m$	Cu	360,8	360,8	360,8	[10]

Tab. 11.2: Das Kupfer-Germanium-Zinn-System; Kristallstrukturdaten

Phase	Raumgruppe	Prototyp	Gitterparameter			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
$\text{Cu}_{75}\text{Ge}_{20}\text{Sn}_5$	$P m m n$	$\text{Cu}_3\text{Ti}$	536,1	425,0	460,2	[11]

Aussagen darüber, ob die ternären Phasen bei Temperaturen um ca. 600 °C existieren und ob sich die Existenzbereiche der einzelnen Verbindungen ändern, konnten nicht getroffen werden. Dennoch ließ sich aus dem Phasendiagramm eine im Umfang eingeschränkte Versuchsreihe ableiten, in der die Ansatzzusammensetzungen stets mehr als ca. 70 At% Kupfer enthalten mußten, um intermetallische Phasen transportieren zu können. Dies war sinnvoll für den Fall, daß sich das ternäre intermetallische System im Prinzip wie die binären

verhielt, in denen bekanntlich der Chemische Transport einzelner Verbindungen gut über die Quellenbodenkörperzusammensetzungen steuerbar ist.

Dies war in einigen sondierenden Versuchen zu ermitteln.

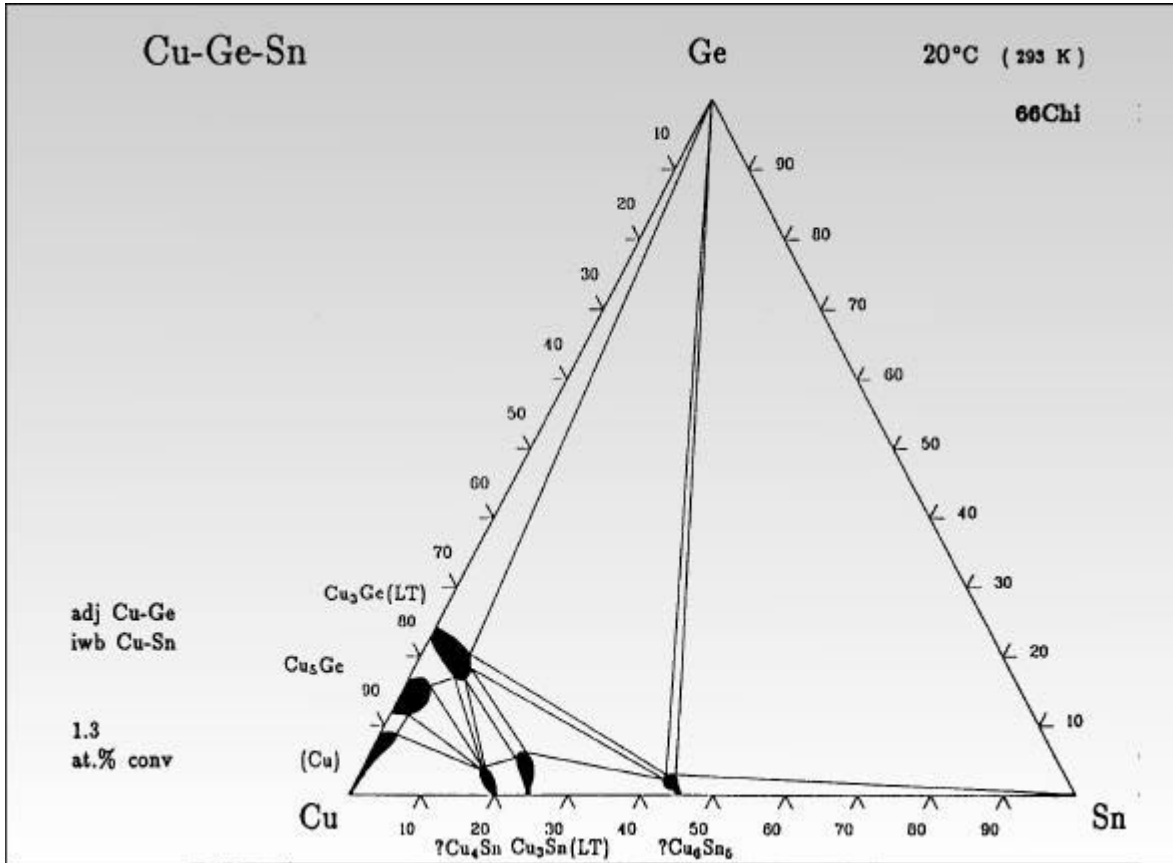


Abb. 11.3: Das Kupfer-Germanium-Zinn-Phasendiagramm; isothermer Schnitt bei 20 °C [12]

## 11.2 Experimentelle Ergebnisse

In einer ersten Versuchsreihe wurden für die Ansätze ungefähr die Zusammensetzungen intermetallischer Phasen gewählt, wie sie in Abbildung 11.3 zu erkennen sind. Die Anteile des jeweils dritten Elementes sollten seiner maximalen Löslichkeit im entsprechenden binären Kristallverbund für 20 °C entsprechen, um die Abscheidung binärer Phasen nach Möglichkeit zu vermeiden. Der Temperaturgradient betrug 600 → 700 °C, der Anfangsdruck des Transportmittels Iod wurde auf 1,5 bar für die mittlere Transporttemperatur eingestellt. Dem einwöchigen Transport ging eine siebentägige Temperphase zur Homogenisierung des Quellenbodenkörpers voraus.

Tabelle 11.3 zeigt die entsprechende Auflistung der Experimente.

Tab. 11.3 : Transportexperimente im Temperaturgradienten 600 → 700 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempem)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	Cu <sub>0,79</sub> Ge <sub>0,03</sub> Sn <sub>0,18</sub>	Cu <sub>31</sub> (Sn(Ge)) <sub>8</sub> (γ)	Cu <sub>0,82</sub> Sn <sub>0,18</sub>	0,12
2	Cu <sub>0,74</sub> Ge <sub>0,03</sub> Sn <sub>0,23</sub>	Cu <sub>3</sub> (Sn(Ge)) (ε)	—	—
3	Cu <sub>0,54</sub> Ge <sub>0,03</sub> Sn <sub>0,43</sub>	—	Cu <sub>0,10</sub> Sn <sub>0,90</sub> (Smk.)	0,08
4	Cu <sub>0,90</sub> Ge <sub>0,07</sub> Sn <sub>0,03</sub>	Cu- reicher Mk	Cu <sub>0,94</sub> Sn <sub>0,06</sub> Cu <sub>0,88</sub> Sn <sub>0,12</sub>	0,10
5	Cu <sub>0,83</sub> Ge <sub>0,14</sub> Sn <sub>0,03</sub>	Cu <sub>5</sub> (Ge(Sn)) (ζ)	Cu <sub>0,82</sub> Ge <sub>0,08</sub> Sn <sub>0,10</sub>	0,13
6	Cu <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,20</sub> Sn <sub>0,05</sub>	Cu <sub>3</sub> (Ge(Sn)) (ε)	Cu <sub>0,76</sub> Ge <sub>0,10</sub> Sn <sub>0,14</sub>	0,05

Die EDX- Analysen der transportierten Kristalle zeigten eine durch den Chemischen Transport bedingte Anreicherung des Zinns auf Kosten der Germaniumanteile. Während

sehr geringe Zinnanteile im Quellenbodenkörper deutlich erhöhten im Senkenbodenkörper gegenüberstanden, führten zu geringe Germaniumkonzentrationen zu einer Abscheidung binärer Kupfer-Zinn-Phasen. Diese mußten höher als 7 At% sein, um innerhalb dieses Systems auch Germanium chemisch transportieren zu können.

Mit zwei unterschiedlichen Ansatzzusammensetzungen (Versuch 5 und 6) war der Chemische Transport ternärer Phasen möglich. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Kristalle wiesen auf eine zugrunde liegende  $\gamma$ -Phase des Kupfer-Zinn-Systems bzw. auf die  $\varepsilon_1$ -Phase des Kupfer-Germanium-Systems hin. Genaue Kristalluntersuchungen sollten allerdings erst mit Kristallen aus einer anschließenden ausführlichen Versuchsreihe durchgeführt werden, da die Ausbeute der abgeschiedenen Kristalle gering war und Einkristalluntersuchungen durch die schlechte Qualität des Materials scheiterten. Auch für die Kristalle ternärer Zusammensetzungen zeigte sich die Anreicherung des Zinns gegenüber Germanium bei konstanten Kupferanteilen.

Auf diesen ersten Ergebnissen aufbauend sollte die weitere Untersuchung des kupferreichen Sektors die Abscheidung einer größeren Vielfalt ternärer Verbindungen ermöglichen. Hierzu wurden einige zusätzliche Versuche bearbeitet, in deren Quellenbodenkörper hohe Kupferkonzentrationen und geringe Zinnanteile vorgelegt wurden. Die Transporttemperaturen wurden etwas herabgesetzt, um in einem Temperaturbereich zu arbeiten, der die Abscheidung niedrigschmelzender, intermetallischer Phasen ermöglicht. Alle weiteren Versuchsbedingungen blieben gegenüber der ersten Versuchsreihe bestehen. Tabelle 11.4 gibt eine Auflistung der Experimente.

Tab. 11.4 : Transportexperimente im Temperaturgradienten 530  $\rightarrow$  580 °C (1); Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
7	Cu <sub>0,82</sub> Ge <sub>0,15</sub> Sn <sub>0,03</sub>	Cu <sub>5</sub> (Ge(Sn)) ( $\zeta$ )	Cu <sub>0,82</sub> Ge <sub>0,08</sub> Sn <sub>0,10</sub>	0,11
8	Cu <sub>0,83</sub> Ge <sub>0,13</sub> Sn <sub>0,04</sub>	Cu <sub>5</sub> (Ge(Sn)) ( $\zeta$ )	Cu <sub>0,83</sub> Ge <sub>0,05</sub> Sn <sub>0,12</sub>	0,09

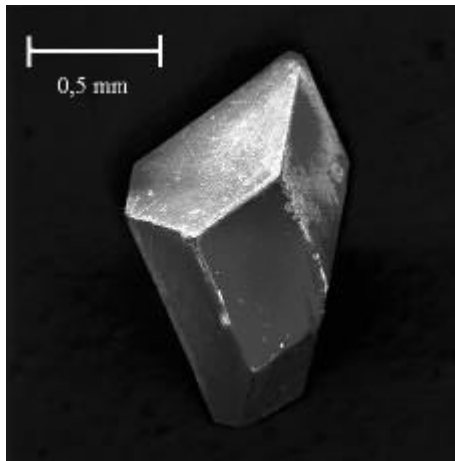
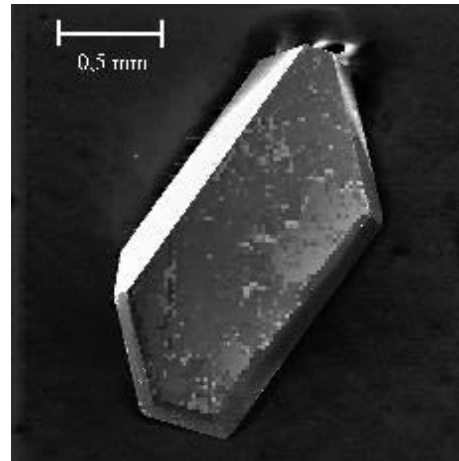
Tab. 11.4: Transportexperimente im Temperaturgradienten 530 → 580 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
9	Cu <sub>0,76</sub> Ge <sub>0,14</sub> Sn <sub>0,10</sub>	Cu <sub>3</sub> (Ge(Sn)) (ε)	Cu <sub>0,81</sub> Ge <sub>0,05</sub> Sn <sub>0,14</sub> Cu <sub>0,78</sub> Ge <sub>0,09</sub> Sn <sub>0,13</sub>	0,12
10	Cu <sub>0,74</sub> Ge <sub>0,23</sub> Sn <sub>0,03</sub>	Cu <sub>3</sub> (Ge(Sn)) (ε <sub>1</sub> ) Cu <sub>5</sub> (Ge(Sn)) <sub>2</sub> (ε <sub>2</sub> )	Cu <sub>0,78</sub> Ge <sub>0,18</sub> Sn <sub>0,04</sub> Cu <sub>0,80</sub> Ge <sub>0,16</sub> Sn <sub>0,04</sub>	0,10
11	Cu <sub>0,64</sub> Ge <sub>0,33</sub> Sn <sub>0,03</sub>	Cu <sub>5</sub> (Ge(Sn)) <sub>2</sub> (ε <sub>2</sub> ), Cu	Cu <sub>0,74</sub> Ge <sub>0,26</sub>	0,13

In Tabelle 11.5 sind die pulverdiffraktometrisch bestimmten Raumgruppen, die verfeinerten Gitterkonstanten und die zugehörigen binären intermetallischen Phasen zusammengefaßt.

Tab. 11.5: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Strukturen im Kupfer-Germanium-Zinn-System

Nr.	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			a / pm	b / pm	c / pm	
7	Cu <sub>0,82</sub> Ge <sub>0,08</sub> Sn <sub>0,10</sub>	F 4 3 m	1807,0	1807,0	1807,0	Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>
8	Cu <sub>0,83</sub> Ge <sub>0,05</sub> Sn <sub>0,12</sub>	F 4 3 m	1789,8	1789,8	1789,8	Cu <sub>41</sub> Sn <sub>11</sub>
9	Cu <sub>0,81</sub> Ge <sub>0,05</sub> Ge <sub>0,14</sub> Cu <sub>0,78</sub> Ge <sub>0,09</sub> Sn <sub>0,13</sub>	C m c m	3875,6	513,6	473,3	Cu <sub>3</sub> Sn (ε)
10	Cu <sub>0,78</sub> Ge <sub>0,14</sub> Sn <sub>0,09</sub> Cu <sub>0,80</sub> Ge <sub>0,16</sub> Sn <sub>0,04</sub>	P m m n	534,0	421,0	457,0	Cu <sub>3</sub> Ge (ε)

Abb. 11.4:  $\text{Cu}_{0,76}\text{Ge}_{0,10}\text{Sn}_{0,14}$ Abb. 11.5:  $\text{Cu}_{0,77}\text{Ge}_{0,14}\text{Sn}_{0,09}$ 

Durch diese Versuchsreihen wurde nachgewiesen, daß die grundlegende, wichtigste Einflußgröße des Chemischen Transports binärer intermetallischer Phasen auch für den Bereich der ternär zusammengesetzten Verbindungen seine Bedeutung nicht verliert. Die Veränderungen in den Zusammensetzungen der Quellenbodenkörper spiegeln sich bei jedem Ansatz in den Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper wider. Stets reichert sich Zinn gegenüber Germanium durch die Transportreaktionen im Senkenbodenkörper an und bei Ansätzen der niedrigsten Kupferkonzentrationen ist eine Erhöhung des Kupferanteils im Produkt festzustellen. Im Kupfer-Zinn-System konnte ein Chemischer Transport unter geringfügiger Anreicherung des Kupfers im Produkt beobachtet werden. Kupfer-Germanium-Phasen wurden ebenfalls meist unter leichter Anreicherung Kupfers transportiert.

Die Tendenzen im Chemischen Transport der ternären intermetallischen Phasen entsprechen also denen, die für die binären Systeme festgestellt werden konnten. Die Bandbreite an Zusammensetzungen, die mit Hilfe von EDX- Analysen pro Ansatz ermittelt werden konnten, ist schmal. Die Phasen waren ohne Verunreinigungen transportierbar. Dementsprechend konnte der Zusammenhang zwischen Quellenbodenkörperzusammensetzung und Senkenbodenkörperzusammensetzung hier sehr gut gezeigt werden. Begünstigt wurde dies möglicherweise durch die Konzentration der ternären Verbindungen auf extreme Randzonen des Phasendiagramms. Nicht nur die Beschränkung der Phasen auf kupferreiche Zusammensetzungen ist hier anzumerken, sondern auch die nur geringfügige Einlagerung des jeweils dritten Elements, wie sie im isothermen Schnitt durch das Phasendiagramm (Abbildung 11.3) sichtbar ist. Die Variationsmöglichkeit für die Einflußgröße Quellenbodenkörperzusammensetzung ist demnach gering. Allerdings muß eingeräumt werden, daß das angegebene Phasendiagramm für die Temperatur 20 °C ermittelt wurde und die Existenzbereiche der quasibinären Phasen bei den Versuchstemperaturen ausgehnter sein können.

Beispiele ternärer Phasen, abgeleitet von  $\text{Cu}_5\text{Ge}$ , fehlten, da die Anreicherung des Zinns durch den Transport in den vorliegenden Ansätzen dies verhinderte. Aufgrund ihrer zu niedrigen Schmelzpunkte fehlten auch einige von Phasen des Kupfer-Zinn-Systems abgeleitete Verbindungen.

Die Bearbeitung des Kupfer-Germanium-Zinn-Systems ist ein Beleg für die Möglichkeit, durch die Variation der Einflußgröße Quellenbodenkörperzusammensetzung den Chemischen Transport einzelner ternärer intermetallischer Phasen zu erreichen. Der prinzipielle Syntheseweg für alle Verbindungen wurde gezeigt: Eine stärkere Variation der kupferreichen Ansätze mit einem Germaniumanteil, der generell etwas höher als der des Zinns liegt, macht diese zugänglich.

Ternäre intermetallische Systeme, die nicht nur höher schmelzend sind, sondern auch eine größere Bandbreite intermetallischer Phasen beinhalten, sollten für eine umfassende Untersuchung geeigneter sein, da hier mit weit auseinander liegenden Bodenkörperzusammensetzungen gearbeitet werden mußte, um alle Verbindungen eines Systems durch Chemischen Transport zu erhalten. Die Einflüsse durch große Unterschiede in den thermodynamischen Bedingungen bei sehr unterschiedlichen Bodenkörperzusammensetzungen ließen sich hier besser untersuchen. Auch eine Darstellung unbekannter Verbindungen schien in anderen intermetallischen Systemen erfolgversprechender.

---

### 11.3 Literatur zum Kapitel 11

- [1] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover, (1996)
- [2] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7 (1), (1986)
- [3] N. Saunders, A. P. Miodownik, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11 (3), (1990)
- [4] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, 18, Oslo, (1927)
- [5] K. Burkhardt, K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 50, 442 , (1959)
- [6] K. Schubert, G. Brandauer, *Z. Metallkunde*, 43, 262 , (1952)
- [7] H. W. King, T. B. Massalski, L. L. Isaacs, *Acta Metall.*, 11, 1355, (1963)
- [8] K. Schubert, *Z. Krist.*, 64, 725 – 731, (1971)
- [9] L. Arnsberg, A. Jonsson, S. Westman, *Acta Chem. Scand.*, A30,187 (1976)
- [10] M. C. Neuberger, *Z. Krist.*, 93, 1, (1936)
- [11] W. Burkhardt, K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 50, 442, (1959)
- [12] C. Cheng, Chien-Hsuan, Chang, Wen-Ying, Liu Ch`i-Hung, Liu Ching-Ch`i, *Chinese Physics*, Peking; 22 (4), 335, (1966)



## 12 Das Cobalt-Chrom-Germanium-System

### 12.1 Die Phasendiagramme

Für dieses ternäre System konnten bisher weder Phasendiagramme noch einzelne Strukturen ternärer intermetallischer Phasen ermittelt werden. Die Bearbeitung mußte daher entweder auf den binären Phasendiagrammen basieren oder einer pauschalen Bearbeitung mit in 10 Gew%- Schritten variierten Ansätzen folgen.

Das Cobalt-Germanium-System wurde von GERIGHAUSEN im Rahmen ihrer Dissertation bearbeitet und einzelne binäre Phasen wurden chemisch transportiert [1]. Die Abscheidung gelang mit dem Transportmittel Iod in verschiedenen endothermen Temperaturgradienten. Feste Lösungen von Germanium in Cobalt sowie  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{CoGe}$  sind demnach neben kristallinem Material höherer Germaniumkonzentration transportierbar.

Das Phasendiagramm in Abbildung 12.1 zeigt einige intermetallische Phasen, bevorzugt hoher Cobaltkonzentrationen, deren Schmelzpunkte zwischen ca. 800 und 1200 °C liegen:

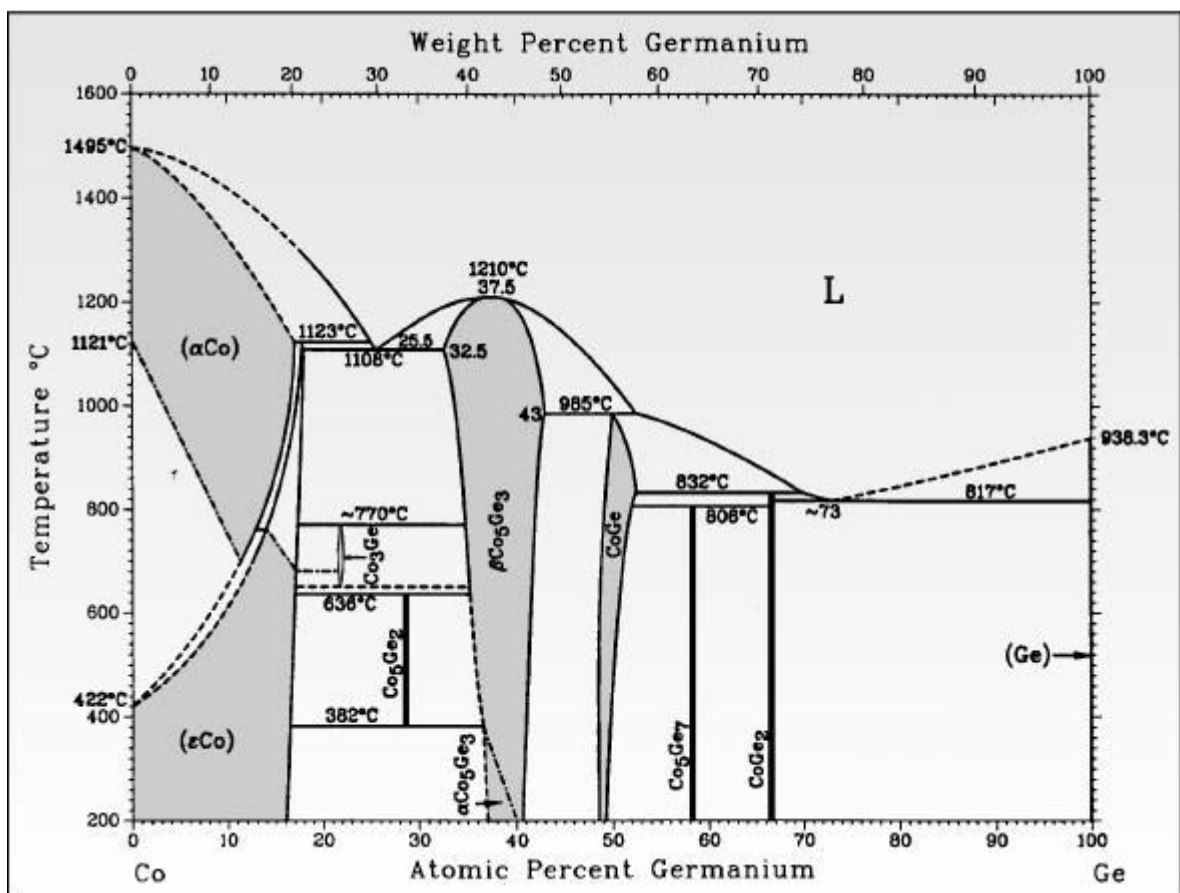


Abb. 12.1: Das Cobalt-Germanium- Phasendiagramm [2, 3, 4]

Das Chrom-Germanium-System bearbeitete NEDDERMANN im Rahmen seiner Dissertation [5]. Nach seinen Angaben sind alle Phasen dieses Systems mit Iod exotherm transportierbar, bei einem Temperaturgradienten von  $780 \rightarrow 880 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das Phasendiagramm zeigt ein breit gefächertes Spektrum intermetallischer Phasen, die bei hohen Chromkonzentrationen relativ hochschmelzend sind. Abbildung 12.2 zeigt das bekannte Phasendiagramm:

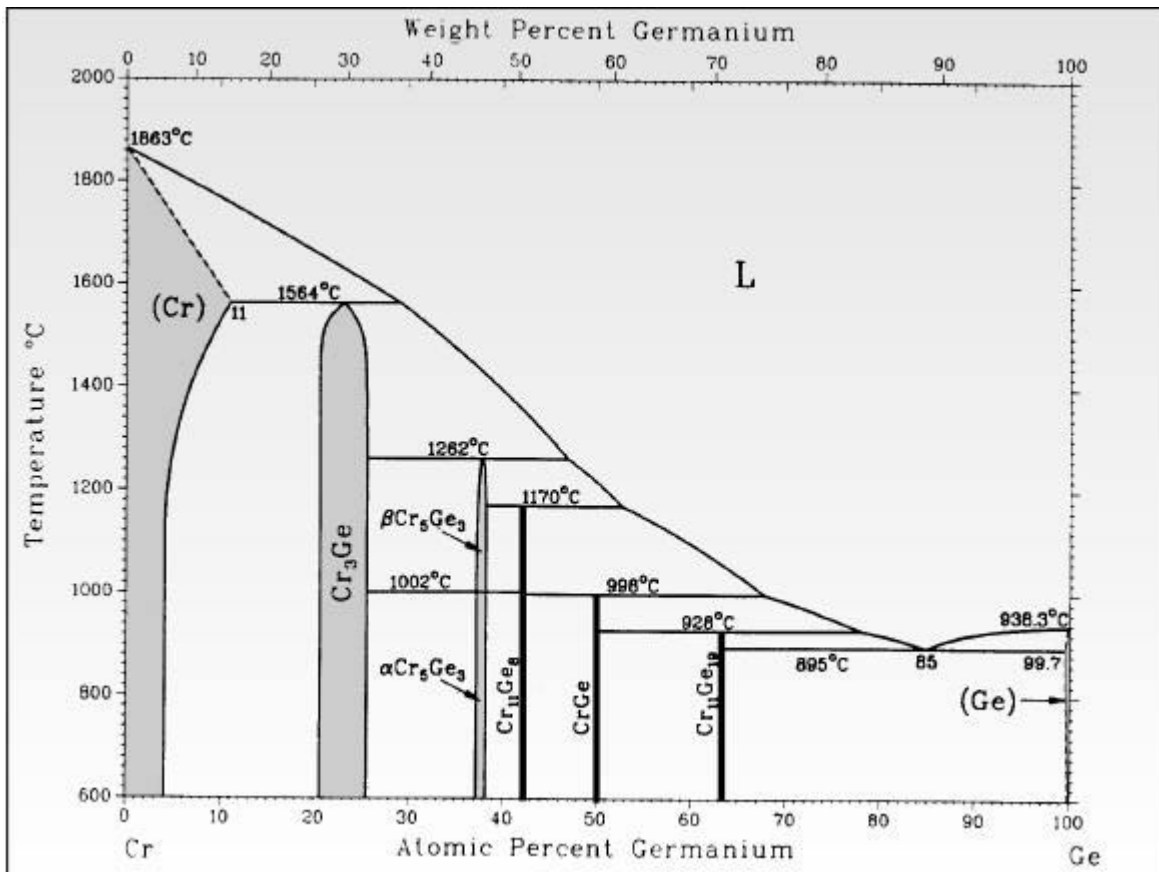


Abb. 12.2: Das Chrom-Germanium-Phasendiagramm [6]

Das Cobalt-Chrom-System ist mit seiner fast vollständigen Mischbarkeit der Elemente in cobalt- oder chromreichen Mischkristallen einfach aufgebaut. Der Bereich chrom- und cobaltreicher Mischkristalle erstreckt sich vor allem bei hohen Temperaturen über die Breite des Phasendiagramms. Unterhalb ca.  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  vergrößern sich die Mischungslücken und die  $\sigma$ -Phase tritt auf.

Zu diesem binären System sind bisher keine Chemischen Transportreaktionen durchgeführt worden, doch die Möglichkeit, alle beteiligten Elemente in Kombination mit dem Transportmittel Iod zu transportieren, macht eben dies für das Cobalt-Chrom-System wahrscheinlich.

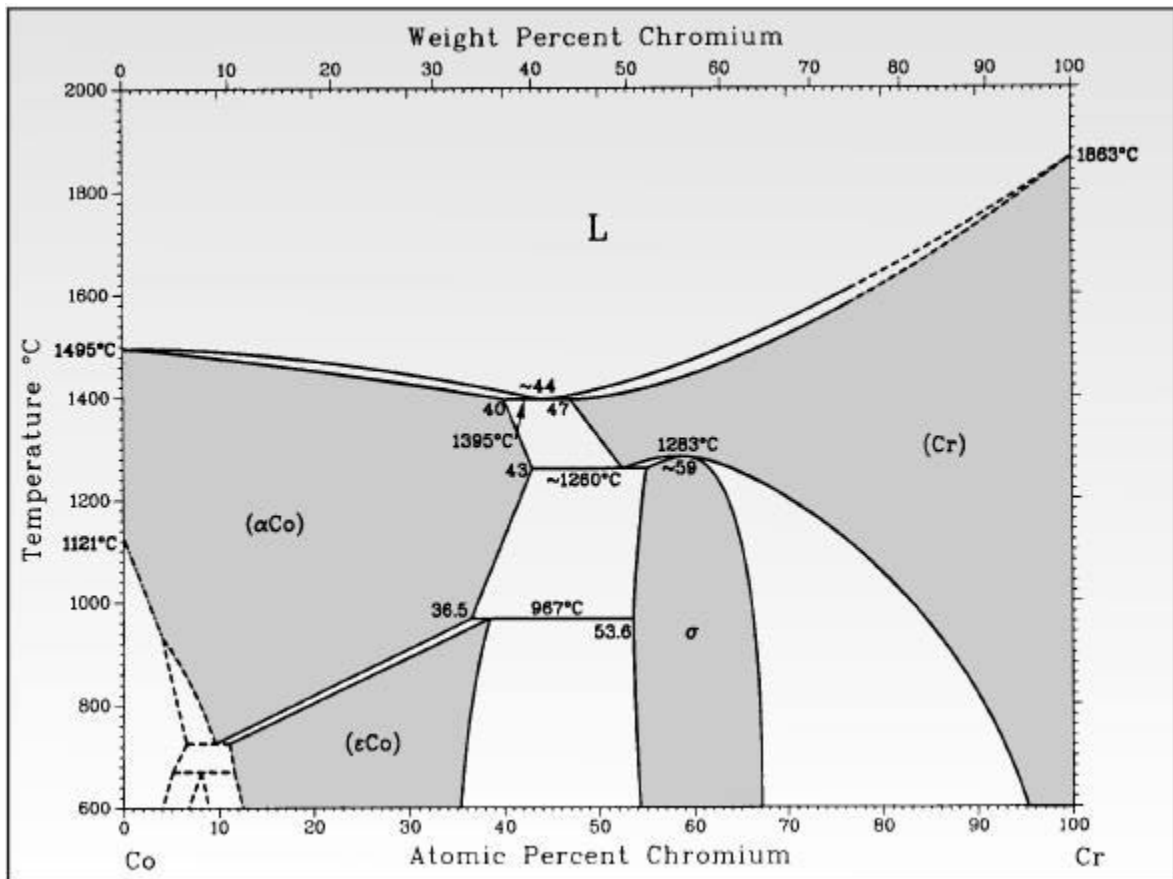


Abb. 12.3: Das Chrom-Cobalt-Phasendiagramm [7]

Um für die Bearbeitung des ternären intermetallischen Systems experimentelle Ergebnisse aller drei binärer Systeme heranziehen zu können, sollte zunächst untersucht werden, unter welchen Bedingungen Chrom und Cobalt gemeinsam transportiert werden können.

### 12.1.1 Experimentelle Ergebnisse zum Chrom-Cobalt-System

Die Möglichkeit eines gemeinsamen Chemischen Transports der Elemente Chrom und Cobalt wurde durch eine erste Versuchsreihe überprüft. In einem exothermen Temperaturgradienten von 800 → 950 °C, unter einem Ioddruck von 1,5 bar, wurden 4 Versuche durchgeführt, die in Tabelle 12.1 aufgelistet sind.

Tab. 12.1: Versuche zum Cobalt-Chrom-System, Transportmittel: Iod (1,5 bar);

Einwaage 31 mg; Temperaturgradient 800 → 950 °C

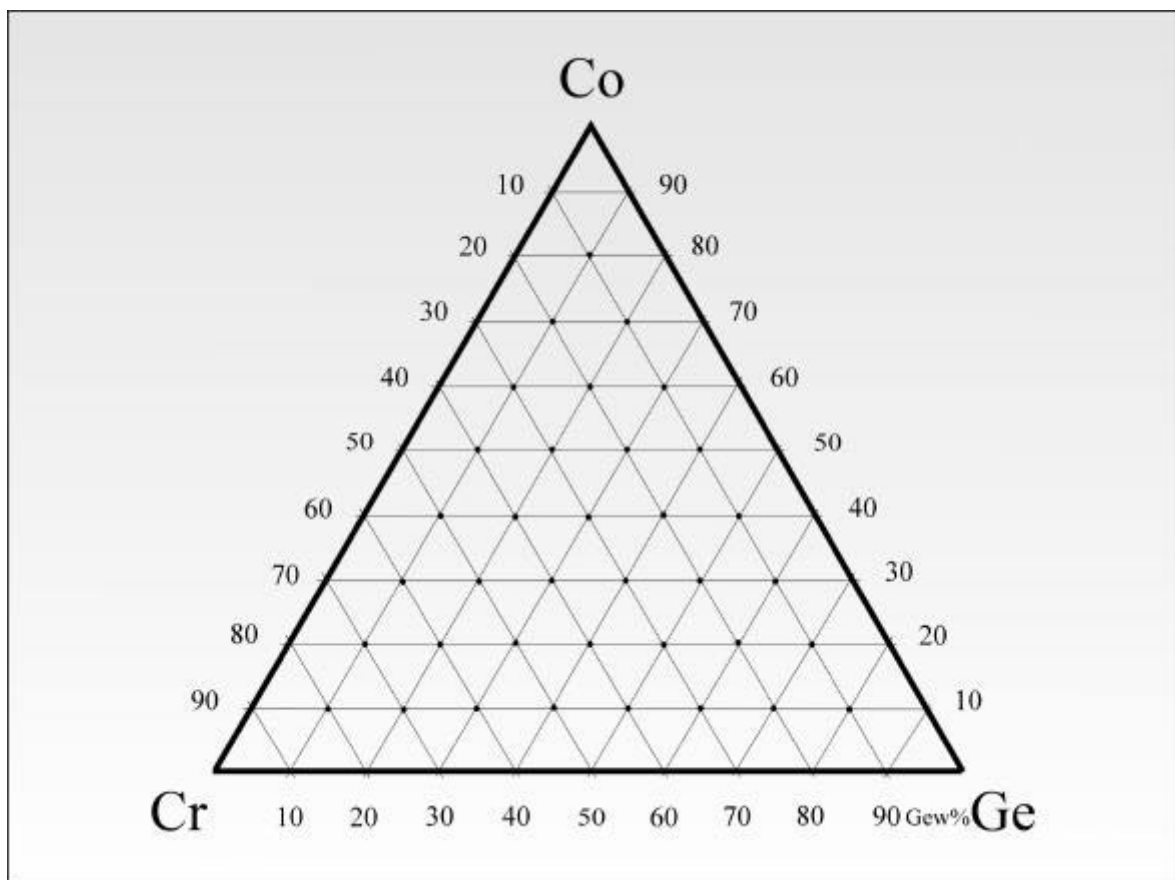
Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
Co <sub>0,70</sub> Cr <sub>0,30</sub>	Co(Cr)	Co <sub>0,69</sub> Cr <sub>0,31</sub>	0,14
Co <sub>0,52</sub> Cr <sub>0,48</sub>	Co(Cr), σ- CoCr	Co <sub>0,32</sub> Cr <sub>0,68</sub> Co <sub>0,14</sub> Cr <sub>0,86</sub>	0,15
Co <sub>0,41</sub> Cr <sub>0,59</sub>	σ- CoCr	Co <sub>0,05</sub> Cr <sub>0,95</sub>	0,11
Co <sub>0,20</sub> Cr <sub>0,80</sub>	Cr(Co)	Cr	0,16

In diesen vier Versuchen sind cobaltreiche Mischkristalle des α-Cobalt, die σ- CoCr- Phase und chromreiche Mischkristalle exotherm chemisch transportiert worden, was anhand von Pulverdiffraktogrammen bestätigt werden konnte.

### 12.1.2 Überlegungen zum Transport ternärer intermetallischer Phasen

Aus der Bearbeitung der binären intermetallischen Systeme ging hervor, daß je nach Position im ternären Phasendiagramm ein exothermer oder endothermer Chemischer Transport durchführbar sein sollte. Im Bereich der Systeme Chrom-Germanium und Cobalt-Chrom war ein exothermer Chemischer Transport wahrscheinlich, für den Bereich des Systems Cobalt-Germanium war zumindest für hohe Cobaltkonzentrationen ein endothermer Chemischer Transport zu erwarten.

Dennoch sollte, angelehnt an den exothermen Transport der Chrom-Germanium-Phasen, ein exothermer Temperaturgradient Verwendung finden. Aufgrund der relativ hohen Schmelzpunkte in den binären Systemen wurde bei  $800 \rightarrow 950 \text{ }^\circ\text{C}$  gearbeitet. Dieser Temperaturbereich war etwas zu hoch, um alle quasibinären Phasen abzuscheiden, doch chrom- und cobaltreiche Mischkristalle sowie intermetallische Phasen, abgeleitet von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ ,  $\beta\text{-Cr}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ,  $\beta\text{-Co}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{CoGe}$  und der  $\sigma$ -Phase ( $\text{CoCr}$ ) konnten bei  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  in jedem Fall einkristallin abgeschieden werden. Zur Variation der Ansätze soll eine Grafik erläuternd abgebildet werden.



**Abb. 12.4:** Schema für die Berechnung der ausführlichen Versuchsreihen im Cobalt-Chrom-Germanium-System

Jeder markierte Schnittpunkt dreier Linien innerhalb des äußeren gleichseitigen Dreiecks stellt eine Ansatzzusammensetzung der Versuchsreihe in Gewichtsprozent dar. Ausgehend von diesem Schema wurde die Zahl der Versuche gemäß den Ergebnissen erster sondierender Versuche reduziert.

Vor der Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse sollen die binären intermetallischen Phasen, die theoretisch in den Produkten auftauchen können, in Tabelle 12.2 zusammengefaßt werden.

Tab. 12.2: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Cobalt-Chrom-Germanium-Systems auftreten können

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
$\alpha$ -Co	F m $\bar{3}$ m	Cu	355,9(2)	355,9(2)	355,9(2)	[8]
$\varepsilon$ -Co	P 6 <sub>3</sub> / m m c	Mg	251,9(2)	251,9(2)	409,1(2)	[8]
$\sigma$ -CoCr	P 4 <sub>2</sub> / m n m	CrFe	884,1	884,1	460,1	[9]
Co <sub>5</sub> Ge <sub>7</sub>	I 4 m m	Co <sub>5</sub> Ge <sub>7</sub>	764,0	764,0	581,0	[10]
Co <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	InNi <sub>2</sub>	390,4	390,4	501,3	[11]
Co <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	InNi <sub>2</sub>	406,1	406,1	590,0	[12]
CoGe	C 2/ m	CoGe	1164,8	380,7	494,5	[13]
CoGe	P 2 <sub>1</sub> 3	FeSi	463,1	463,1	463,1	[14]
CoGe <sub>2</sub>	A b a 2	PdSn <sub>2</sub>	567,0	567,0	1079,6	[15]
Cr	I m $\bar{3}$ m	W	287,9	287,9	287,9	[16]
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	P 4 $\bar{n}$ 2	Mn <sub>11</sub> Si <sub>19</sub>	580,0	580,0	5234,0	[17]
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	P n m a	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	1317,1	493,9	1577,5	[18]

Tab. 12.2: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Cobalt-Chrom-Germanium-Systems auftreten können

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
$\alpha\text{-Cr}_5\text{Ge}_3$	I 4/ m c m	$\text{Si}_3\text{W}_5$	942,7	942,7	478,6	[19]
$\text{Cr}_3\text{Ge}$	P m $\bar{3}$ n	$\text{Cr}_3\text{Si}$	462,52	462,52	462,52	[20]
CrGe	P 2 <sub>1</sub> 3	FeSi	479,6	479,6	479,6	[21]
Ge	F m $\bar{3}$ m	C (Diamant)	565,9	565,9	565,9	[22]

## 12.2 Experimentelle Ergebnisse

Die Tabelle 12.3 enthält die Ergebnisse der ersten sondierenden Versuchsreihe im Temperaturgradienten 800 → 950 °C, in der eventuell auftretende Anreicherungen einzelner Elemente durch den Chemischen Transport zur Berücksichtigung in einer ausführlichen Versuchsreihe festgestellt werden sollten.

Tab. 12.3: Versuche zum Cobalt-Chrom-Germanium-System, Transportmittel Iod (1,5 bar); Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	Co <sub>0,53</sub> Cr <sub>0,16</sub> Ge <sub>0,31</sub>	β- Co <sub>5</sub> (Ge(Cr)) <sub>3</sub>	Co <sub>0,52</sub> Cr <sub>0,28</sub> Ge <sub>0,19</sub> , Co <sub>0,09</sub> Cr <sub>0,63</sub> Ge <sub>0,28</sub>	0,08
2	Co <sub>0,42</sub> Cr <sub>0,16</sub> Ge <sub>0,42</sub>	Co(Ge(Cr))	Co <sub>0,10</sub> Cr <sub>0,46</sub> Ge <sub>0,43</sub>	0,05
3	Co <sub>0,13</sub> Cr <sub>0,67</sub> Ge <sub>0,20</sub>	Cr <sub>3</sub> (Ge(Co))	Co <sub>0,06</sub> Cr <sub>0,67</sub> Ge <sub>0,26</sub>	0,05
4	Co <sub>0,13</sub> Cr <sub>0,54</sub> Ge <sub>0,33</sub>	β- Cr <sub>5</sub> (Ge(Co)) <sub>3</sub>	Co <sub>0,00</sub> Cr <sub>0,72</sub> Ge <sub>0,26</sub>	0,12

Tendenziell reicherte sich Chrom auf Kosten des Cobalts im Senkenbodenkörper an. Abgesehen von einer Ausnahme (Ansatz 1) waren die Cobaltkonzentrationen sehr gering.

Die Germaniumkonzentration änderte sich hingegen nicht entscheidend.

Somit waren in den Produkten der Versuchsreihe Kristallzusammensetzungen zu beobachten, die auf die Verbindungen Cr<sub>3</sub>Ge und CrGe hindeuteten. In diesen Phasen war ein Teil der Chrom- bzw. Germaniumlagen durch Cobalt substituiert.

Für eine umfassende Versuchsreihe ergaben sich nach Auswertung der ersten Versuche folgende Konsequenzen:

- Mit Ansatzzusammensetzungen geringer Cobaltkonzentrationen lassen sich keine ternären intermetallischen Phasen transportieren.



- Ansätze hoher Germaniumkonzentrationen sind nicht zwingend notwendig, da Germanium sich nicht an- oder abreichert und Chrom- bzw. Cobaltphasen sehr hoher Germaniumkonzentrationen nicht transportiert werden konnten.

Daher wurden die Cobalt-Anteile der Ansätze auf mehr als 30 Gew% Cobalt und weniger als 60 Gew% Germanium (entspricht ca. 54 At% Ge) festgelegt.

Die daraus resultierende Versuchsreihe ist in Tabelle 12.4 zusammengefaßt.

Die Versuche fanden unter 1,5 bar Transportmitteldruck statt. Das Transportmittel war wiederum Iod. Der Temperaturgradient betrug 800 → 950 °C.

Tab. 12.4: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Chrom-Germanium-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	Co <sub>0,31</sub> Cr <sub>0,25</sub> Ge <sub>0,44</sub>	Cr <sub>0,46</sub> Ge <sub>0,54</sub>	0,14
2	Co <sub>0,33</sub> Cr <sub>0,13</sub> Ge <sub>0,54</sub>	Cr <sub>0,03</sub> Ge <sub>0,96</sub>	0,10
3	Co <sub>0,44</sub> Cr <sub>0,12</sub> Ge <sub>0,44</sub>	Co <sub>0,10</sub> Cr <sub>0,38</sub> Ge <sub>0,52</sub> Cr <sub>0,36</sub> Ge <sub>0,64</sub> Cr <sub>0,53</sub> Ge <sub>0,47</sub>	0,11
4	Co <sub>0,41</sub> Cr <sub>0,25</sub> Ge <sub>0,34</sub>	Co <sub>0,04</sub> Cr <sub>0,66</sub> Ge <sub>0,30</sub> Co <sub>0,35</sub> Cr <sub>0,25</sub> Ge <sub>0,39</sub>	0,09
5	Co <sub>0,40</sub> Cr <sub>0,35</sub> Ge <sub>0,25</sub>	Co <sub>0,43</sub> Cr <sub>0,17</sub> Ge <sub>0,40</sub> Co <sub>0,09</sub> Cr <sub>0,65</sub> Ge <sub>0,26</sub>	0,06
6	Co <sub>0,39</sub> Cr <sub>0,44</sub> Ge <sub>0,17</sub>	Co <sub>0,08</sub> Cr <sub>0,71</sub> Ge <sub>0,21</sub> Co <sub>0,10</sub> Cr <sub>0,67</sub> Ge <sub>0,23</sub>	0,12

Tab. 12.4: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Chrom-Germanium-System;  
Transportmittel: Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
7	Co <sub>0,38</sub> Cr <sub>0,54</sub> Ge <sub>0,08</sub>	Co <sub>0,13</sub> Cr <sub>0,87</sub>	0,05
8	Co <sub>0,53</sub> Cr <sub>0,13</sub> Ge <sub>0,34</sub>	Co <sub>0,43</sub> Cr <sub>0,18</sub> Ge <sub>0,39</sub>	0,12
9	Co <sub>0,51</sub> Cr <sub>0,24</sub> Ge <sub>0,25</sub>	Co <sub>0,46</sub> Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,34</sub> Co <sub>0,32</sub> Cr <sub>0,38</sub> Ge <sub>0,30</sub>	0,14
10	Co <sub>0,43</sub> Cr <sub>0,35</sub> Ge <sub>0,16</sub>	Co <sub>0,10</sub> Cr <sub>0,63</sub> Ge <sub>0,27</sub>	0,10
11	Co <sub>0,48</sub> Cr <sub>0,45</sub> Ge <sub>0,07</sub>	Co <sub>0,28</sub> Cr <sub>0,63</sub> Ge <sub>0,09</sub> Co <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,07</sub> Ge <sub>0,57</sub>	0,10
12	Co <sub>0,63</sub> Cr <sub>0,12</sub> Ge <sub>0,25</sub>	Co <sub>0,53</sub> Cr <sub>0,12</sub> Ge <sub>0,34</sub> Co <sub>0,69</sub> Cr <sub>0,13</sub> Ge <sub>0,18</sub>	0,13
13	Co <sub>0,61</sub> Cr <sub>0,23</sub> Ge <sub>0,16</sub>	Co <sub>0,58</sub> Cr <sub>0,24</sub> Ge <sub>0,17</sub> Co <sub>0,59</sub> Cr <sub>0,24</sub> Ge <sub>0,17</sub>	0,10
14	Co <sub>0,58</sub> Cr <sub>0,34</sub> Ge <sub>0,08</sub>	Co <sub>0,37</sub> Cr <sub>0,56</sub> Ge <sub>0,07</sub> Co <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,50</sub> Ge <sub>0,14</sub>	0,14

Tab. 12.4: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Chrom-Germanium-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
15	$\text{Co}_{0,72}\text{Cr}_{0,12}\text{Ge}_{0,16}$	$\text{Co}_{0,74}\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,16}$ $\text{Co}_{0,65}\text{Cr}_{0,11}\text{Ge}_{0,24}$	0,15
16	$\text{Co}_{0,68}\text{Cr}_{0,24}\text{Ge}_{0,08}$	$\text{Co}_{0,61}\text{Cr}_{0,29}\text{Ge}_{0,10}$ $\text{Co}_{0,65}\text{Cr}_{0,28}\text{Ge}_{0,06}$	0,09
17	$\text{Co}_{0,80}\text{Cr}_{0,12}\text{Ge}_{0,08}$	$\text{Co}_{0,82}\text{Cr}_{0,15}$	0,06

Eine Strukturbestimmung mit Hilfe von Pulverdiffraktogrammen sollte Klarheit darüber verschaffen, welche Kristallstrukturen binärer Verbindungen gegebenenfalls den ternären Zusammensetzungen zuzuordnen waren. In Einzelfällen wurden Einkristallstrukturanalysen angefertigt, so daß die Gitterparameter verschiedener quasibinärer intermetallischer Phasen bekannt sind. Der Mangel an Meßzeit und der große Umfang an unterschiedlichem transportierten Material ließen jedoch nicht in jedem Fall eine solche Untersuchung zu.

Die Indizierung der Pulverdiffraktogramme wurde durch die Mehrzahl der Produkte und den Einbau eines dritten Elements in die binären Strukturen erschwert. Die Anzahl der Reflexe in diesen Diffraktogrammen entsprach mehreren verschiedenen Verbindungen in den untersuchten Senkenbodenkörpern. Der Einbau eines dritten Elements in die Kristallstruktur einer binären Verbindung sorgte zudem für eine leichte Veränderung der Gitterkonstanten und damit für eine Verschiebung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm. Aus diesem Grund konnten nicht allen Kristallzusammensetzungen Strukturen binärer Phasen zugeordnet werden.

Tab. 12.5: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Strukturen im Cobalt-Chrom-Germanium-System

Nr.	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
1	$\text{Cr}_{0,46}\text{Ge}_{0,54}$	$P 2_1 3$	480,5	480,5	480,5	CrGe
2	$\text{Cr}_{0,03}\text{Ge}_{0,96}$	$F m \bar{3} m$	566,3	566,3	566,3	Ge
3	$\text{Co}_{0,10}\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,52}$	$P n m a$	1300,8(9)	493,8(3)	1573,9(12)	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$
	$\text{Cr}_{0,36}\text{Ge}_{0,64}$	$P 4 \bar{n} 2$	579,9(6)	579,9(6)	5223(8)	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$
	$\text{Cr}_{0,53}\text{Ge}_{0,47}$					
4	$\text{Co}_{0,04}\text{Cr}_{0,66}\text{Ge}_{0,30}$	$P m \bar{3} n$	462,98	462,98	462,98	$\text{Cr}_3\text{Ge}$
	$\text{Co}_{0,35}\text{Cr}_{0,25}\text{Ge}_{0,39}$	$A b a 2$	567,1(6)	575,8(5)	1074,2(7)	$\text{CoGe}_2$
5	$\text{Co}_{0,43}\text{Cr}_{0,17}\text{Ge}_{0,40}$	$P 2_1 3$	462,29(14)	462,29(14)	462,29(14)	CoGe
	$\text{Co}_{0,09}\text{Cr}_{0,65}\text{Ge}_{0,26}$					$(\text{Cr}_3\text{Ge})^{1)}$
6	$\text{Co}_{0,08}\text{Cr}_{0,71}\text{Ge}_{0,21}$	$P m \bar{3} n$	461,86(3)	461,86(3)	461,86(3)	$\text{Cr}_3\text{Ge}$
	$\text{Co}_{0,10}\text{Cr}_{0,67}\text{Ge}_{0,23}$					
7	$\text{Co}_{0,13}\text{Cr}_{0,87}$	$I m \bar{3} m$	288,76(4)	288,76(4)	288,76(4)	Cr
8	$\text{Co}_{0,43}\text{Cr}_{0,18}\text{Ge}_{0,39}$	$[ I 4 m m$	764,8(9)	764,8(9)	579,1(9)	$\text{Co}_5\text{Ge}_7 ] ?$
9	$\text{Co}_{0,46}\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,34}$	$P 6_3 / m m c$	409,2(1)	409,2(1)	514,5(2)	$\text{Co}_5\text{Ge}_3^{2)}$
	$\text{Co}_{0,32}\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,30}$	$P 2_1 3$	462,1(3)	462,1(3)	462,1(3)	CoGe

Tab. 12.5: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristalldaten und zugehörige binäre Strukturen im Cobalt-Chrom-Germanium-System

Nr.	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
10	Co <sub>0,10</sub> Cr <sub>0,63</sub> Ge <sub>0,27</sub>	P m $\bar{3}$ n	462,09(8)	462,09(8)	462,09(8)	Cr <sub>3</sub> Ge
	Co <sub>0,38</sub> Cr <sub>0,35</sub> Ge <sub>0,27</sub> <sup>3)</sup>	P 4 <sub>2</sub> / m n m	883,8(3)	883,8(3)	461,00(9)	CoCr (σ)
11	Co <sub>0,28</sub> Cr <sub>0,63</sub> Ge <sub>0,09</sub>	P 4 <sub>2</sub> / m n m	884,6(7)	884,6(7)	459,9(8)	CoCr (σ)
	Co <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,07</sub> Ge <sub>0,57</sub>					
12	Co <sub>0,53</sub> Cr <sub>0,12</sub> Ge <sub>0,34</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	402,0(1)	402,0(1)	510,0(1)	Co <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>
	Co <sub>0,69</sub> Cr <sub>0,13</sub> Ge <sub>0,18</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	254,0(1)	254,0(1)	411,0(1)	β- Co
13	Co <sub>0,58</sub> Cr <sub>0,24</sub> Ge <sub>0,17</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	254,0(1)	254,0(1)	417,0(1)	β- Co
	Co <sub>0,59</sub> Cr <sub>0,24</sub> Ge <sub>0,17</sub>					
14	Co <sub>0,37</sub> Cr <sub>0,56</sub> Ge <sub>0,07</sub>	P 4 <sub>2</sub> / m n m	876(3)	876(3)	454,8(15)	σ- CoCr
	Co <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,50</sub> Ge <sub>0,14</sub>					
15	Co <sub>0,74</sub> Cr <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,16</sub>	F m 3 m	358,0(1)	358,0(1)	358,0(1)	α- Co
	Co <sub>0,65</sub> Cr <sub>0,11</sub> Ge <sub>0,24</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	251,0(1)	251,0(1)	401,6(1)	β- Co
16	Co <sub>0,61</sub> Cr <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,10</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	251,9(2)	251,9(2)	409,1(2)	β- Co
	Co <sub>0,65</sub> Cr <sub>0,28</sub> Ge <sub>0,06</sub>					
17	Co <sub>0,82</sub> Cr <sub>0,15</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	251,7(2)	251,7(2)	408,4(2)	β- Co

<sup>1)</sup> keine Indizierung des Pulverdiffraktogramms möglich – Schätzung nach EDX-Analyse<sup>2)</sup> Einkristallstrukturanalyse, einzelne Kristalle, im Pulverdiffraktogramm nicht erkennbar<sup>3)</sup> Kristallzusammensetzung wurde nur vereinzelt gefunden

Die Auflistung zeigt, daß die grundlegenden Annahmen, die für eine Einschränkung der Versuchsanzahl berücksichtigt wurden, nur teilweise stimmten. Diejenige Annahme, daß Cobalt unterhalb eines Anteiles von 30 Gew% am Ansatz nicht mehr transportiert werden kann, bestätigte sich.

Bei bestimmten Ansatzzusammensetzungen höherer Cobaltkonzentration war jedoch auch kein oder nur geringfügiger Transport dieses Elements zu beobachten.

Es zeigte sich eine Abreicherung des Cobalts in fast allen Ansätzen. Teilweise waren gemischte Produkte vorhanden, die aus cobaltarmen Kristallen bestehen, sowie aus Kristallen, in denen die Cobaltkonzentrationen in etwa mit denen des Ansatzes übereinstimmen.

Abbildung 12.5 zeigt sämtliche Ansätze, sowie die in EDX- Analysen ermittelte Art der Produkte, um eventuell auftretende Muster im Transportverhalten dieses Systems zu verdeutlichen: Die Position der eingezeichneten Kreisflächen im gleichseitigen Dreieck entspricht den Ansatzzusammensetzungen. Die Farbe der Kreisflächen kennzeichnen die Art der erhaltenenen Produkte.

Abbildung 12.6 soll den Zusammenhang zwischen Quellenbodenkörperzusammensetzungen Senkenbodenkörperzusammensetzung verdeutlichen.

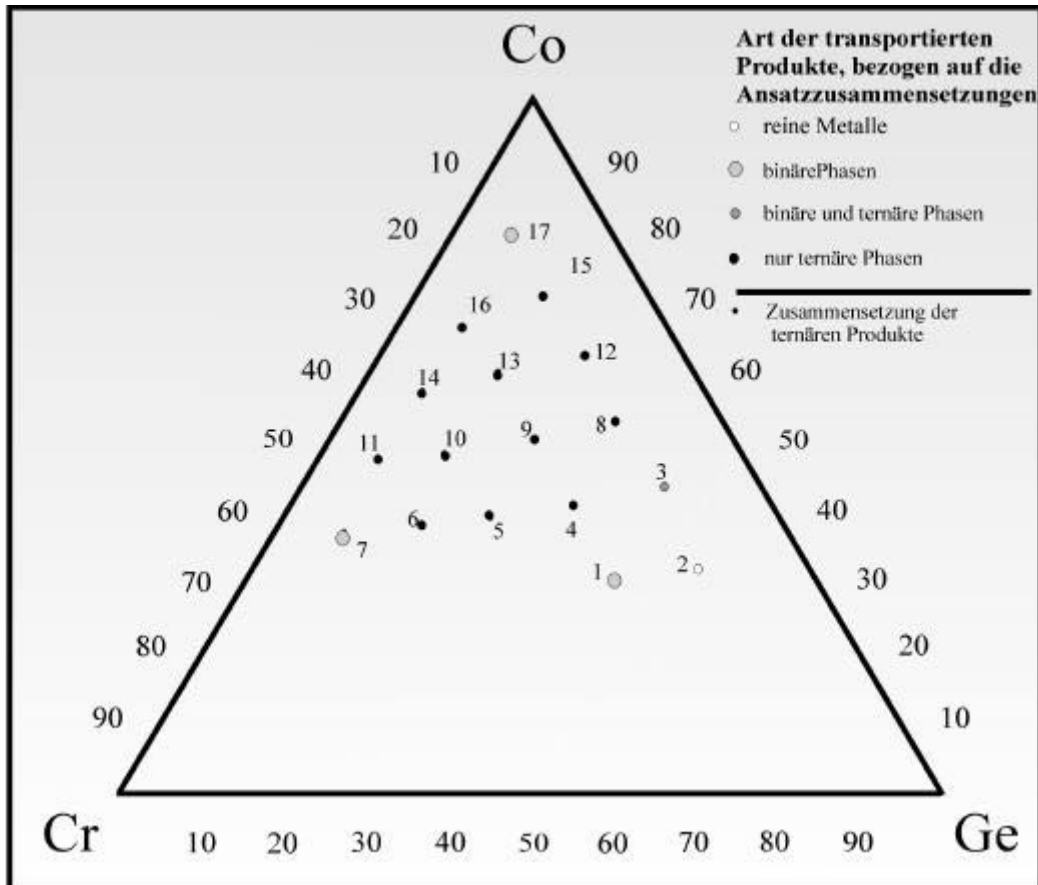


Abb. 12.5: Position der Ansätze im Cobalt-Chrom-Germanium-System und Art der transportierten Produkte - gemäß EDX-Analyse

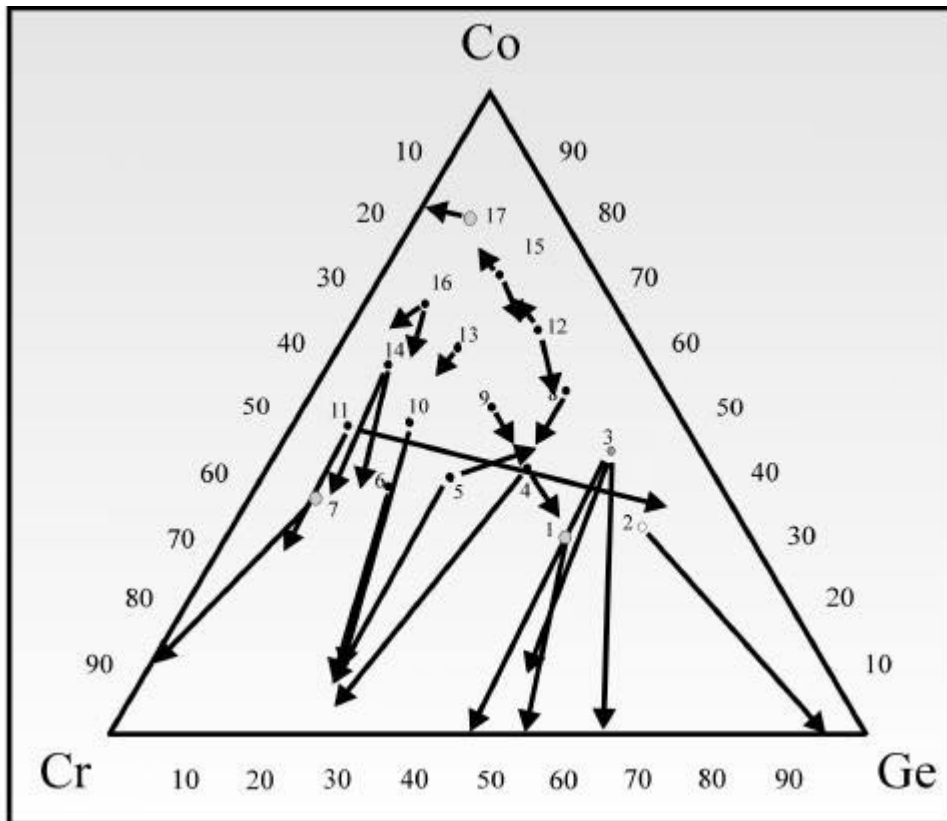


Abb. 12.6: Zusammenhang zwischen Quellenbodenkörperzusammensetzungen und Senkenbodenkörperzusammensetzungen (EDX-Analysen) aus den Chemischen Transportversuchen zum Cobalt-Chrom-Germanium-System

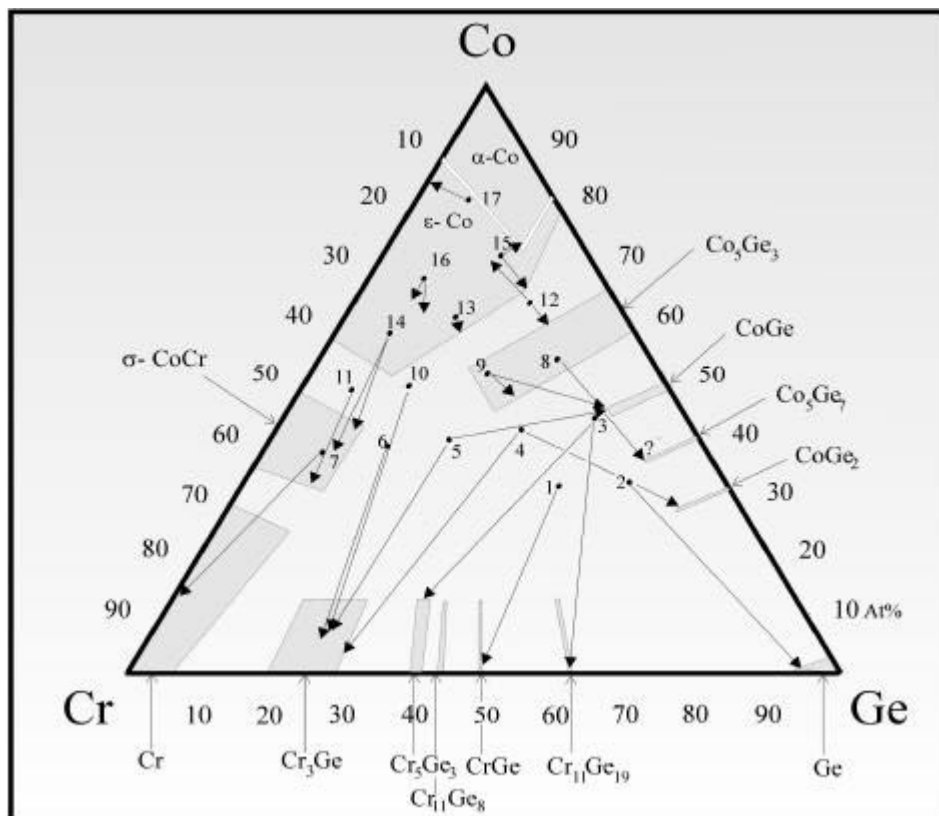


Abb. 12.7: Quellenbodenkörperzusammensetzungen und die durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Verbindungen in der Senke

Die Darstellung in Abbildung 12.7 gibt die verschiedenen Ansatzzusammensetzungen gemeinsam mit den ermittelten, von binären Phasen abgeleiteten, Verbindungen an, wie sie im Senkenbodenkörper gefunden und strukturell bestimmt werden konnten. Die Bestimmungen der Kristallstrukturen basierten auf röntgenographischen Untersuchungen anhand von Einkristallen oder Pulvern.

Die Ansätze 3, 8 und 9 wiesen eine Unvereinbarkeit zwischen EDX- und Röntgenstrukturanalyse auf. Die Zusammensetzungen der Produkte in 8 und 9 deuteten auf die  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ -Phase hin, wenn deren Existenzbereich weit in den ternärer Zusammensetzungen hineinragt. Für Ansatz 8 konnte nur die Elementarzelle der  $\text{Co}_5\text{Ge}_7$ -Phase gefunden werden, Ansatz 9 zeigte neben  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  auch  $\text{CoGe}$ . Zu den EDX- Analysen des Ansatzes 3 paßten die Phasen  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ,  $\text{CrGe}$ , und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  annähernd,  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  waren allerdings die einzigen durch Pulverdaten belegbaren Verbindungen.

Die Darstellung verschiedener ternärer intermetallischer Phasen war also dadurch möglich, daß die Zusammensetzungen der Quellenbodenkörper variiert wurden.

Die Zusammensetzungen der Produkte wichen oft nur geringfügig von denen der Edukte ab. Im Vergleich zum Chemischen Transport binärer intermetallischer Phasen war diese Abweichung allerdings deutlich größer, so daß zum Teil mehr als zwei Phasen in einem Senkenbodenkörper auftauchten. Von diesen Phasen konnten nur maximal zwei mit Hilfe einer Indizierung von Pulverdiffraktogrammen zuverlässig identifiziert werden (siehe Tabelle 12.4).

In den Ansätzen 5 und 11 zeigten sich weit auseinander liegende Produktzusammensetzungen. Hier war ein direkter Bezug zwischen Edukten und Produkten nicht zu erkennen.

Weitere experimentelle Ergebnisse sind für dieses intermetallische System zusammenzufassen:

- Cobalt ist bei niedrigen Konzentrationen einer starken Abreicherung unterworfen. Unter ca. 33 At% Anteil am Ansatz wird dieses Element nicht transportiert.
- Je höher die Cobaltanteile im Ansatz sind, desto näher liegen die Zusammensetzungen von Quellen- und Senkenbodenkörper beieinander.
- Verschiedene quasibinäre intermetallische Verbindungen sind analytisch belegt. Alle von den binären Verbindungen ableitbaren intermetallischen Phasen sind



demnach prinzipiell zugänglich, obwohl die Abscheidungstemperatur mit 950 °C sehr hoch gewählt wurde.

- Die ternär zusammengesetzten intermetallischen Phasen liegen in meist verwachsenen Einkristallen vor. Die Güte der Kristalle nimmt durch den Einbau der dritten Elemente grundsätzlich ab, die Kristalle sind kleiner und Einkristalle schwer zu isolieren.
- Es können nur ternäre Verbindungen mit quasibinären Strukturen dargestellt und durch eine Einkristallstrukturanalyse ausführlich untersucht werden.

Drei verschiedene ternäre Verbindungen wurden durch Einkristallstrukturanalysen ausführlich untersucht. Die Strukturen leiteten sich von je einer binären Verbindung der Zusammensetzungen Cobalt-Germanium, Cobalt-Chrom und Chrom-Germanium ab.

### 12.3 Röntgenographische Untersuchungen

Wie schon einleitend zu diesem intermetallischen System bemerkt wurde, konnten bislang keine Strukturen intermetallischer Verbindungen des Cobalt-Chrom-Germanium-Systems näher bestimmt werden. Zu verschiedenen anderen ternären intermetallischen Systemen existieren Kristallstrukturdaten von zumindest einigen quasibinären Phasen. Daher war eine nähere Untersuchung möglicher ternärer Verbindungen in diesem intermetallischen System von Interesse. Aus der Menge unterschiedlich zusammengesetzter kristalliner Substanzen wurden daher Einkristalle röntgenographisch untersucht.

Die Möglichkeit, ternäre Phasen zu finden, deren Kristallstruktur nicht von einer binären abgeleitet ist, erfüllte sich dabei nicht.

Vor allem der Struktur der binären Verbindung  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  konnten ternär zusammengesetzte Kristalle unterschiedlichster Konzentrationen der einzelnen Elemente zugeordnet werden. Optimale Kristallisationen zeigten sich bei Zusammensetzungen, wie sie zu den Kristallen in Abbildung 12.8 und 12.9 angegeben sind, doch auch Kristallen mit Zusammensetzungen wie  $\text{Co}_{0,45}\text{Cr}_{0,46}\text{Ge}_{0,09}$  oder  $\text{Co}_{0,32}\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,30}$  lag die Struktur der binären Verbindung  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  zugrunde, wie Zellbestimmungen an Einkristallen ergaben. Die von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  abgeleiteten Strukturen waren Kristallen von geringer Qualität zuzuordnen. Auch hier konnten verschiedene Kristallzusammensetzungen diesem binären Strukturtyp zugerechnet werden. Sehr schwierig wurde die Selektion von Einkristallen zur  $\sigma$ -CoCr-Struktur und Kristalle ausreichender Güte konnten nur im Bereich der Zusammensetzung isoliert werden, die zu Abbildung 12.11 angegeben ist.

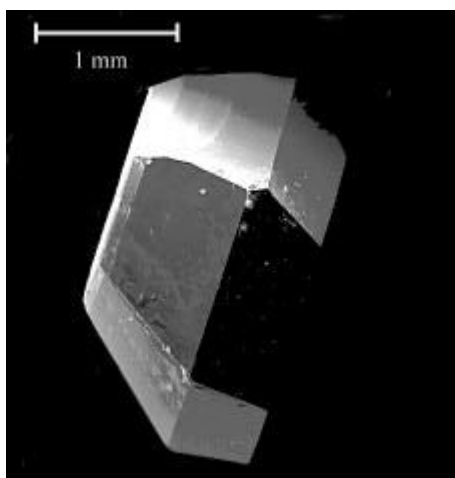


Abb. 12.8: Kristall der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,43}\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,23}$ ,  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ -Struktur

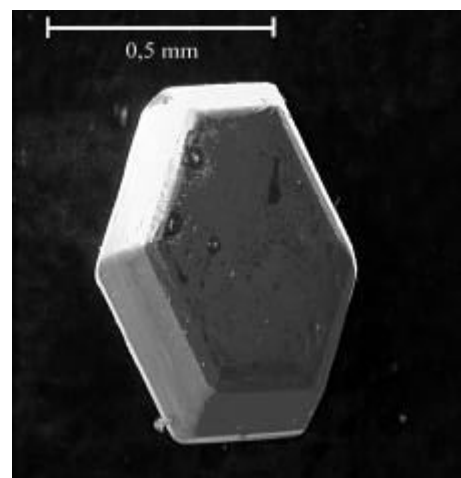


Abb. 12.9: Kristall der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,30}\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,32}$ ,  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ -Struktur

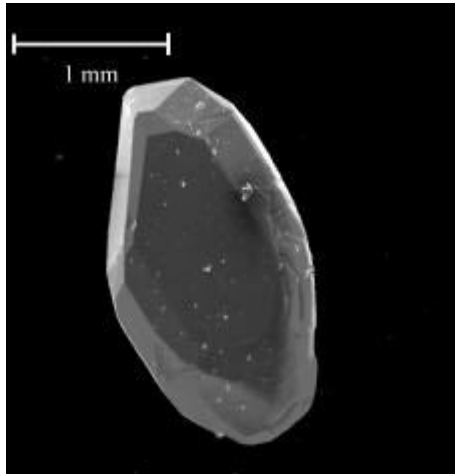


Abb. 12.10: Kristall der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,13}\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,27}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ -Struktur

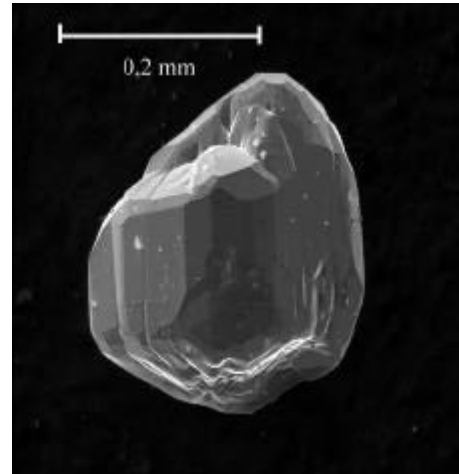


Abb. 12.11: Kristall der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,30}\text{Cr}_{0,58}\text{Ge}_{0,12}$ ,  $\sigma$ -CoCr-Struktur

Folgende drei ternäre intermetallische Phasen sind durch die Methode der Einkristallstrukturanalyse untersucht worden:

Tab. 12.6: Übersicht der in Einkristallstrukturanalysen bestimmten quasibinären Strukturen im Cobalt-Chrom-Germanium-System

Kristall- zusammenset- zung (EDX-Analyse)	Phase	Prototyp	Raumgruppe	Gitterkonstanten		
				$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$
$\text{Co}_{0,32}\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,30}$	CoCrGe	$\text{Ni}_2\text{In}$	$P 6_3/m m c$	409,2(1)	409,2(1)	514,5(2)
$\text{Co}_{0,14}\text{Cr}_{0,63}\text{Ge}_{0,23}$	$\text{Co}_3\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{17}$	$\text{Cr}_3\text{Si}$	$P m \bar{3} n$	462,3(1)	462,3(1)	462,3(3)
$\text{Co}_{0,36}\text{Cr}_{0,57}\text{Ge}_{0,07}$	$\text{Co}_7\text{Cr}_8$	CrFe	$P 4_2/m n m$	883,1(1)	883,1(1)	458,6(1)

Die Identifizierungen dieser Strukturen sollen im folgenden Kapitel 12. 3. 1 ausführlich diskutiert werden.

## 12. 3. 1 Einkristallstrukturanalyse von CoCrGe

Einem selektierten Einkristall der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,32}\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,30}$  (gemäß EDX-Analyse) aus Ansatz 9 der Versuchsreihe konnte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse die Formel CoCrGe zugeordnet werden. Sowohl CoCrGe als auch  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  kristallisieren im  $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ. Die Atomlagen des Nickels in  $\text{Ni}_2\text{In}$  bzw. des Cobalts in  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  sind zum Teil durch Chrom ersetzt. Dabei bleibt die Symmetrie der binären Struktur erhalten und die Unterschiede in den Gitterkonstanten sind zwischen  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  und CoCrGe gering.

Tab. 12.7: Vergleich der Kristallstrukturdaten von CoCrGe und  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ 

Phase	Prototyp	Raumgruppe	Gitterkonstanten		
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$
CoCrGe	$\text{Ni}_2\text{In}$	$P 6_3 / m m c$	409,2(1)	409,2(1)	514,5(2)
$\text{Co}_5\text{Ge}_3$	$\text{Ni}_2\text{In}$	$P 6_3 / m m c$	390,4	390,4	501,3

Aus dem Vergleich der Gitterkonstanten in Tabelle 12.7 ist der geringe Unterschied in den Größen der Elementarzellen ersichtlich. Die Gitterkonstanten für  $a$  und  $b$  unterscheiden sich um 18,8 pm, die Differenz fällt für  $c$  mit 12,8 pm noch etwas geringer aus. Der Einbau des dritten Elements verursacht demnach eine Gitteraufweitung in Richtung aller drei Basisvektoren.

Die Einkristallstrukturanalyse mit Hilfe von Einkristalldaten aus dem IPDS zeigt sehr gute Zuverlässigkeitsfaktoren, der Zahlenwert des Goodness of Fit (GooF) weicht allerdings mit 0,472 deutlich von den idealen Werten (GooF sollte bei ca. 1 liegen) ab. Die Kristallstruktur der Verbindung kann dennoch als eindeutig gelöst angesehen werden.

Eine Einschränkung muß allerdings bezüglich der genauen Formelzusammensetzung dieser intermetallischen Phase genannt werden: Die Formel CoCrGe resultiert aus der Annahme, daß jede der drei vermuteten Punktlagen mit nur jeweils einer Atomsorte besetzt ist. Eine Mischbesetzung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Durch die ähnlichen Atomformfaktoren der drei beteiligten Elemente waren die Besetzungsfaktoren aller drei Atomlagen jedoch nur ungenau bestimmbar, so daß die Summenformel dieser intermetallischen Phase deutlich von der angegebenen abweichen kann. Diese stimmt allerdings gut

mit dem Ergebnis der Elementaranalyse am EDX überein, so daß große Abweichungen in der Zusammensetzung dieser Verbindung nicht möglich sind.

Die Tabelle 12.8 gibt eine Zusammenfassung des Ergebnisses der Strukturanalyse.

Tab. 12.8: Kristallstrukturdaten von CoCrGe

CoCrGe	
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, $P 6_3/m m c$
Gitterkonstanten / pm	$a = b = 409,2(1); c = 514,5(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	$V = 74,61$
Molvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_m = 22,47$
Zellinhalt / Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^3$	$\rho = 8,169$
Molgewicht / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M = 183,52$
Kristallabmessungen / mm	$0,09 \cdot 0,13 \cdot 0,06$
Gerätetyp	Stoe, IPDS
Strahlungsart	Mo- $K_\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur / $^\circ\text{C}$	27
Meßbereich, $2\Theta / ^\circ$	$11,4 \leq 2\Theta \leq 55,3$
hkl	$-5 \leq h \leq 5, -5 \leq k \leq 5, -6 \leq l \leq 6$
Anzahl gemessener Reflexe	741
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	50
$R_{\text{int}}$	0,142
Absorptionskorrektur	empirisch
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0,0436(69)
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Volle Matrix an $F^2$ -Werten
Anzahl verfeinerter Parameter	8
$R_1; wR_2$ (alle Reflexe)	0,0274; 0,0341
$R_1 (F_0 \geq 4 \sigma)$	0,0141(29 Reflexe)
Goof	0,472
min. / max. / $\text{e} \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$	-0,52 / 0,47

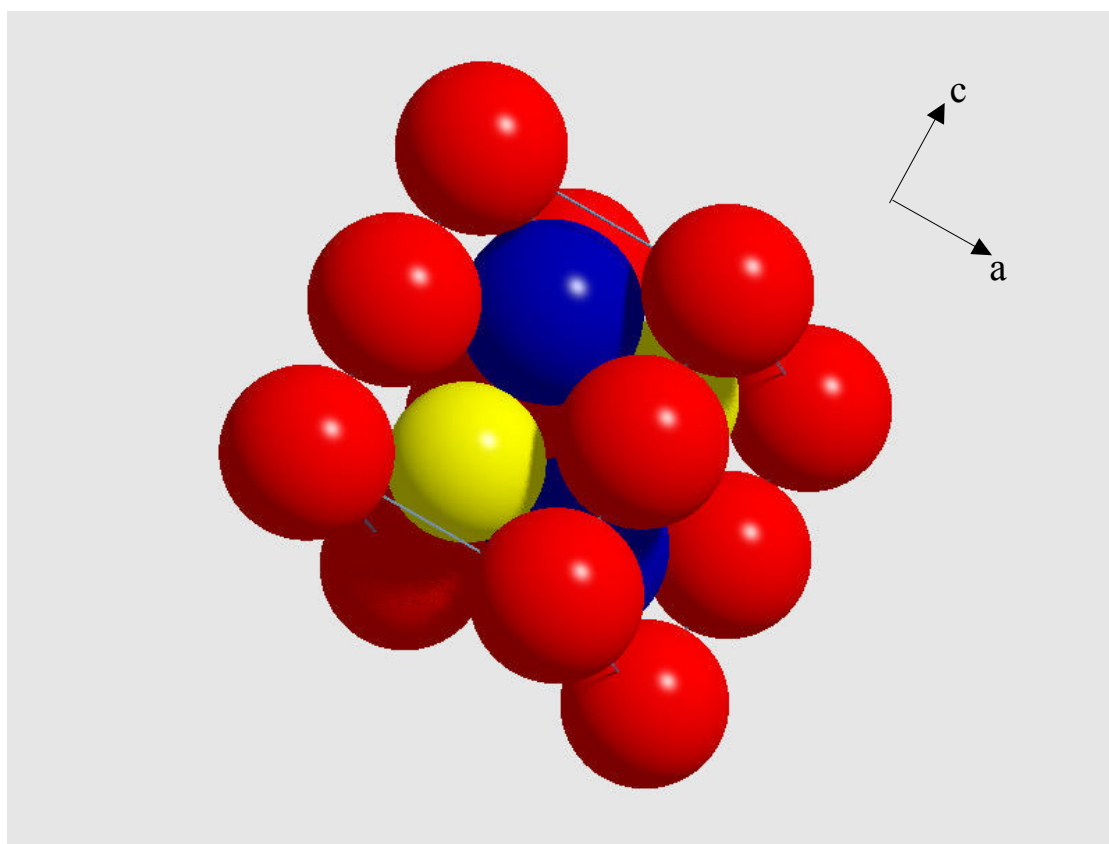
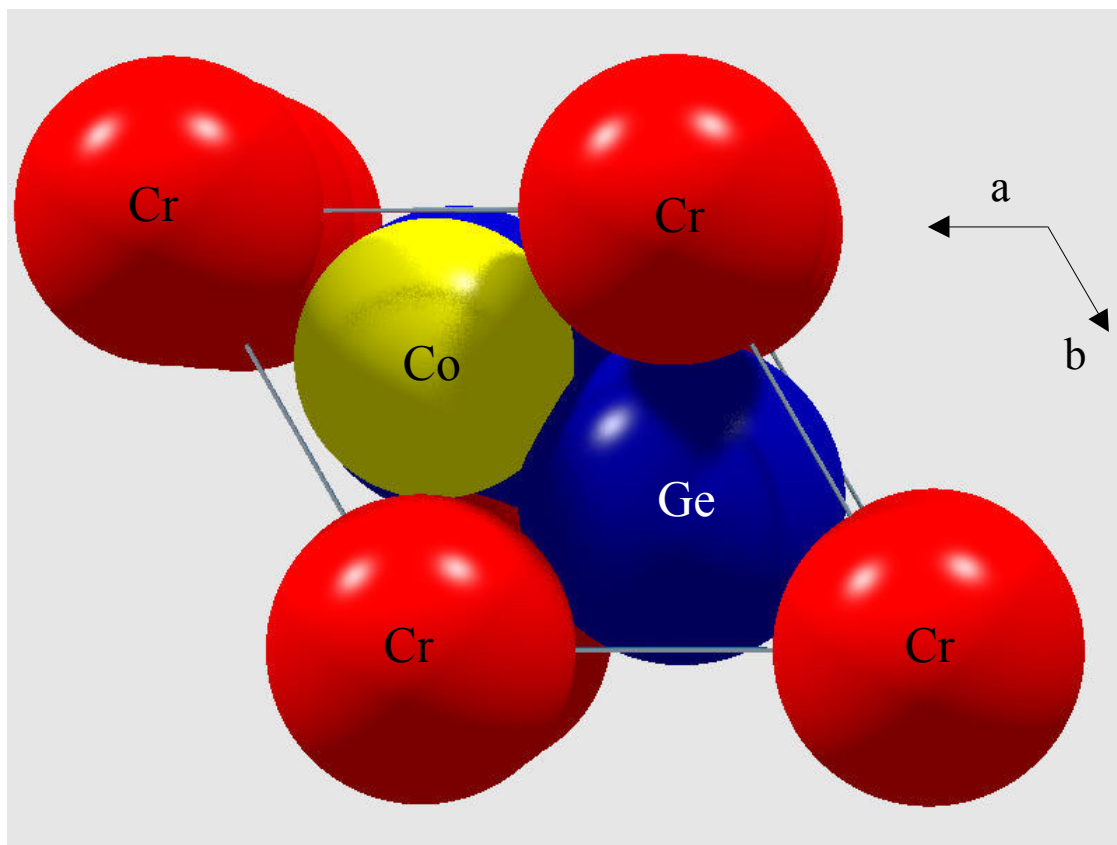


Abb. 12.12 und 12.13: Die Elementarzelle von CoCrGe

12. 3. 2 Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$ 

Einem Einkristall der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,14}\text{Cr}_{0,63}\text{Ge}_{0,23}$  (EDX-Analyse) aus Ansatz 9 konnte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse die Formel  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$  zugeordnet werden. Die Atomlagen des Germaniums sind in der ternären intermetallischen Phase zu einem geringen Teil durch Cobalt besetzt. Die Elementarzellen von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  und  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$  weichen in ihren Abmessungen kaum voneinander ab.

Tab. 12.9: Vergleich der Kristallstrukturdaten von  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$  und  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ 

Summenformel	Prototyp	Raumgruppe	Gitterkonstanten		
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$
$\text{Co}_3\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{17}$	$\text{Cr}_3\text{Si}$	$P m \bar{3} n$	462,3(1)	462,3(1)	462,3(1)
$\text{Cr}_3\text{Ge}$	$\text{Cr}_3\text{Si}$	$P m \bar{3} n$	462,52	462,52	462,52

Die Identifizierung der Einkristallstruktur basiert auf Daten aus dem IPDS. Sie erfolgte mit Hilfe von SHELXS86 und SHELXL93. In Tabelle 12.10 sind die wichtigsten Angaben zur Lösung dieser Struktur angegeben.

Wie schon im Fall der Verbindung  $\text{CoCrGe}$  sind die Besetzungsfaktoren der einzelnen Atomlagen dadurch, daß die Elemente in ihren Atomformfaktoren ähnlich sind, nicht genau bestimmbar. Da die Elementaranalyse des Einkristalls eine zur angegebenen Summenformel abweichende Zusammensetzung ergab, kann diese nur unter Vorbehalt angegeben werden.

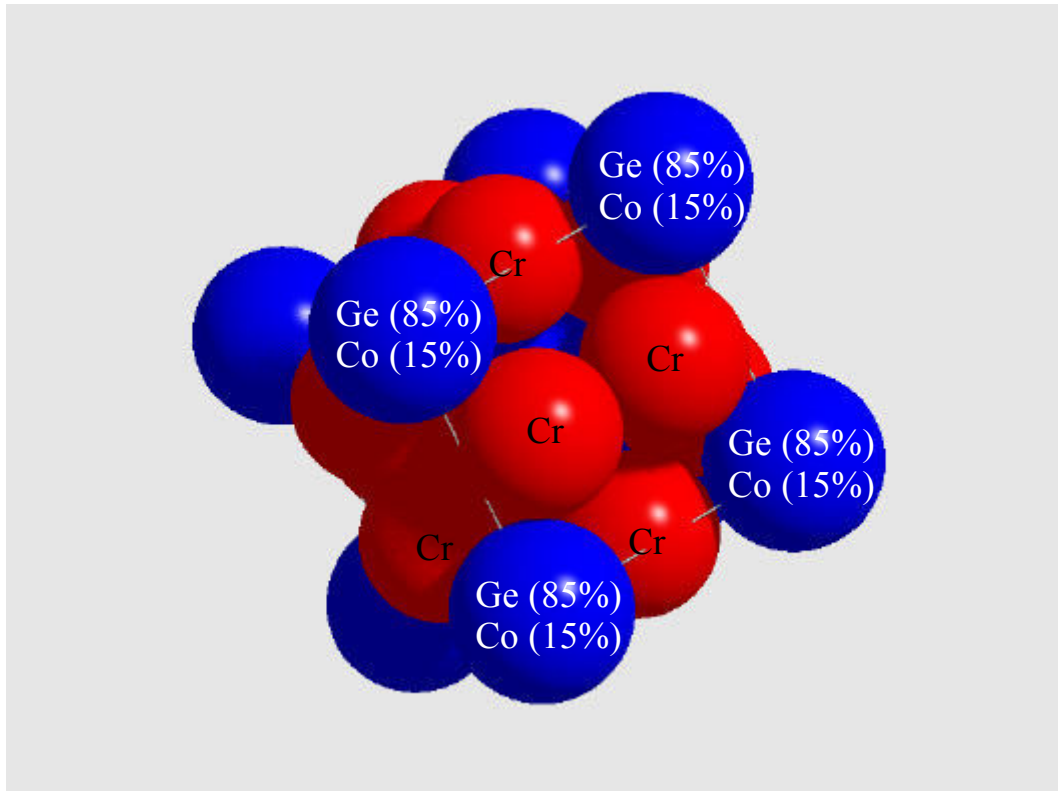
Die Kristallstruktur ist darüber hinaus eindeutig gelöst: Raumgruppe und Gitterkonstanten sind sehr genau bestimmt und die Zuverlässigkeitsfaktoren ( $R1$ ,  $wR2$ ) sind sehr gut.

In Abbildung 12.14 ist die Elementarzelle der Verbindung  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$  graphisch dargestellt.

Tab. 12.10: Kristallstrukturdaten von  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$ 

$\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$	
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch , $P m \bar{3} n$
Gitterkonstanten / pm	$a = b = c = 462,3(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	$V = 98,80$
Molvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_m = 29,75$
Zellinhalt / Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^3$	$\rho = 7,615$
Molgewicht / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M = 226,54$
Kristallabmessungen / mm	$0,17 \cdot 0,17 \cdot 0,17$
Gerätetyp	Stoe, IPDS
Strahlungsart	Mo- $K_\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$ )
Meßtemperatur / $^\circ\text{C}$	27
Meßbereich, $2\Theta / ^\circ$	$12,48 \leq 2\Theta \leq 55,76$
hkl	$-6 \leq h \leq 6, -6 \leq k \leq 6, -6 \leq l \leq 6$
Anzahl gemessener Reflexe	1063
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	30
$R_{\text{int}}$	0,1139
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0,25(7)
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Volle Matrix an $F^2$ -Werten
Anzahl verfeinerter Parameter	6
$R_1$ ; $wR_2$ (alle Reflexe)	0,0218; 0,0623
$R_1$ ( $F_0 \geq 4 \sigma$ )	0,0207 (29 Reflexe)
GooF (= S)	1,191
min. / max. / $\text{e} \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$	- 0,471/ 0,522





**Abb. 12.14:** Die Elementarzelle von  $\text{Co}_3\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{17}$

Die statistische Verteilung der Cobaltatome auf Atomlagen des Germaniums der zugrunde liegenden  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ -Struktur läßt es nicht zu, beide Elemente in der Abbildung 12.14 separat darzustellen. Die in blauer Farbe gekennzeichnete Position in der Elementarzelle ist zu 85 % mit Germaniumatomen und zu 15 % mit Cobaltatomen belegt.

12. 3. 3 Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$  ( $\sigma$ -Phase)

Für einen Einkristall konnte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie die Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,36}\text{Cr}_{0,57}\text{Ge}_{0,07}$  gefunden werden. Die Kristallstruktur dieser Phase entspricht der von  $\sigma$ -CoCr des Cobalt-Chrom-Systems.

Die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse gefundene Zusammensetzung dieser binären intermetallischen Phase ist  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ . Der geringe Anteil Germanium im Kristall konnte innerhalb der Strukturverfeinerung nicht gefunden werden. Es ist davon auszugehen, daß die Germaniumatome statistisch über die Chrom- und Cobalt- Atomlagen verteilt sind.

Der Einbau des dritten Elements hat keinen deutlichen Einfluß auf die Abmessungen der Elementarzelle. Während die Gitterkonstanten für  $\sigma$ -CoCr in der Literatur mit  $a = b = 884,1$  pm und  $c = 460,1$  pm angegeben sind, liegen sie im Fall der vorliegenden Strukturlösung bei  $a = b = 883,1(1)$  pm und  $c = 458,6(1)$  pm. Diese Abweichung ist zu geringfügig, um eine Gitteraufweitung durch den Einbau von Germanium zu belegen.

Abbildung 12.15 zeigt ein graphische Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ .

In Tabelle 12.11 sind die wichtigsten Angaben zur Einkristallstrukturanalyse zusammengestellt.

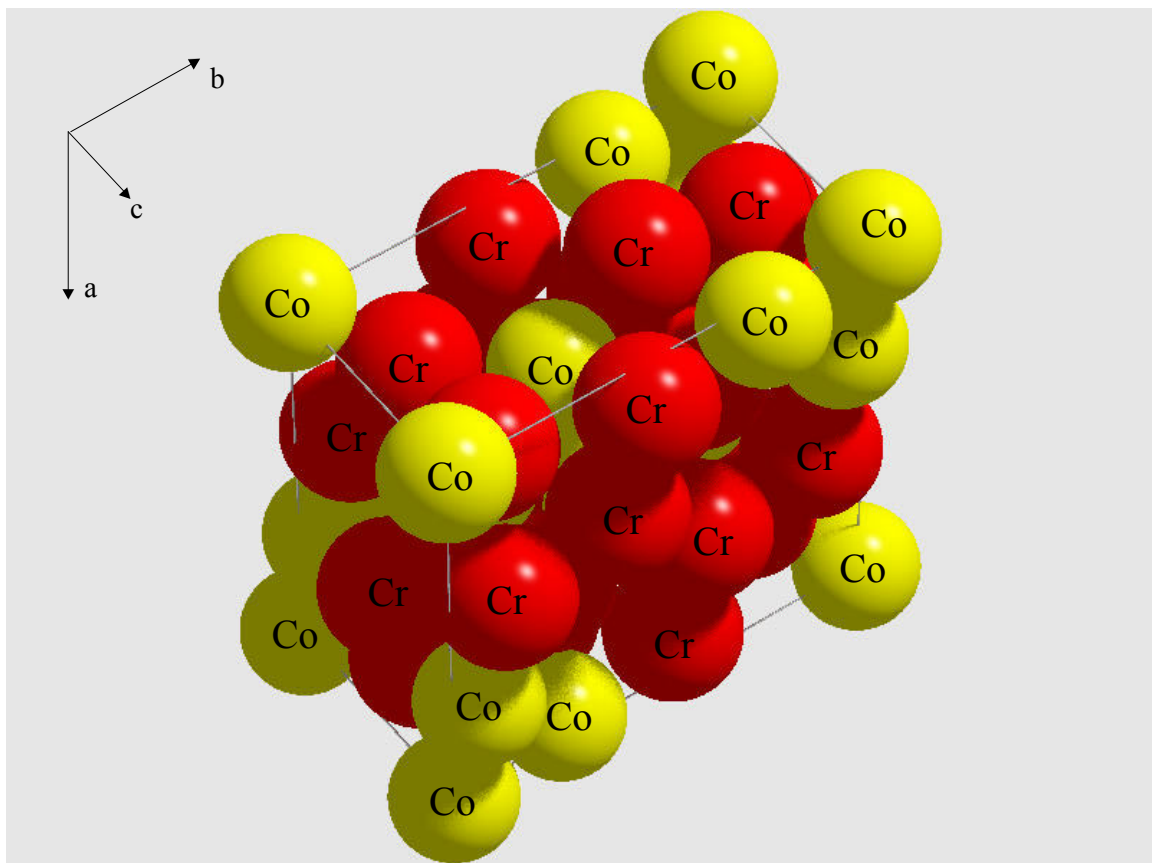


Abb. 12.15: Elementarzelle von  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$  ( $\sigma$ -Phase)

Tab. 12.11: Kristallstrukturdaten von  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$  ( $\sigma$ -Phase)

$\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ ( $\sigma$ -Phase)	
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, P 4 <sub>2</sub> /m n m
Gitterkonstanten / pm	$a = b = 883,1(1); c = 458,6(1)$
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	$V = 357,65$
Molvolumen / cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>	$V_m = 107,71$
Zellinhalt / Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte / g · cm <sup>3</sup>	$\rho = 7,693$
Molgewicht / g · mol <sup>-1</sup>	$M = 828,51$
Kristallabmessungen / mm	$0,09 \cdot 0,34 \cdot 0,07$
Gerätetyp	Stoe, IPDS
Strahlungsart	Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073$ nm)
Meßtemperatur / °C	27
Meßbereich, 2 $\Theta$ / °,	$6,52 \leq 2\Theta \leq 56,28$
hkl	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -5 \leq l \leq 5$
Anzahl gemessener Reflexe	4942
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	262
R <sub>int</sub>	0,0651
Absorptionskorrektur	numerisch
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0,0097(8)
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Volle Matrix an F <sup>2</sup> -Werten
Anzahl verfeinerter Parameter	27
R1; wR2 (alle Reflexe)	0,0338; 0,0493
R1 ( $F_0 \geq 4 \sigma$ )	0,0267 (211 Reflexe)
Goof (= S)	1,346
min. / max. / e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup>	-0,930 / 1,039

Geringe Anteile Germanium (nach EDX-Analyse) verteilen sich auf die Positionen des Cobalts und des Chroms. Die Koordinationspolyeder aller unabhängigen Atome in der

Elementarzelle sind verzerrt, die Koordinationszahlen liegen bei 12 für Cobalt- und bis zu 15 für Chromatome.

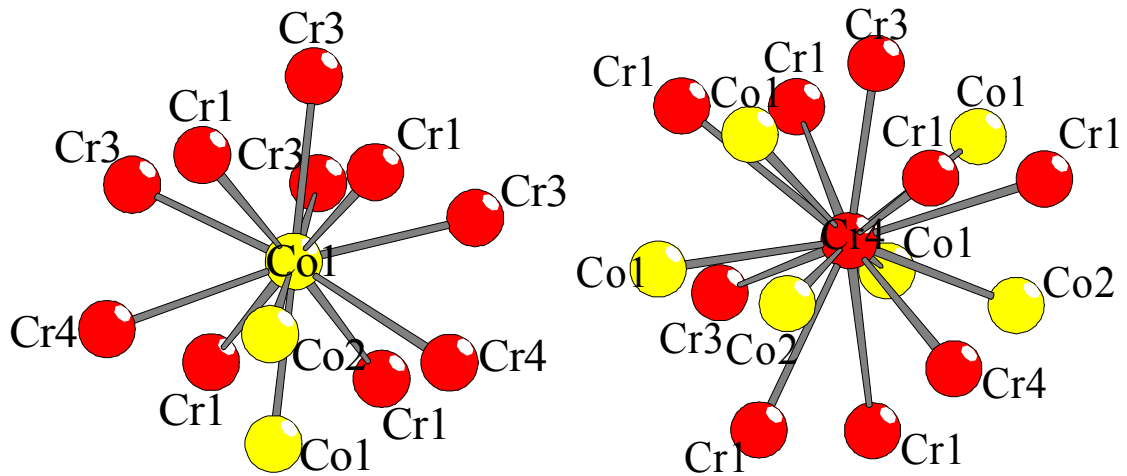


Abb. 12.16: Beispiele für Koordinationspolyeder in der Struktur von  $\sigma$ -CoCr (Co<sub>10</sub>Cr<sub>20</sub>)

Die Bindungsabstände der einzelnen Atome sind dem Anhang zu Kapitel 12 zu entnehmen.



## 12. 4 Literatur zum Kapitel 12

- [1] S. Gerighausen, E. Mielke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 662, 1542, (1996)
- [2] H. Pfisterer, K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 40, 378, (1949)
- [3] A. Dayer, P. Feschotte, *J. Less-Common Met.*, 72, 51, (1980)
- [4] H. Enoki, K. Ishida, T. Nishizawa, *J. Less-Common Met.*, 160, 153, (1990)
- [5] R. Neddermann, *Dissertation*, Universität Hannover, (1998)
- [6] A. B. Ghokale, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 7(5), (1986)
- [7] K. Ishida, T. Nishizawa, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 11(4), (1990)
- [8] L. Marick, *Phys. Rev.*, 49, 831, (1931)
- [9] M. L. Tuganbaev, E. M. Sokolovskaya, E. F. Kasakova, *Russ. Metall.*, (1), 208, (1988)
- [10] K. Schubert, T. R. Anantharaman, H. O. K. Ata, H. G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher, E. Stolz, *Naturwissenschaften*, 47, 512, (1960)
- [11] T. P. Agalakova, V. L. Zagryzhskii, P. V. Gel'd, *Neorganicheskie Materialy*, 9 (7), 1048 – 1051, (1973)
- [12] A. Dayer, P. Fescho, *J. Less-Common Met.*, 72, 51, (1980)
- [13] S. Bhan, K. Schubert; *Z. Metallkunde*, 51 (6), 327, (1960)
- [14] H. Takisawa, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, *J. Solid State Chem.*, 73, 40, (1988)
- [15] K. Schubert, H. Pfisterer, *Z. Metallkunde*, 41, 433, (1950)
- [16] L. Wright, H. Hirst, J. Riley, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 1253, (1935)
- [17] H. Völlenklee, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittmann, *Z. Krist.*, 124, 9, (1967)
- [18] P. Israiloff, H. Völlenklee, A. Wittmann, *Monatsh. Chem.*, 105, 1387 – 1404, (1974)
- [19] B. Rawal, K. P. Gupta, *J. Less-Common Met.*, 27, 65, (1972)
- [20] D. Godat, P. Feschotte, *J. Less-Common Met.*, 72, 7, (1980)
- [21] M. Kolenda, J. Stoch, A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.*, 20, 99, (1980)
- [22] A. Gokhale, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 7, 5, [1986]

## 13 Das Cobalt-Nickel-Tantal- System

### 13.1 Die Phasendiagramme

Im Gegensatz zum Cobalt-Chrom-Germanium-System, dessen Bearbeitung ohne Berücksichtigung eines ternären Phasendiagramms erfolgte, kann für die Ansatzberechnungen zum Cobalt-Nickel-Tantal-System ein isothermer Schnitt bei 1000 °C zugrunde gelegt werden (Abbildung 13.1).

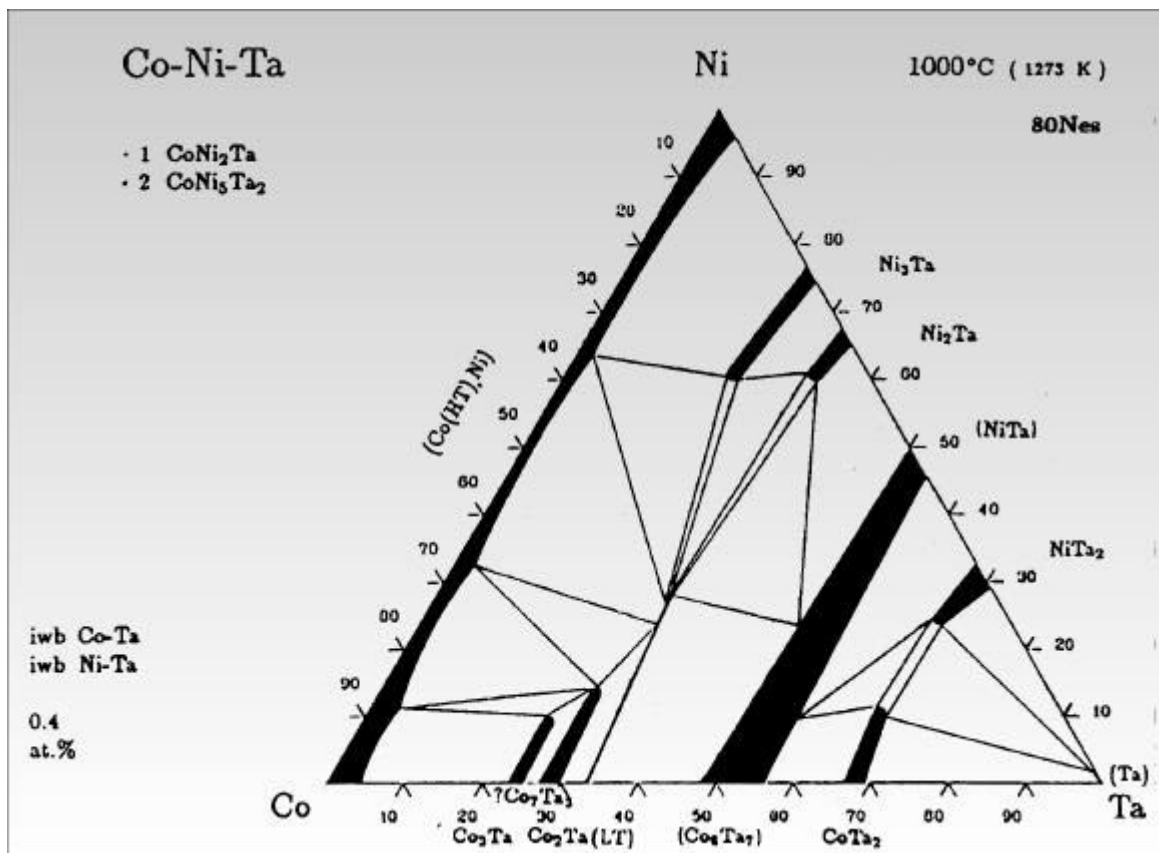


Abb. 13.1: Das Cobalt-Nickel-Tantal-System; isothermer Schnitt bei 1000 °C [1]

Die zu berücksichtigenden Systeme Cobalt-Nickel, Cobalt-Tantal sowie Nickel-Tantal sind mit der Methode des Chemischen Transports ausführlich bearbeitet worden.

Das Cobalt-Nickel-System wurde von NEDDERMANN bearbeitet [2].

Die Elemente sind vollständig mischbar. Der Chemische Transport gelang mit dem Transportmittel Galliumiodid von 950 → 800 °C.

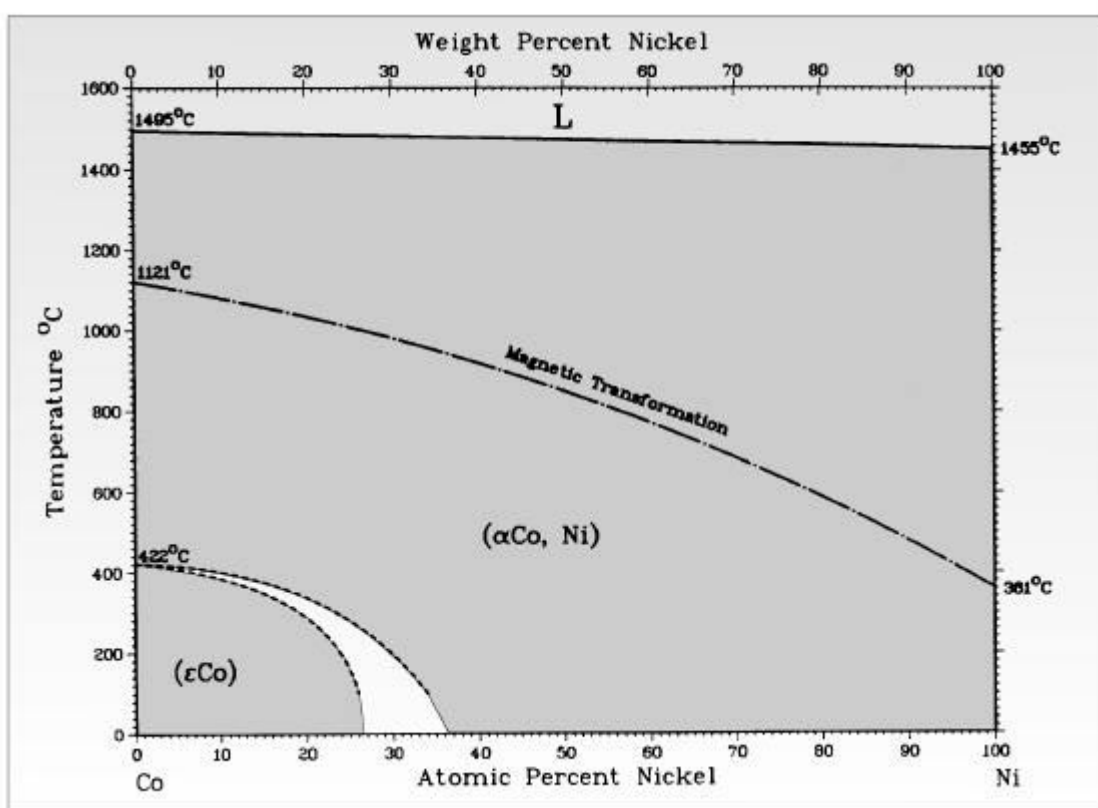


Abb. 13.2: Das Cobalt-Nickel-System [3]

Auch der Chemische Transport des Cobalt-Tantal-Systems wurde von NEDDERMANN untersucht [4]. Der Transport gelang im Temperaturgradienten 800 → 950 °C mit Iod als Transportmittel.

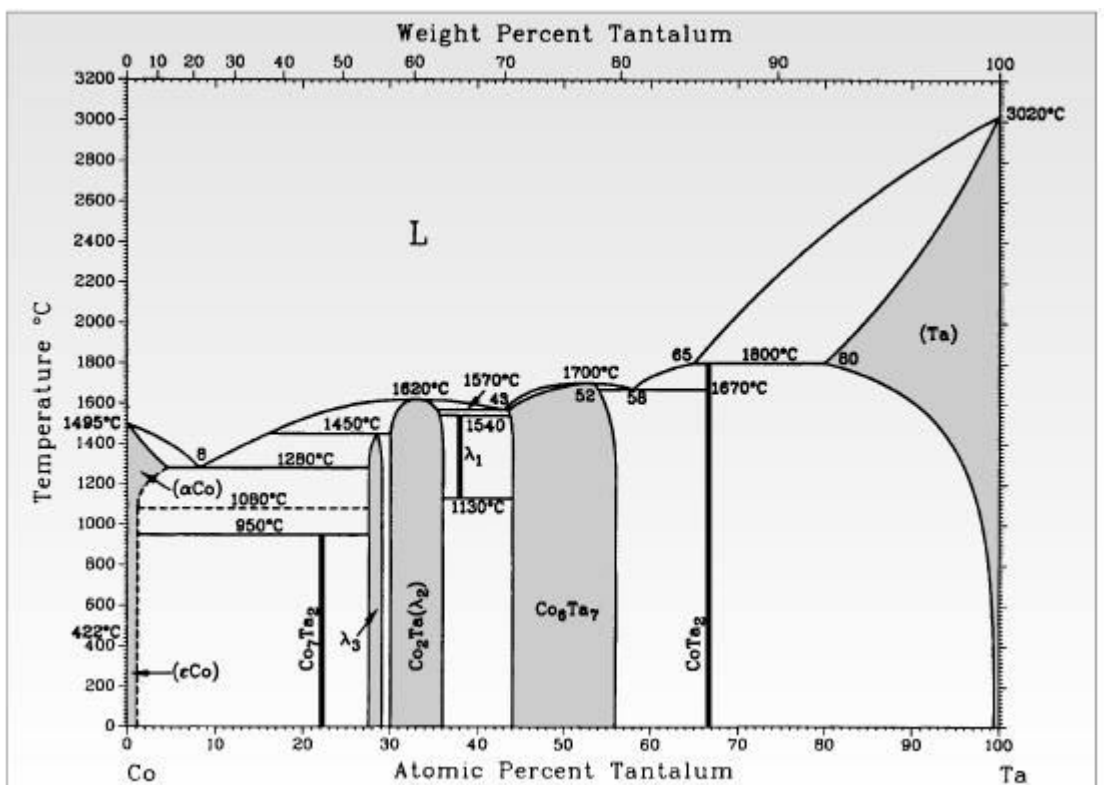


Abb. 13.3: Das Cobalt-Tantal-System [5]

Auch im Nickel-Tantal-System sind alle intermetallischen Phasen von NEDDERMANN chemisch transportiert worden [4]. Mit dem Transportmittel Iod konnte im Temperaturgradienten 800 → 950 °C erfolgreich gearbeitet werden.

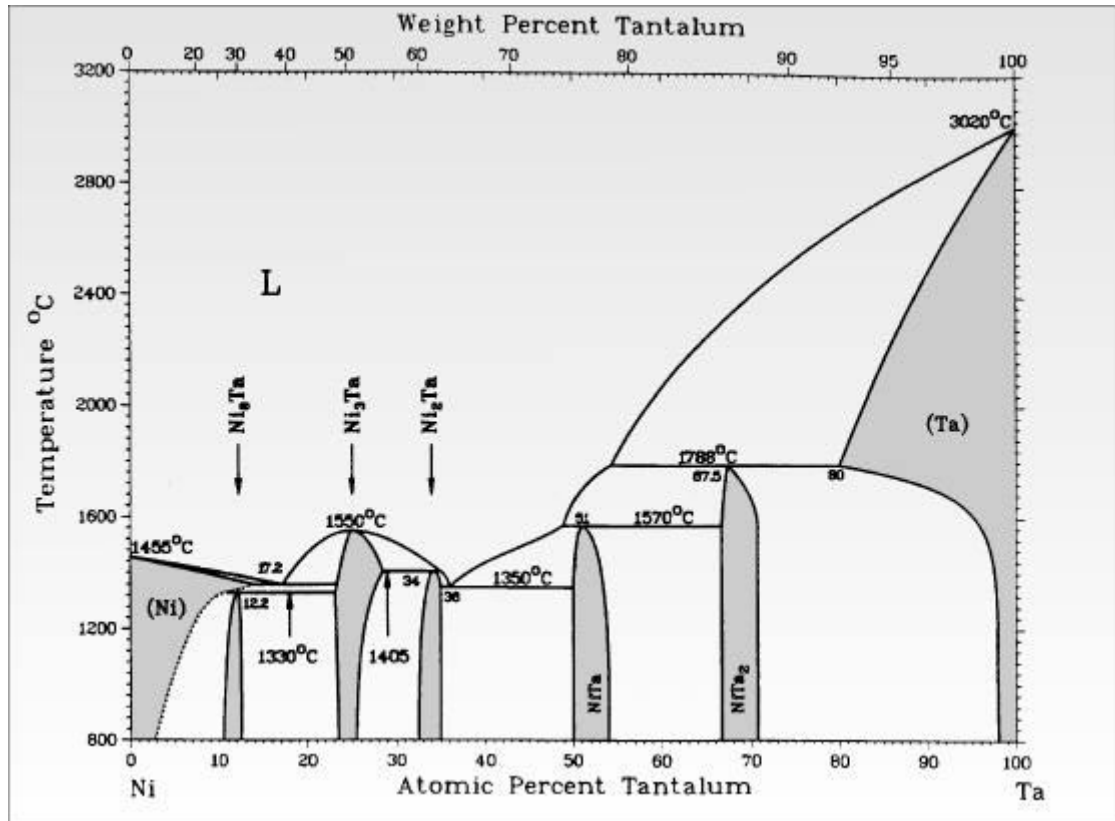


Abb. 13.4: Das Nickel-Tantal-System [6]

Alle drei binären Systeme sind hochschmelzend, d. h. die bei den niedrigsten Temperaturen schmelzenden intermetallischen Phasen haben einen Schmelzpunkt von mehr als 1400 °C. Selbst unter Berücksichtigung einer Schmelzpunktniedrigung durch den Einbau des dritten Elementes war daher der Bereich fester, ternärer intermetallischer Phasen noch bis über die Temperatur von 1000 °C hinaus zu erwarten, die für den isothermen Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm in der Abbildung 13.1 gilt.

In Tabelle 13.1 sind die kristallographischen Daten der Metalle und der intermetallischen Phasen aufgeführt, wie sie auch in den Versuchen auftreten können. Dabei sind auch beschriebene metastabile intermetallische Phasen angegeben, die innerhalb eines Chemischen Transportes ebenfalls auftreten können, im Phasendiagramm allerdings nicht erscheinen.



Tab. 13.1: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Cobalt-Nickel-Tantal-Systems auftreten können

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
$\alpha$ -Co	F m $\bar{3}$ m	Cu	355,9(2)	355,9(2)	355,9(2)	[7]
$\epsilon$ -Co	P 6 <sub>3</sub> / m m c	Mg	251,9(2)	251,9(2)	409,1(2)	[7]
Co <sub>3</sub> Ta	P m $\bar{3}$ m	AuCu <sub>3</sub>	367,0	367,0	367,0	[8]
Co <sub>3</sub> Ta	R $\bar{3}$ m	BaPb <sub>3</sub>	518,64	518,64	1887,0	[9]
Co <sub>2</sub> Ta ( $\lambda_3$ )	P 6 <sub>3</sub> / m m c	MgNi <sub>2</sub>	474,7	474,7	1547	[8]
Co <sub>2</sub> Ta ( $\lambda_2$ )	F d $\bar{3}$ m	Cu <sub>2</sub> Mg	675,2	675,2	675,2	[10]
Co <sub>2</sub> Ta ( $\lambda_1$ )	P 6 <sub>3</sub> / m m c	MgZn <sub>2</sub>	483,8	483,8	783,5	[8]
Co <sub>6</sub> Ta <sub>7</sub>	R $\bar{3}$ m	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	490,5(4)	490,5(4)	2633(2)	[11]
CoTa <sub>2</sub>	I 4/ m c m	Al <sub>2</sub> Cu	613,8	613,8	493,6	[12]
Ni <sub>3</sub> Ta	P 2 <sub>1</sub> / m	Pt <sub>3</sub> Ta	2537	512,6	452,3	[13]
Ni <sub>3</sub> Ta *)	P 6 <sub>3</sub> / m m c	Mg	258,5	258,5	422,9	[13]
Ni <sub>3</sub> Ta *)	P m m n	Cu <sub>3</sub> Ti	512,2	423,5	452,2	[13]
Ni <sub>3</sub> Ta *)	I 4/ m m m	Al <sub>3</sub> Ti	3627,0	3627,0	745,5	[14]
Ni <sub>2</sub> Ta	I 4/ m m m	MoSi <sub>2</sub>	315,4(1)	315,4(1)	790,5(2)	[15]

Tab. 13.1: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Cobalt-Nickel-Tantal- Systems auftreten können

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
NiTa	$R \bar{3} m$	$\text{Fe}_7\text{W}_6$	492,1(4)	492,1(4)	2690,5(3)	[16]
NiTa <sub>2</sub>	$I 4/ m c m$	$\text{Al}_2\text{Cu}$	619,7(4)	619,7(4)	486,0(4)	[17]
Ta	$I m \bar{3} m$	W	329,6(5)	329,6(5)	329,6(5)	[18]

\*) metastabile intermetallische Phase

Neben den binären intermetallischen Phasen, die während der experimentellen Arbeiten in Erscheinung treten können, sind noch ternär zusammengesetzte intermetallische Verbindungen aus Cobalt, Nickel und Tantal strukturell bestimmt worden. Sie stellen letztlich quasibinäre Phasen dar, d. h. sie sind von binären Strukturen der Verbindungen aus Cobalt und Tantal bzw. Nickel und Tantal abgeleitet.

Tab. 13.2: Die Kristallstrukturdaten der ternären intermetallischen Phasen im Cobalt-Nickel-Tantal-System

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
$\text{CoNi}_2\text{Ta}$	$P 6_3/ m m c$	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	516,9	516,9	419,9	[9]
$\text{CoNi}_5\text{Ta}_2$	$P m m n$	$\text{Cu}_3\text{Ti}$	511,3	4205	453,5	[9]
$\text{Co}_{17}\text{Ni}_{17}\text{Ta}_{66}$	$I 4/ m c m$	$\text{Al}_2\text{Cu}$	615,5	615,5	492	[17]

## 13.2 Experimentelle Ergebnisse

Unter der Annahme, daß das ternäre System ein ähnliches Chemisches Transportverhalten wie die zugehörigen binären zeigt, wurden Versuche im Transportgradienten 800 → 950 °C durchgeführt. Als Transportmittel diente Iod, da alle drei Elemente mit diesem Lösemittel exotherm in binären Systemen transportierbar sind.

Vier einleitende sondierende Versuche sollten zur Planung der ausführlichen Versuchsreihe dienen. Der Transport erfolgte nach einwöchigem Tempern binnen sieben Tagen unter einem Transportmitteldruck von 1,5 bar.

Tab. 13.3: Versuche zum Cobalt-Nickel-Tantal-System, Transportmittel Iod (1,5 bar); Temperaturgradient 800 → 950 °C

Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
Co <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,62</sub> Ta <sub>0,20</sub>	(Ni(Co)) <sub>8</sub> Ta	Co <sub>0,32</sub> Ni <sub>0,34</sub> Ta <sub>0,34</sub>	0,06
	(Ni(Co)) <sub>3</sub> Ta	Co <sub>0,42</sub> Ni <sub>0,31</sub> Ta <sub>0,27</sub>	
Co <sub>0,21</sub> Ni <sub>0,52</sub> Ta <sub>0,27</sub>	(Ni(Co)) <sub>3</sub> Ta	Co <sub>0,39</sub> Ni <sub>0,11</sub> Ta <sub>0,50</sub>	0,05
Co <sub>0,52</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,27</sub>	(Co(Ni)) <sub>2</sub> Ta (λ <sub>3</sub> )	Co <sub>0,59</sub> Ta <sub>0,41</sub> (Ni)	0,07
Co <sub>0,40</sub> Ni <sub>0,23</sub> Ta <sub>0,37</sub>	(Co(Ni)) <sub>2</sub> Ta (λ <sub>1</sub> )	Co <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,52</sub> (Ni)	0,10

Aus dieser Versuchsreihe ging eindeutig hervor, daß sich Cobalt und Tantal durch den Chemischen Transport in ungefähr gleichem Maße zu Lasten des Nickelanteils anreicherten. Die Konsequenz, die sich daraufhin für eine ausführliche Versuchsreihe ergab, war, in den Ansätzen Nickelanteile unter ca. 20 At% zu vermeiden. Der oben abgebildete isotherme Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm sollte als Vorlage für die Planung einer Versuchsreihe dienen. Jedoch durch obige Ergebnisse mußte eine Verschiebung der An-

satzzusammensetzungen vorgenommen werden. Die Auswahl der Ansätze soll Abbildung 13.5 veranschaulichen.

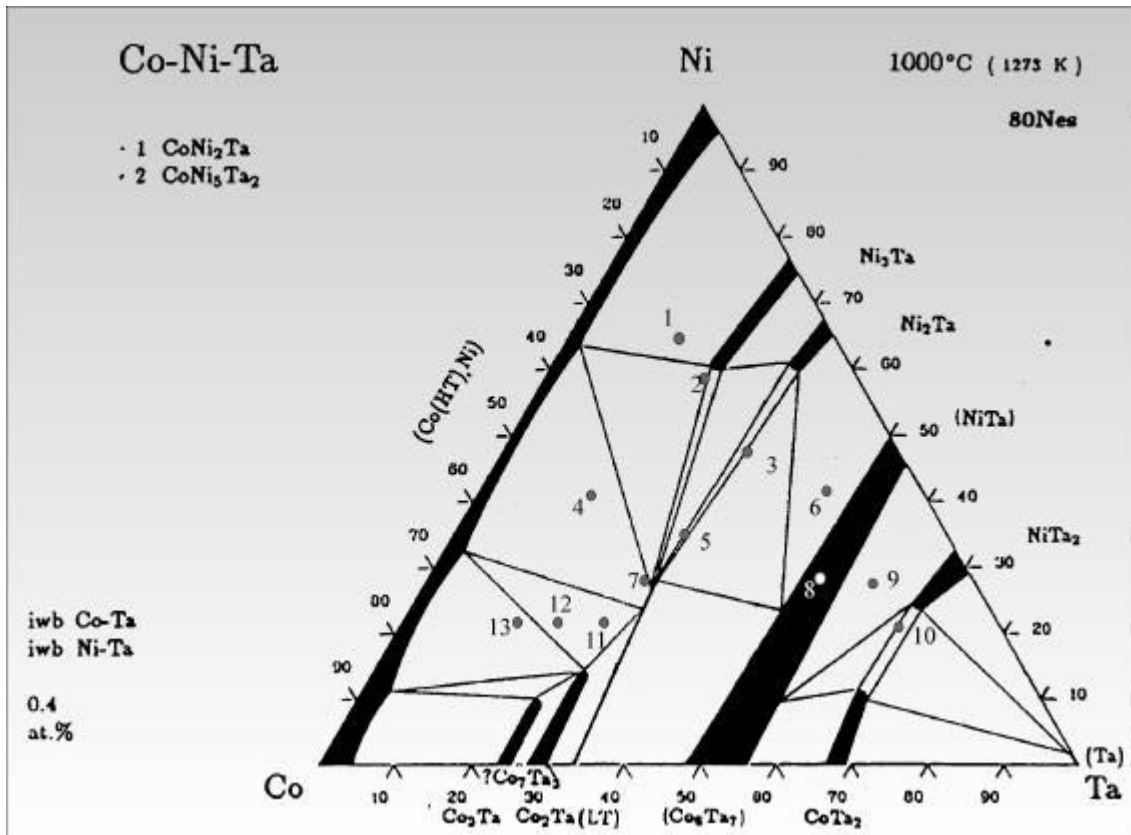


Abb. 13.5: Die berechneten Ansätze in Relation zu den vorhandenen intermetallischen Phasen im Cobalt-Nickel-Tantal-System im isothermen Schnitt bei 1000 °C

Tab. 13.4: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Nickel-Tantal-System; Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenbodenkörperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	Co <sub>0,20</sub> Ni <sub>0,65</sub> Ta <sub>0,15</sub>	Co <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,34</sub>	0,10
		Co <sub>0,37</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,42</sub>	
2	Co <sub>0,20</sub> Ni <sub>0,59</sub> Ta <sub>0,21</sub>	Co <sub>0,14</sub> Ni <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,36</sub>	0,10
3	Co <sub>0,20</sub> Ni <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,32</sub>	Co <sub>0,12</sub> Ni <sub>0,45</sub> Ta <sub>0,43</sub>	0,08
		Co <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,47</sub> Ta <sub>0,35</sub>	

Tab. 13.4: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Nickel-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
4	Co <sub>0,44</sub> Ni <sub>0,41</sub> Ta <sub>0,15</sub>	Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,36</sub> Ta <sub>0,39</sub> Co <sub>0,27</sub> Ni <sub>0,34</sub> Ta <sub>0,39</sub>	0,09
5	Co <sub>0,34</sub> Ni <sub>0,35</sub> Ta <sub>0,31</sub>	Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,36</sub> Ta <sub>0,39</sub> Co <sub>0,31</sub> Ni <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,39</sub>	0,07
6	Co <sub>0,12</sub> Ni <sub>0,42</sub> Ta <sub>0,46</sub>	Ta	0,05
7	Co <sub>0,42</sub> Ni <sub>0,28</sub> Ta <sub>0,28</sub>	Co <sub>0,35</sub> Ni <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,35</sub> Co <sub>0,37</sub> Ni <sub>0,25</sub> Ta <sub>0,38</sub>	0,12
8	Co <sub>0,20</sub> Ni <sub>0,28</sub> Ta <sub>0,52</sub>	Co <sub>0,33</sub> Ni <sub>0,13</sub> Ta <sub>0,54</sub> Co <sub>0,26</sub> Ni <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,54</sub> Co <sub>0,30</sub> Ni <sub>0,09</sub> Ta <sub>0,61</sub>	0,06
9	Co <sub>0,13</sub> Ni <sub>0,28</sub> Ta <sub>0,59</sub>	Ta Co <sub>0,32</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,47</sub>	0,07
10	Co <sub>0,13</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,66</sub>	Ta Co <sub>0,28</sub> Ni <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,52</sub>	0,08
11	Co <sub>0,52</sub> Ni <sub>0,22</sub> Ta <sub>0,26</sub>	Co <sub>0,46</sub> Ni <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,36</sub> Co <sub>0,43</sub> Ni <sub>0,12</sub> Ta <sub>0,45</sub>	0,11

Tab. 13.4: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Nickel-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C

Nr.	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten /mg · h <sup>-1</sup>
12	$\text{Co}_{0,58}\text{Ni}_{0,22}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Co}_{0,44}\text{Ni}_{0,23}\text{Ta}_{0,33}$ $\text{Co}_{0,53}\text{Ni}_{0,14}\text{Ta}_{0,33}$	0,13
13	$\text{Co}_{0,63}\text{Ni}_{0,22}\text{Ta}_{0,15}$	$\text{Co}_{0,41}\text{Ni}_{0,26}\text{Ta}_{0,33}$ $\text{Co}_{0,49}\text{Ni}_{0,21}\text{Ta}_{0,30}$	0,13

Die Abbildungen 13.6 bis 13.11 zeigen Beispiele ternär zusammengesetzter Kristalle.

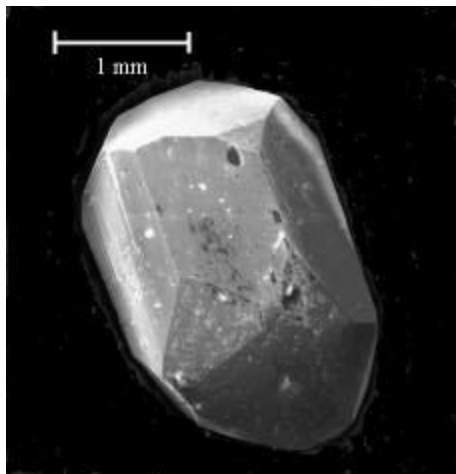


Abb. 13.6:  $\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,49}\text{Ta}_{0,36}$

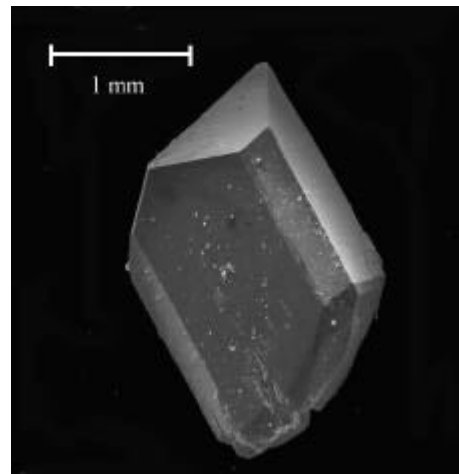


Abb. 13.7:  $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,49}\text{Ta}_{0,31}$

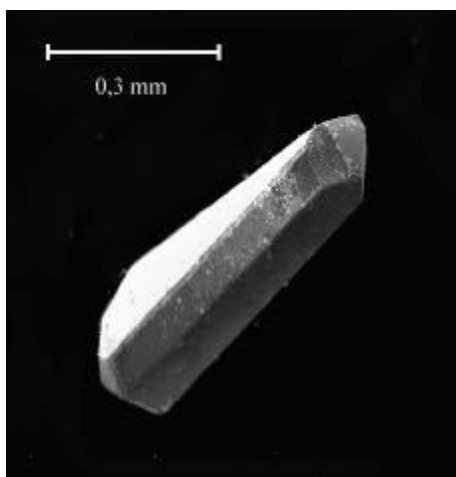


Abb. 13.8:  $\text{Co}_{0,40}\text{Ni}_{0,20}\text{Ta}_{0,40}$

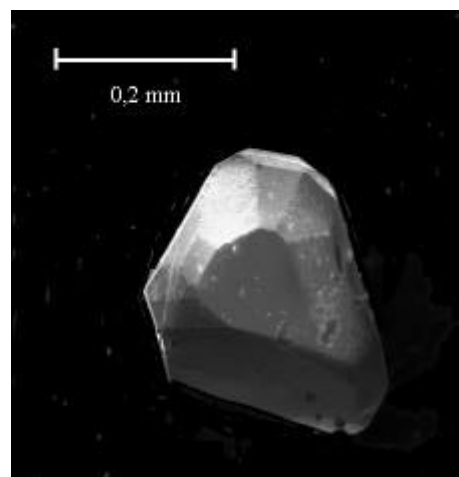


Abb. 13.9:  $\text{Co}_{0,46}\text{Ni}_{0,17}\text{Ta}_{0,37}$



Die Abbildung ist wegen der relativ großen Anzahl von Ansätzen, denen in der Regel mehrere zu erwähnende Produktzusammensetzungen zuzuordnen sind, nur schwer übersichtlich zu gestalten.

Dennoch lassen sich einige grundlegende Feststellungen zu den Ergebnissen der Chemischen Transportreaktionen in diesem System treffen.

Die tendenzielle Abreicherung des Nickels durch die Chemischen Transportreaktionen ist in der ausführlichen Versuchsreihe wie auch in den sondierenden Versuchen zu verzeichnen. Dabei liegen die Nickelanteile im Senkenbodenkörper nicht so niedrig, wie die ersten Versuche erwarten ließen. Daß sich Tantal auch auf Kosten des Cobaltanteils im Bodenkörper zum Teil sehr stark anreichert, war nach den ersten Experimenten nicht zu erwarten. Auffällig ist, daß die Ergebnisse der EDX-Analysen Abweichungen von den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen aufweisen. Die aus den EDX-Analysen erhaltenen Kristallzusammensetzungen können nur ungenau als eine von binären Verbindungen abgeleitete quasibinäre Verbindung identifiziert werden (siehe Abbildung 13.12).

Die Abscheidungstemperatur liegt bei 950 °C, der zum Vergleich herangezogene isotherme Schnitt durch das Phasendiagramm liegt bei 1000 °C, so daß die Lage und Ausdehnung der Phasen für den experimentellen Fall eigentlich aus den Abbildungen 13.1, 13.5 und 13.6 abzulesen sein sollte. Da die EDX-Analysen einerseits je nach Elementkombination recht hohe Abweichungen von den wirklichen Gegebenheiten haben können (5 At% sind nicht auszuschließen), sind diese Ergebnisse nur als zusätzliche Hinweise für Strukturlösungen mit Hilfe von Pulverdiffraktometerdaten zu verstehen. Die vorliegenden EDX-Analysen sind durch die Überlagerung von Nickel- und Tantalbanden im Röntgenspektrum nicht genau genug. Die grundsätzliche Tantal-anreicherung war auf einen Meßfehler zurückzuführen. Trotz der Schwierigkeiten bei der exakten Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme sollen diese Strukturlösungen den EDX-Analysen übergeordnet werden. Tabelle 13.5 zeigt die zusammengefaßten Ergebnisse.



Tab. 13.5: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Strukturen im Cobalt-Nickel-Tantal-System

Nr.	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Raum- gruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
1	Co <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,34</sub>	P m m n	515,96(10)	422,23(18)	445,88(15)	Ni <sub>3</sub> Ta *)
	Co <sub>0,37</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,42</sub>	P 2 <sub>1</sub> / m	2529,3(4)	513,78(20)	452,02(16)	Ni <sub>3</sub> Ta <sup>1</sup> )
2	Co <sub>0,14</sub> Ni <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,36</sub>	P m m n	517,7(3)	444,91(4)	421,63(20)	Ni <sub>3</sub> Ta *)
		P 2 <sub>1</sub> / m	2530,8(9)	514,2(4)	451,61(15)	Ni <sub>3</sub> Ta <sup>1</sup> )
3	Co <sub>0,12</sub> Ni <sub>0,45</sub> Ta <sub>0,43</sub>	R $\bar{3}$ m	492,9(3)	492,9(3)	2691,3(11)	NiTa <sup>1</sup> )
	Co <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,47</sub> Ta <sub>0,35</sub>	P 2 <sub>1</sub> / m	2503(4)	514,7(4)	450,3(3)	Ni <sub>3</sub> Ta <sup>1</sup> )
4	Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,36</sub> Ta <sub>0,39</sub>	R $\bar{3}$ m	518,74(10)	518,74(10)	1889,9(4)	Co <sub>3</sub> Ta
	Co <sub>0,27</sub> Ni <sub>0,34</sub> Ta <sub>0,39</sub>					
5	Co <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,36</sub> Ta <sub>0,39</sub>	P 2 <sub>1</sub> / m	2551,1(17)	510,62(25)	454,03(20)	Ni <sub>3</sub> Ta <sup>1</sup> )
	Co <sub>0,31</sub> Ni <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,39</sub>					
7	Co <sub>0,35</sub> Ni <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,35</sub>	F d $\bar{3}$ m	675,2(1)	675,2(1)	675,2(1)	Co <sub>2</sub> Ta <sup>2</sup> )
	Co <sub>0,37</sub> Ni <sub>0,25</sub> Ta <sub>0,38</sub>					
8	Co <sub>0,33</sub> Ni <sub>0,13</sub> Ta <sub>0,54</sub>	I 4/ m c m	614,7(11)	614,7(11)	492,9(19)	CoTa <sub>2</sub>
	Co <sub>0,26</sub> Ni <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,54</sub>	R $\bar{3}$ m	492,0(7)	492,0(7)	2626,4(22)	Co <sub>6</sub> Ta <sub>7</sub>
	Co <sub>0,30</sub> Ni <sub>0,09</sub> Ta <sub>0,61</sub>					
9	Ta Co <sub>0,32</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,47</sub>	I 4/ m c m	617,22(13)	617,22(13)	501,0(3)	CoTa <sub>2</sub>

Tab. 13.5: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Strukturen im Cobalt-Nickel-Tantal-System

Nr.	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	Raum- gruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
10	Ta Co <sub>0,28</sub> Ni <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,52</sub>	I 4/ m c m	617,37(9)	617,37(9)	501,48(15)	CoTa <sub>2</sub>
11	Co <sub>0,46</sub> Ni <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,36</sub> Co <sub>0,43</sub> Ni <sub>0,12</sub> Ta <sub>0,45</sub>	R $\bar{3}$ m	494,2(13)	494,2(13)	2642(14)	Co <sub>6</sub> Ta <sub>7</sub> <sup>1)</sup>
12	Co <sub>0,44</sub> Ni <sub>0,23</sub> Ta <sub>0,33</sub> Co <sub>0,53</sub> Ni <sub>0,14</sub> Ta <sub>0,33</sub>	R $\bar{3}$ m P 6 <sub>3</sub> / m m c	494,2(13) 476,4(3)	494,2(13) 476,4(3)	2642,0(14) 1545,6(2)	Co <sub>6</sub> Ta <sub>7</sub> Co <sub>3</sub> Ta
13	Co <sub>0,41</sub> Ni <sub>0,26</sub> Ta <sub>0,33</sub> Co <sub>0,49</sub> Ni <sub>0,21</sub> Ta <sub>0,30</sub>	R $\bar{3}$ m	5184,6(8)	5184,6(8)	1889,5(3)	Co <sub>3</sub> Ta

\*) Metastabile intermetallische Phase

<sup>1)</sup> Auf Basis des vorhandenen Pulverdiffraktogramms nicht eindeutig bestimmbar!

<sup>2)</sup> Aus Einkristallstrukturanalyse

Auch hier sollen die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung in einer Graphik (Abbildung 13.13) zusammengefaßt werden, wiederum im Vergleich zum Phasendiagramm des Systems. Wenn man die strukturell sicher bestimmten intermetallischen Phasen betrachtet, so ergibt sich damit ein zur Darstellung der EDX-Analysen stark abweichendes Bild.

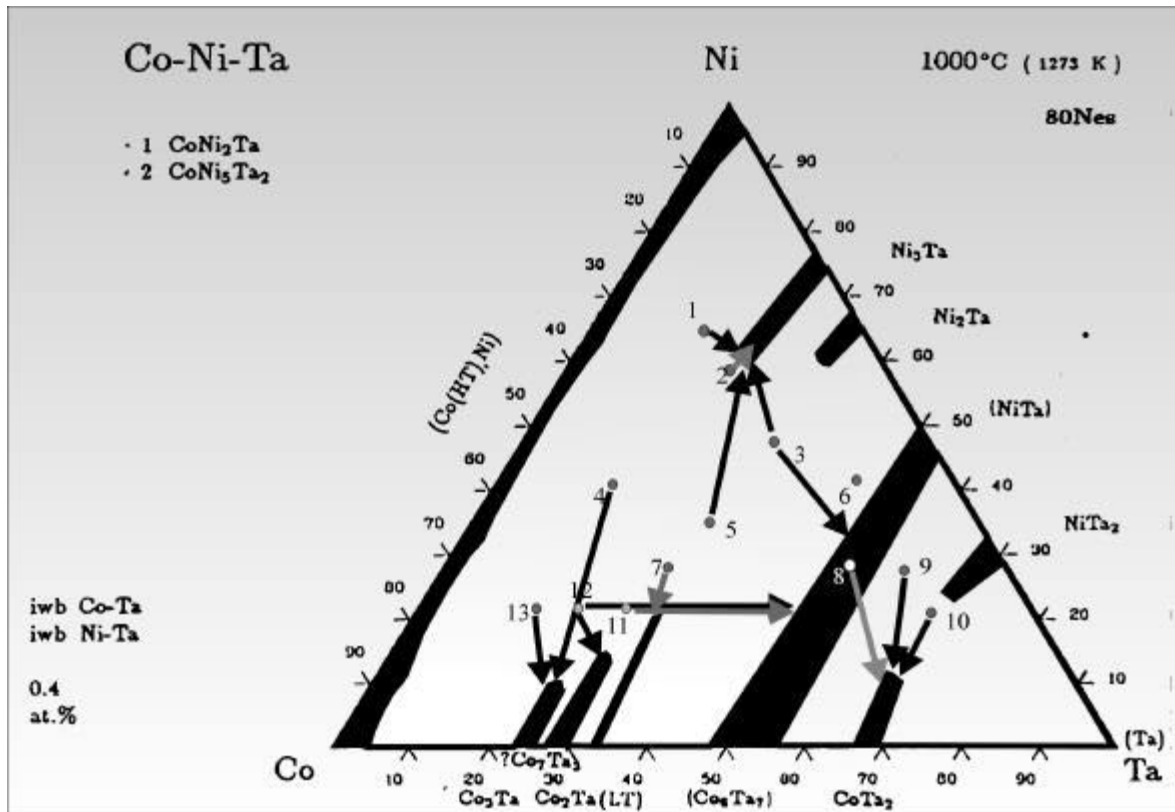


Abb. 13.13: Der isotherme Schnitt durch das Cobalt-Nickel-Tantal-System bei 1000 °C, die Position der Ansätze und die pulverdiffraktometrisch gefundenen Strukturen von Verbindungen in diesem System

Die Nickelanreicherung ist tendenziell immer noch erkennbar, wenn auch nicht so ausgeprägt wie in Abbildung 13.12. Ausnahmen konstanter Nickelkonzentration vor und nach dem Transport oder sogar deutliche Anreicherungen sind zu beobachten. Alle von Cobalt-Tantal-Phasen abgeleiteten quasibinären oder ternären Verbindungen sind gefunden worden, wie auch einige von Nickel-Tantal-Phasen abgeleitete. Cobalt-Nickel-Mischkristalle wurden nicht transportiert, sollten allerdings bei leicht variierten Ansätzen ohne Probleme chemisch transportierbar sein, wie auch die fehlenden, von Nickel-Tantal-Phasen abgeleiteten Verbindungen, bei sehr genauer Abstimmung der Ansatzzusammensetzungen. Auch für dieses Transportsystem zeigt sich ein unverkennbarer Einfluß der Quellenbodenkörperzusammensetzung auf die Art der transportierten Phasen. Sowohl in den EDX-Analysen wie in den bestimmten Strukturen der quasibinären Verbindungen zeigt sich diese Tendenz.

Die Bearbeitung des Cobalt-Nickel-Tantal-Systems kann bezüglich der Zielsetzung als vollständig abgeschlossen angesehen werden.

Sicher ist, daß sich auch in diesem Transportsystem eine Steuerbarkeit des Chemischen Transports durch die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers bestätigen läßt. Im wesentlichen kann man trotz der leichten Unsicherheit bezüglich einzelner Ergebnisse der Analysen sagen, daß, ausgehend von einer eingesetzten Quellenbodenkörperzusammensetzung, meistens die zur Ansatzzusammensetzung nächstgelegene(n) Phase(n) durch Chemischen Transport im Senkenraum abgeschieden werden.

Die Abweichungen von diesem Befund lassen sich damit erklären, daß in den Quellenbodenkörpern mindestens zwei intermetallische Phasen gemeinsam vorliegen. Nach Beginn der Chemischen Transportreaktionen ist es wahrscheinlich, daß sich einzelne Elemente in der Gasphase und im Senkenbodenkörper anreichern. Damit ist es möglich, daß andere intermetallische Phasen im Quellenbodenkörper gebildet werden, so daß sich die Bedingungen für den Chemischen Transport stark ändern und mit zunehmender Reaktionsdauer andere intermetallische Phasen transportiert werden. Zweifelsohne sind die Gasphasen solcher Transportsysteme derart komplex, daß geringfügige Änderungen in den Systembestandteilen große Veränderungen bei den Gasphasenspezies nach sich ziehen. Schon bei den Transportreaktionen zu binären intermetallischen Phasen zeigten sich zum Teil große Veränderungen im Transport durch geringfügige Variationen der Ansätze.

---

### 13.3 Literatur zum Kapitel 13

- [1] Pearson, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagramms*, 1995
- [2] R. Neddermann, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 17, 622, (1996)
- [3] T. Nishizawa, K. Ishida, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 4 (4), (1983)
- [4] R. Neddermann, *Dissertation*, Hannover, (1998),
- [5] E. Gaffet, *Mem. Etud. Sci. Rev. Metall*, 83, 453, (1986)
- [6] A. Nash, P. Nash, *Phase Diagramms of Binary Nickel Alloys*, (1991)
- [7] L. Marick, *Phys. Rev.*, 49, 831, (1931)
- [8] V. V. Petkov, Yu. A. Kochershinsky, V. Ya. Markiv, *Dopovidi Akademikii Nauk Ukrain's'koi RSR, Seria A*, (9), 852, (1971)
- [9] J.C.M.A. Ponsroen, J. H. N. van Vucht, *Philips Res. Rep.*, 22, 161, (1967)
- [10] H. Ho, Y. Aoki, T. Nakamichi, M. Yamamoto, *Z. Metallkunde*, 65, 149, (1974)
- [11] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, R. V. Skolosdra, *Sov. Phys. Cryst.*, 12 (4), 525, (1967)
- [12] T. V. Ishchenko, L. L. Meshkov, *Moscow University Chemistry Bulletin*, 38 (6), 54, (1983)
- [13] R. C. Ruhl, B. C. Giessen, M. Cohen, N. J. Grant, *J. Less.-Common Met.*, 13, 611, (1967)
- [14] H. Nowotny, H. Oesterreicher, *Monatsh. Chem.*, 95, 982, (1964)
- [15] B. C. Giessen, N. J. Grant, *Trans. AIME.*, 230, 1730, (1964)
- [16] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, E. N. Plaeva, *Sov. Phys. Cryst.*, 7 (2), 165, (1962)
- [17] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.*, 27, 169, (1972)
- [18] W. G. Burgers, J. C. M. Basart, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 216, 223, (1934)

## 14 Das Chrom-Germanium-Tantal-System

### 14. 1 Die Phasendiagramme

Auch für das Chrom-Germanium-Tantal-System liegen keine Informationen über ein ternäres Phasendiagramm vor. Die Bearbeitung sollte dementsprechend durch Variation der Ansatzzusammensetzung in 10 At%-Schritten erfolgen. Zugrunde liegende experimentelle Ergebnisse stammen von NEDDERMANN [1, 2].

Phasen des Chrom-Germanium-Systems, dessen Phasendiagramm in Kapitel 12 abgebildet ist, konnten bei Temperaturen von 780 → 880 °C mit Iod transportiert werden.

Für das Germanium-Tantal-System ist das Phasendiagramm nicht bekannt. Die zahlreichen, unter anderem in Tabelle 14.1 zusammengefaßten Verbindungen konnten im Temperaturgradienten 800 → 950 °C transportiert werden. Auch hier mit Iod als Transportmittel. Für das Chrom-Tantal-System liegen keine Untersuchungen zum Chemischen Transport vor. Das Phasendiagramm ist einfach aufgebaut, neben den Bereichen chromreicher und tantalreicher Mischkristalle, findet sich noch die intermetallische Phase  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , die in einer Hochtemperatur- und einer Tieftemperaturmodifikation existiert.

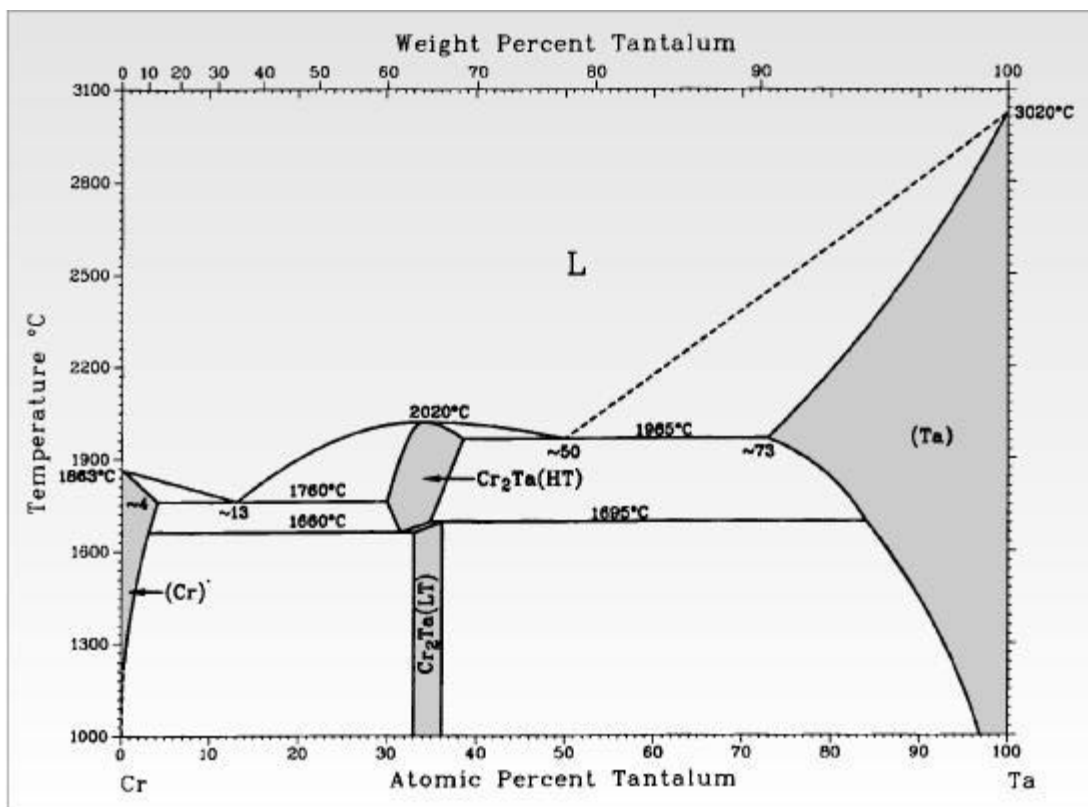


Abb. 14.1: Das Chrom-Tantal-System [3]

Durch die Möglichkeit, alle Elemente in binärer Kombination exotherm zu transportieren, mußte Chrom auf eben diese Weise gemeinsam mit Tantal auch transportierbar sein. Aus diesem Grund wurde der Bearbeitung des ternären Systems die Untersuchung des binären vorangestellt.

Zunächst eine Auflistung der in den folgenden Versuchsreihen darstellbaren binären Verbindungen mit den zugehörigen Kristallstrukturdaten. Von diesen binären Verbindungen konnten chemisch transportierte quasibinäre intermetallische Phasen strukturell abgeleitet sein.

Tab. 14.1: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Chrom-Germanium-Tantal-Systems auftreten können

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
Cr	$I m \bar{3} m$	W	287,9	287,9	287,9	[4]
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	$P 4 \bar{n} 2$	Mn <sub>11</sub> Si <sub>19</sub>	580,0	580,0	5234,0	[5]
Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	$P n m a$	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	1317,1	493,9	1577,5	[6]
$\alpha$ -Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	$I 4/m c m$	Si <sub>3</sub> W <sub>5</sub>	942,7	942,7	478,6	[7]
Cr <sub>3</sub> Ge	$P m \bar{3} n$	Cr <sub>3</sub> Si	462,52	462,52	462,52	[8]
CrGe	$P 2_1 3$	FeSi	479,6	479,6	479,6	[9]
Ge	$F m \bar{3} m$	C (Diamant)	565,9	565,9	565,9	[9]
Cr <sub>2</sub> Ta (HT)	$P 6_3/m m c$	MgZn <sub>2</sub>	495,0	495,0	824,5	[10]
Cr <sub>2</sub> Ta (LT)	$F d \bar{3} m$	Cu <sub>2</sub> Mg	699,6	699,6	699,6	[10]
Cr <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub>	$P 6_3/m m c$	MgNi <sub>2</sub>	496,3	496,3	1626,0	[10]

Tab. 14.1: Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Chrom-Germanium-Tantal-Systems auftreten können

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			$a / \text{pm}$	$b / \text{pm}$	$c / \text{pm}$	
Ge <sub>2</sub> Ta	P 6 <sub>2</sub> 2 2	CrSi <sub>2</sub>	494,3	494,3	673,8	[11]
Ge <sub>3</sub> Ta <sub>5</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m c m	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	758,6	758,6	521,7	[12]
GeTa <sub>2</sub> (HT)	I 4/ m c m	Si <sub>3</sub> W <sub>5</sub>	1001,0	1001,0	515,0	[13]
GeTa <sub>2</sub> (LT)	I 4/ m c m	B <sub>3</sub> Cr <sub>5</sub>	659,9	659,9	1201,0	[13]
GeTa <sub>3</sub> (HT)	I $\bar{4}$	Ni <sub>3</sub> P	1034,21(3)	1034,21(3)	515,32(2)	[14]
GeTa <sub>3</sub> (LT)	P 4 <sub>2</sub> / n	PTi <sub>3</sub>	1026,97(8)	1026,97(8)	521,27(6)	[15]
Ta	I m $\bar{3}$ m	W	329,6(5)	329,6(5)	329,6(5)	[16]



## 14. 2 Experimentelle Ergebnisse

### 14. 2. 1 Das Chrom-Tantal-System

Die Transportversuche zum Chrom-Tantal-System wurden mit Iod als Transportmittel innerhalb des Gradienten 750 → 900 °C durchgeführt. Die Versuchsdurchführung entsprach der grundsätzlichen Vorgehensweise: Ampullen mit 8 mm Innendurchmesser, Einwaage der Metalle und des Transportmittels sowie Abschmelzen unter Hochvakuum bei Stickstoffkühlung des Ansatzes, einwöchiges Tempern bei mittlerer Transporttemperatur und einwöchige Transportreaktion im Transportgradienten.

Die Versuche sollten bestätigen, daß alle drei binären Elementkombinationen innerhalb eines exothermen Temperaturgradienten erfolgreich chemisch zu transportieren sind.

Die Hochtemperaturmodifikation der Cr<sub>2</sub>Ta- Phase existiert nur oberhalb von ca. 1660 °C und ist damit einer Abscheidung durch Chemischen Transport nicht zugänglich, da entsprechende Hochtemperaturöfen mit zwei unabhängig voneinander steuerbaren Temperaturzonen nicht zur Verfügung standen. Die vier Ansätze, die in Tabelle 14.2 aufgelistet sind, geben einen Überblick über die erste Versuchsreihe. Die Ansatzzusammensetzungen wurden zunächst in ihrer Variation breit gefächert.

Tab. 14.2: Transportexperimente im Temperaturgradienten 750 → 900 °C zum Chrom-Tantal-System Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (33 mg)

Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
Cr <sub>0,90</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Cr(Ta), Cr <sub>2</sub> Ta (LT)	Cr	0,1
Cr <sub>0,67</sub> Ta <sub>0,33</sub>	Cr <sub>2</sub> Ta (LT)	Cr	0,05
Cr <sub>0,64</sub> Ta <sub>0,36</sub>	Cr <sub>2</sub> Ta (LT)	—	—
Cr <sub>0,27</sub> Ta <sub>0,73</sub>	Cr <sub>2</sub> Ta (LT), Ta(Cr)	Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03

In den transportierten Kristallen konnten nur geringe Anteile des jeweils gelösten Metalls gefunden werden, was mit den Angaben zum Phasendiagramm übereinstimmte: Chrom kann unterhalb von 1000 °C kaum Tantal in eine feste Lösung aufnehmen, Tantal löst unter diesen Bedingungen nur ca. 4 At% Chrom in seiner Kristallstruktur.

Die im Bereich der Cr<sub>2</sub>Ta- Zusammensetzung positionierten Ansätze zeigten keinen Chemischen Transport dieser intermetallischen Phase. Da der Ansatz der Zusammensetzung Cr<sub>0,67</sub>Ta<sub>0,33</sub> nur wenig reines Chrom lieferte, mußten weitere Ansätze zur Darstellung dieser Phase bearbeitet werden.

Tab. 14.3: Transportexperimente im Temperaturgradienten 750 → 900 °C (2) zum Chrom-Tantal-System Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (33 mg)

Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
Cr <sub>0,64</sub> Ta <sub>0,36</sub>	Cr <sub>2</sub> Ta	Cr, Cr <sub>2</sub> Ta (LT)	0,10
Cr <sub>0,60</sub> Ta <sub>0,40</sub>	Cr <sub>2</sub> Ta	Cr <sub>2</sub> Ta (LT)	0,04
Cr <sub>0,55</sub> Ta <sub>0,45</sub>	Cr <sub>2</sub> Ta	Ta, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03

Der gemeinsame Chemische Transport von Chrom und Tantal wurde damit experimentell belegt. Allerdings waren nur die Chromkristalle von guter Qualität. Tantal reagierte aufgrund seiner Sauerstoffaffinität mit dem Quarzglas der Ampulle. Es wurden daher auch geringe Mengen Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gefunden.

#### 14. 2. 2 Das Chrom-Germanium-Tantal-System

Dieses System sollte in einem Temperaturgradienten von 750 → 900 °C mit Iod als Transportmittel bearbeitet werden, was sich durch die Erkenntnisse aus den Experimenten zu den binären intermetallischen Systemen anbot.

Zunächst durchgeführte sondierende Versuche geringer Zahl brachten wiederum Hinweise auf eventuelle An- bzw. Abreicherungen der Elemente durch den Chemischen Transport.

Tab. 14.4: Versuche zum Chrom-Germanium-Tantal-System; Gesamtmetalleinwaage:  
300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 33 mg); Temperaturgradient  
750 → 900 °C

Quellenboden- körperzusammenset- zungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
$\text{Cr}_{0,73}\text{Ge}_{0,23}\text{Ta}_{0,04}$	$\text{Cr}_3(\text{Ge}(\text{Ta}))$	$\text{Cr}_{0,38}\text{Ge}_{0,17}\text{Ta}_{0,45}$ $\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ $\text{Ta}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}$	0,10
$\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,35}\text{Ta}_{0,05}$	$\text{Cr}_5(\text{Ge}(\text{Ta}))_3$	$\text{Cr}_{0,65}\text{Ge}_{0,35}$ $\text{Cr}_{0,52}\text{Ta}_{0,42}$	0,12
$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,26}\text{Ta}_{0,44}$	vermutlich Mischungslücke, mehrere Phasen	$\text{Cr}_{0,29}\text{Ge}_{0,42}\text{Ta}_{0,29}$ $\text{Cr}_{0,71}\text{Ge}_{0,29}$ $\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}$	0,09
$\text{Cr}_{0,27}\text{Ge}_{0,38}\text{Ta}_{0,35}$	vermutlich Mischungslücke, mehrere Phasen	$\text{Cr}_{0,26}\text{Ge}_{0,39}\text{Ta}_{0,35}$ $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,39}\text{Ta}_{0,41}$ $\text{Cr}_{0,25}\text{Ge}_{0,46}\text{Ta}_{0,29}$	0,08

Das Transportverhalten in diesem System ließ keine eindeutigen Rückschlüsse auf eventuelle Anreicherungen einzelner Elemente zu. Teilweise entsprachen die Zusammensetzungen des Senkenbodenkörpers denen des Quellenbodenkörpers. Andererseits lagen die Zusammensetzungen der Bodenkörper weit auseinander, so daß ein steuernder Einfluß des Quellenbodenkörpers auf die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers nicht ersichtlich war. Da sondierende Versuche zudem nicht immer Rückschlüsse für eine ausführliche Versuchsreihe zuließen, sollte in der angestrebten experimentellen Bearbeitung eine komplette Abdeckung aller Zusammensetzungen erfolgen, d. h. die Ansätze sollten in 10 At%-Schritten über den gesamten ternären Zusammensetzungsbereich variiert werden. In den

Tabellen 6 und 7 im Anhang zu Kapitel 14 sind die durchgeführten Versuche und die in EDX-Analysen ermittelten Zusammensetzungen der chemisch transportierten Produkte enthalten.

Beispiele ternär zusammengesetzter Einkristalle sowie verwachsenen kristallinen Materials, wie es in den Produkten vorgefunden wurde, sind in den Abbildungen 14.2 bis 14.5 zu sehen. Die durch EDX-Analysen gefundenen Zusammensetzungen dieser Kristalle sind angegeben.

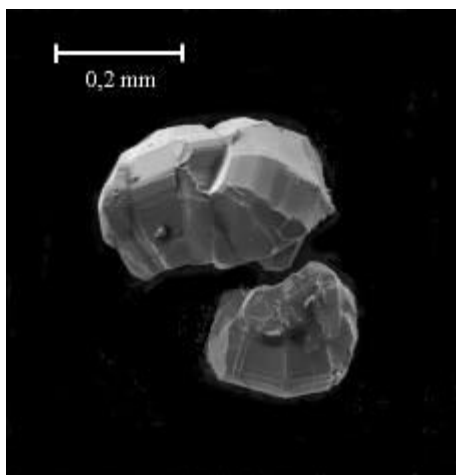


Abb. 14.2:  $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,36}\text{Ta}_{0,44}$

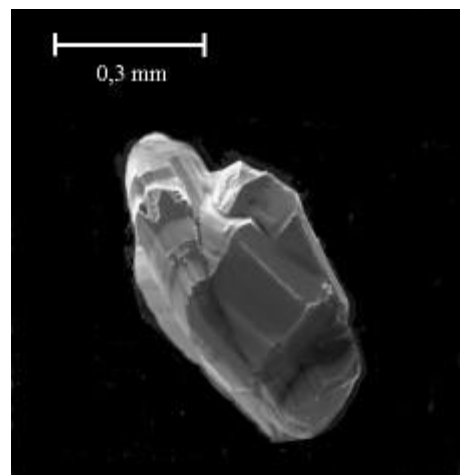


Abb. 14.3:  $\text{Cr}_{0,13}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,47}$

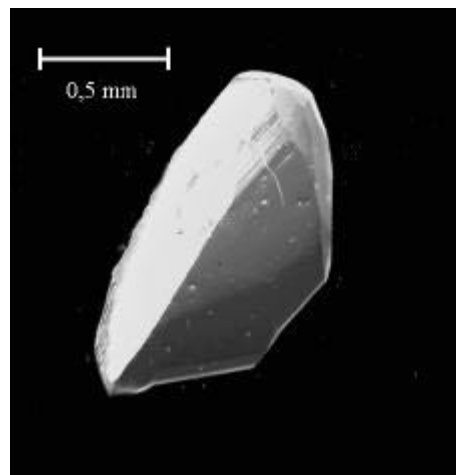


Abb. 14.4:  $\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,27}$

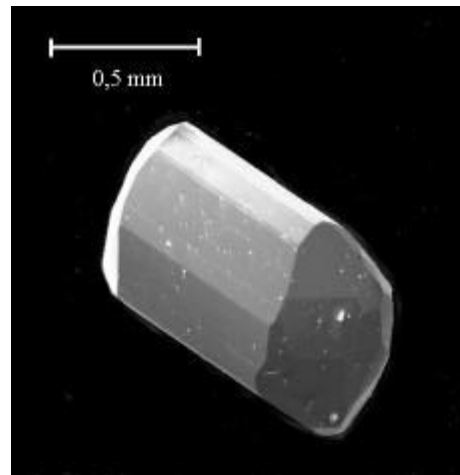


Abb. 14.5:  $\text{Cr}_{0,47}\text{Ge}_{0,47}\text{Ta}_{0,06}$

Dort wo signifikante Abweichungen zwischen der ersten Versuchsreihe und einer zweiten Versuchsreihe (zur Reproduktion) erkennbar waren, ist dies in Tabelle 6 vermerkt. „Ansatz 1“ bedeutet das Ergebnis des entsprechenden Ansatzes der ersten Versuchsreihe. Tabelle 7 gibt den Überblick, inwieweit den EDX- Analysen aller Produkte eine Strukturlösung

durch pulverdiffraktometrische Methoden hinzugefügt werden konnte. Untersucht wurden alle Ansätze, sofern ausreichend Produkt vorhanden war.

Die Abbildung 14.6 soll die Ergebnisse aus den EDX-Analysen veranschaulichen. Die Ansatzzusammensetzungen sind die Schnittpunkte der im gleichseitigen Dreieck eingezeichneten Linien und durch unterschiedlich gefärbte Kreisflächen markiert. Durch die Farben wird ausgesagt, welche Art von intermetallischen Phasen transportiert wurden.

So bezeichnet eine schwarze Kreisfläche, daß für einen Ansatz, dessen Zusammensetzung mit seiner Position im Dreieck angegeben ist nur ternär zusammengesetzte Produkte im Senkenraum gefunden werden konnten.

Zusätzlich sind die genauen Zusammensetzungen der Produkte als kleine Punkte im Dreieck eingetragen.

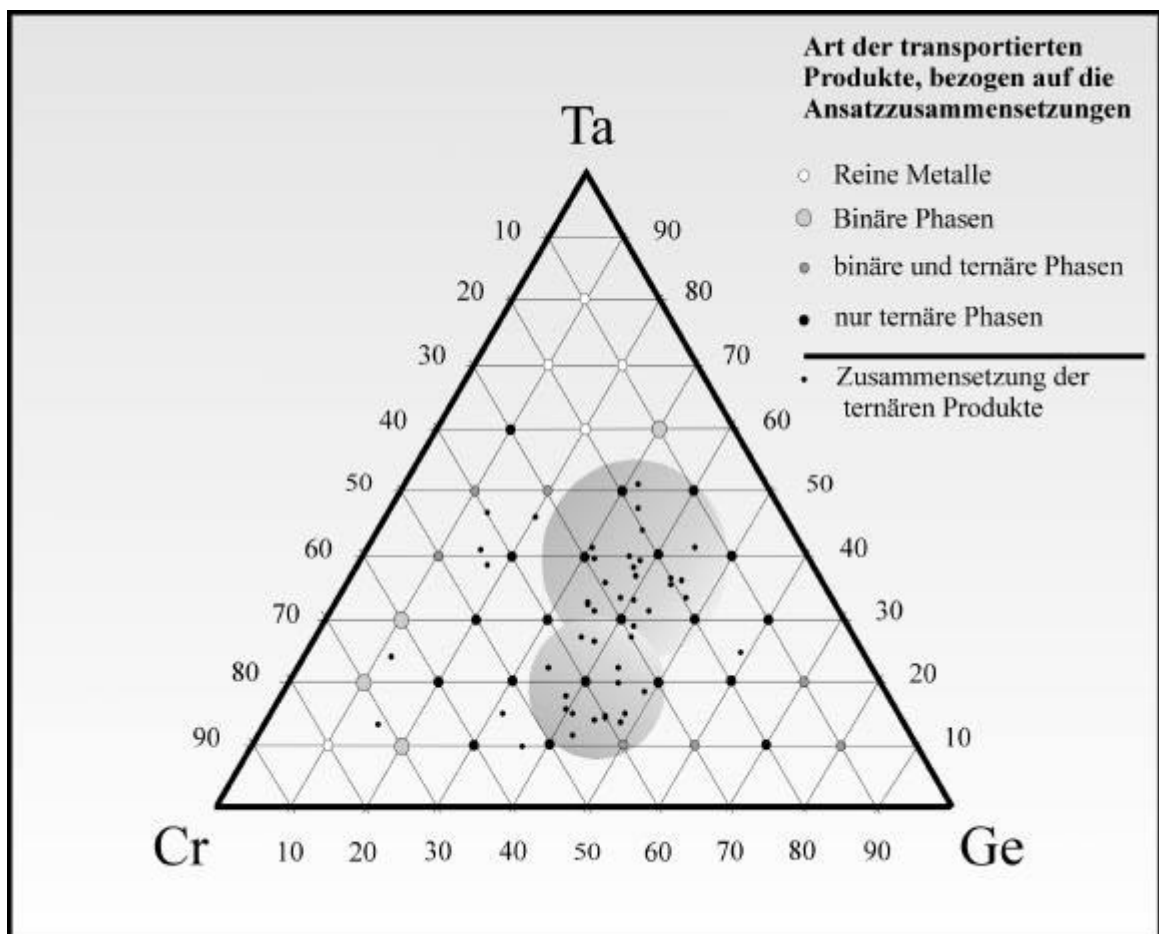


Abb. 14.6: Position der Ansätze zum Chrom-Germanium-Tantal-System; Art der transportierten Produkte – gemäß EDX- Analyse; Ergebnisse der EDX- Analysen für die ternären Produkte (grau unterlegte Zone hebt den Bereich der häufig gefundenen Kristallzusammensetzungen hervor)

Die Zusammensetzungen der transportierten Produkte waren im Zentrum des Zusammensetzungsdreiecks konzentriert, dem Bereich, der von den Existenzbereichen quasibinärer Phasen in vielen ternären intermetallischen Systemen nicht erreicht wird.

Neben den systematischen Untersuchungen zum Chrom-Germanium-Tantal-System konnte eine neue ternäre intermetallische Phase anhand von Einkristalluntersuchungen bestimmt werden.

#### 14. 2. 3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$

Einem Einkristall aus Ansatz 17 (siehe Anhang), für den mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie die Zusammensetzung  $\text{Cr}_{0,24}\text{Ge}_{0,55}\text{Ta}_{0,21}$  gefunden wurde, konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse die elementare Zusammensetzung  $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$  zugeordnet werden. Diese quasibinäre Struktur leitet sich von der binären intermetallischen Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  ab. Hierbei verteilen sich Tantalatome auf die Atomlagen des Chroms und Germaniums. Zudem nimmt in der quasibinären Struktur auch Germanium eine Atomlage des Chroms der  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Struktur ein. Durch den Einbau des dritten Elements wird eine deutliche Aufweitung der Elementarzelle in Richtung aller drei Basisvektoren erreicht. Die Gitterkonstante  $a$  ist für  $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$  um 36,7 pm,  $b$  um 9,8 pm und  $c$  um 51,3 pm größer, gegenüber der  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Zelle. Der Atomradius des Tantals ist wesentlich größer als der des Chroms (Atomradius Tantal = 134,3 pm, Atomradius Chrom = 119,0 pm [17]), so daß die Gitterkonstantenaufweitung durch die Substitution fast der Hälfte aller Chromatome verständlich wird. Der Atomradius von Germanium entspricht mit 122 pm [17] in etwa dem des Chroms, so daß der Einbau des Elements in Atomlagen des Chroms kaum Einfluß auf die Abmessungen der Elementarzelle haben kann.

Tab. 14.5: Vergleich der Kristallstrukturdaten von  $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$

Formel der Struktur	Prototyp	Raumgruppe	Gitterkonstanten		
			$a$ / pm	$b$ / pm	$c$ / pm
$\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	P n m a	1353,8(2)	503,7(1)	1628,8(2)
$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	P n m a	1317,1	493,9	1577,5

Für mehrere Atomlagen wurden Mischbesetzungen angenommen und Besetzungsfaktoren verfeinert, um ausgewogene Temperaturparameter zu erhalten. Bei der Darstellung der Struktur wurde jeweils nur das Atom mit dem größten Besetzungsfaktor berücksichtigt.

Tab. 14.6: Kristallstrukturdaten von  $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$ 

$\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $Pnma$ (No. 62)
Gitterkonstanten / pm	$a = 1353,8(2); b = 503,7(1); c = 1628,8(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{pm}^3$	$V = 1110,69$
Molvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_m = 668,97$
Zellinhalt / Formeleinheiten	$Z = 2$
Berechnete Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^3$	$\rho = 10,286$
Molgewicht / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M = 3439,95$
Kristallabmessungen / mm	$0,09 \cdot 0,37 \cdot 0,09$
Gerätetyp	Stoe, IPDS
Strahlungsart	Mo- $K_\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda = 71,073 \text{pm}$ )
Meßtemperatur / $^\circ\text{C}$	27
Meßbereich, $2\Theta / ^\circ$	$5,0 \leq 2\Theta \leq 56,0$
hkl	$-17 \leq h \leq 17, -6 \leq k \leq 6, -21 \leq l \leq 21$
Anzahl gemessener Reflexe	11862
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1471
$R_{\text{int}}$	0,149
Absorptionskorrektur	empirisch und sphärisch
Extinktionsfaktor $\epsilon$	0,0436(69)
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Volle Matrix an $F^2$ -Werten
Anzahl verfeinerter Parameter	115
$R_1; wR_2$ (alle Reflexe)	0,0438; 0,0691
$R_1 (F_0 \geq 4 \sigma)$	0,0295(1013 Reflexe)
Goof (= S)	0,580
min. / max. / $\text{e} \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$	-0,319 / 0,22

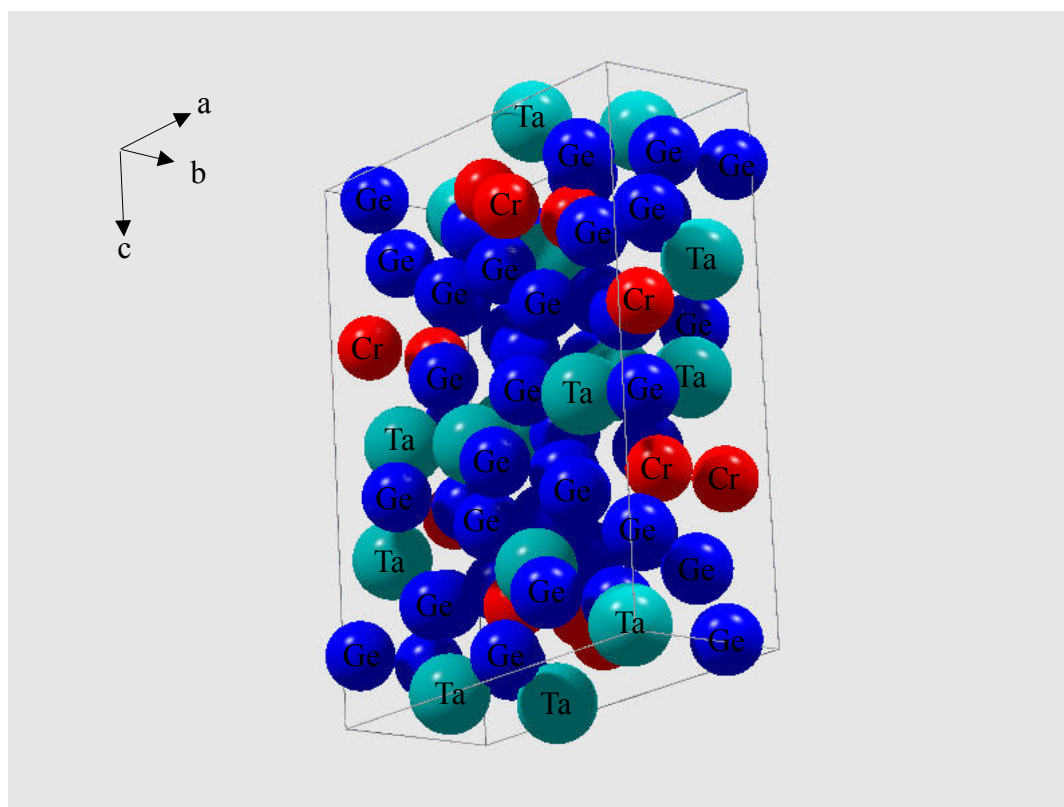
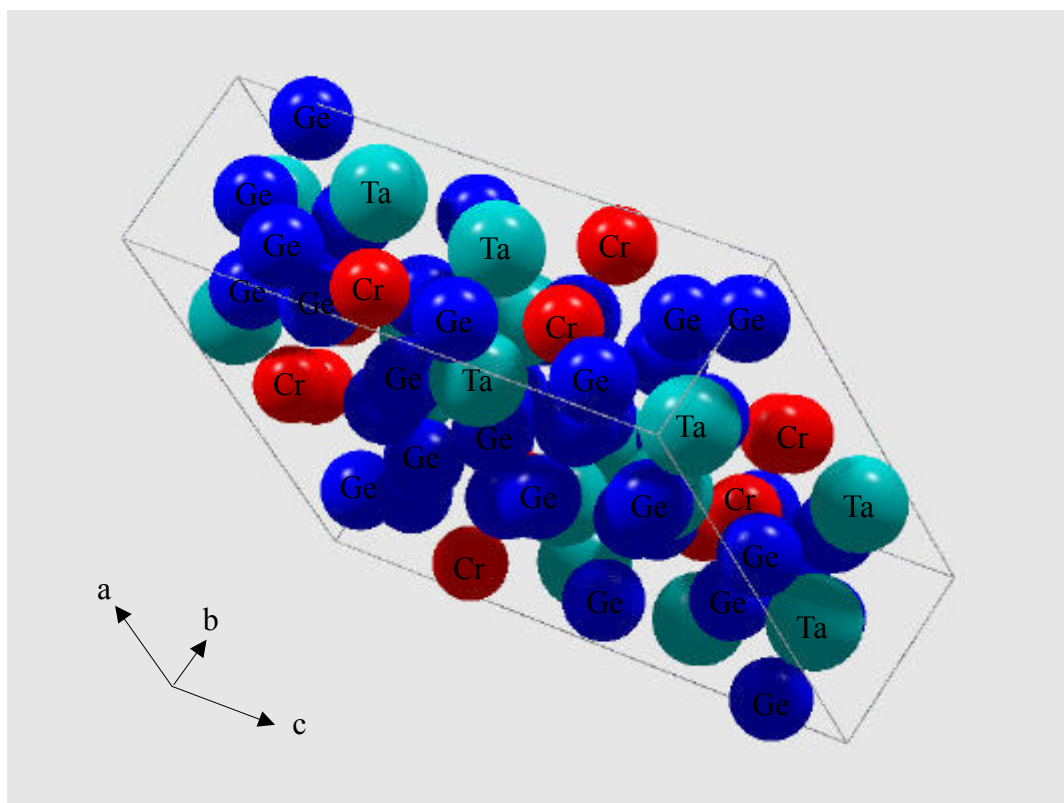


Abb. 14.7 und 14.8: Die Elementarzelle von  $\text{Cr}_7\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$



Die Atome in verschiedenen Lagen der Elementarzelle sind abgesehen von einer Spiegelebene bei einigen Atomen asymmetrisch koordiniert. Alle Koordinationspolyeder sind von der Besetzungsfehlordnung betroffen. Die jeweiligen Koordinationskugeln beinhalten zwischen 11 und 16 Atomen. Im folgenden sind die Koordinationspolyeder abgebildet.

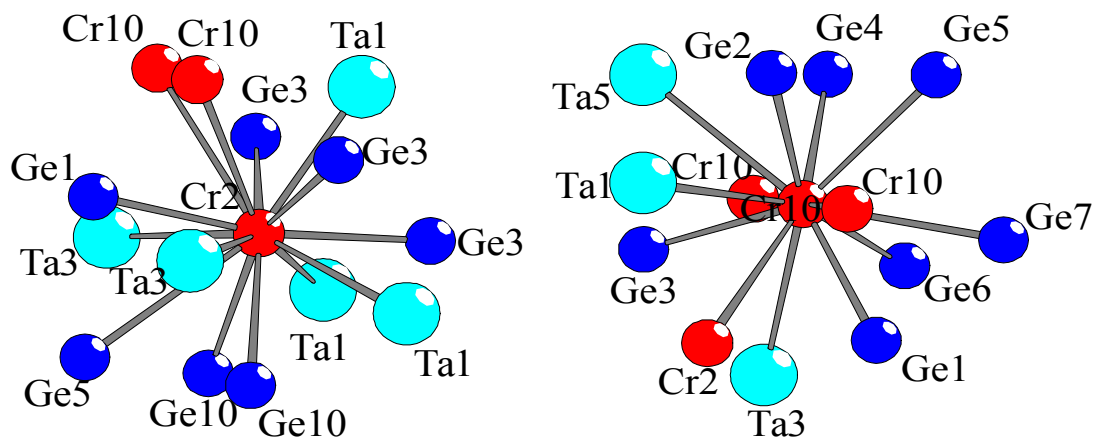


Abb. 14.9 und 14.10: Koordinationspolyeder für durch Chrom besetzte Atomlagen (Cr2 und Cr10)

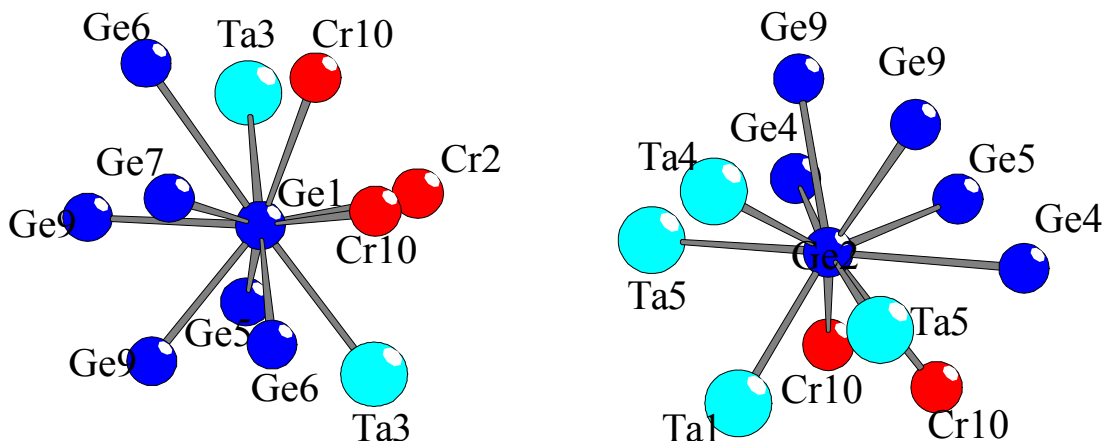


Abb. 14.11 und 14.12: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge1 und Ge2)

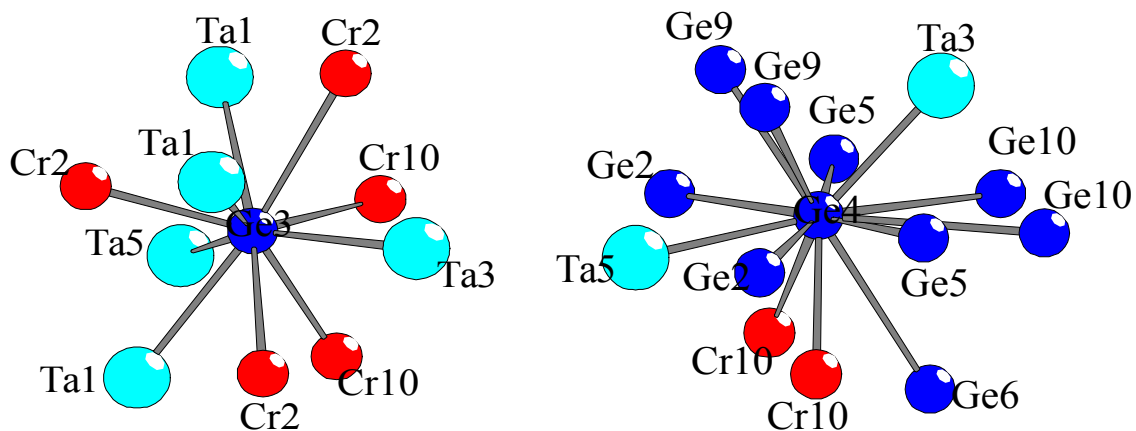


Abb. 14.13 und 14.14: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge3 und Ge4)

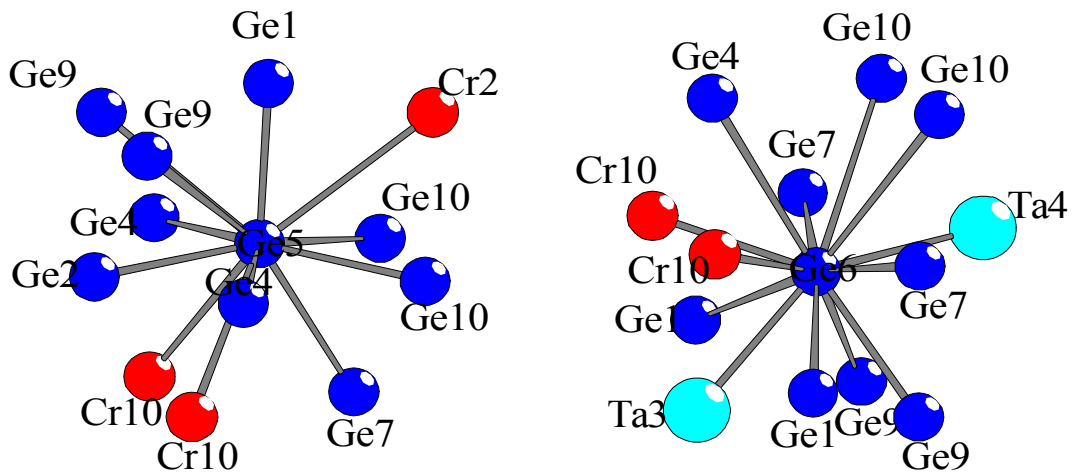


Abb 14.15 und 14.16: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge5 und Ge6)

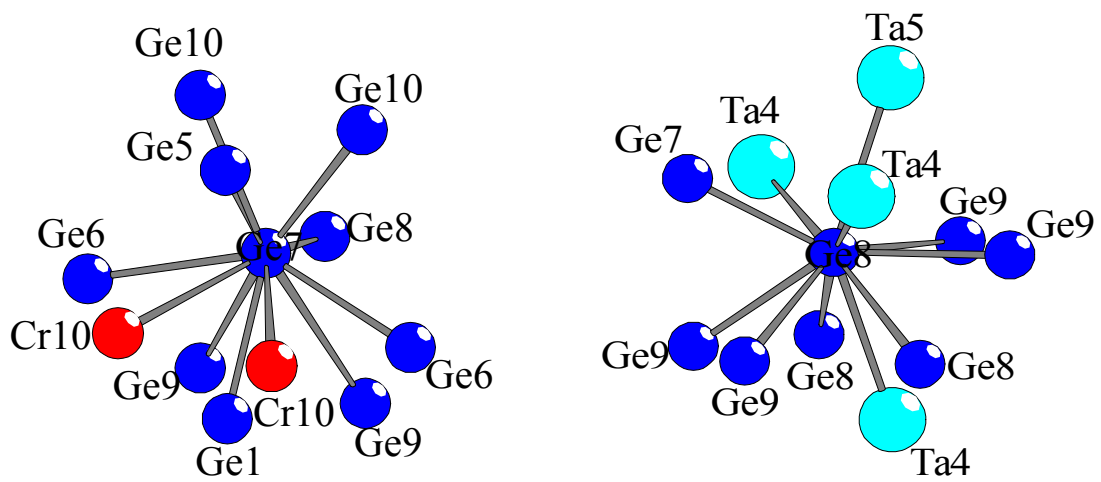


Abb. 14.17 und 14.18: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge7 und Ge8)

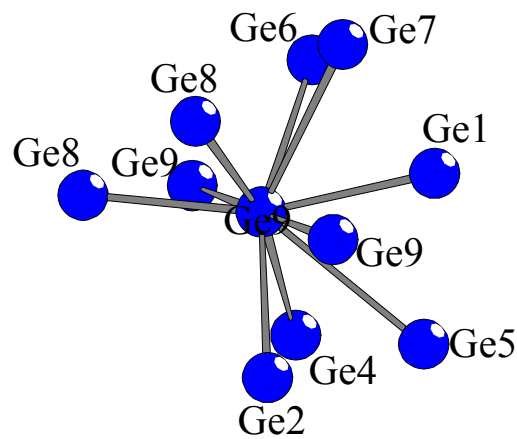


Abb. 14.19: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge9)

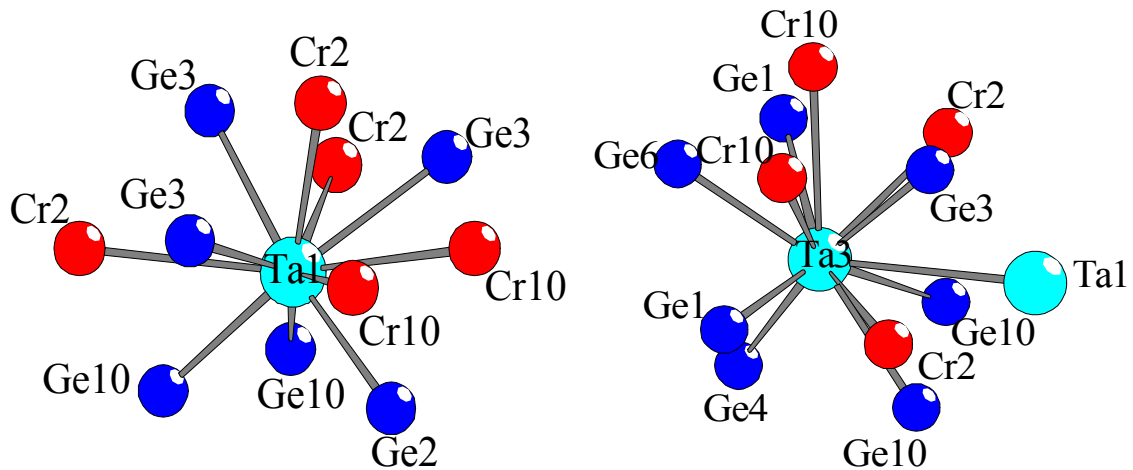


Abb 14.20 und 14.21: Koordinationspolyeder für Tantal (Ta1 und Ta3)

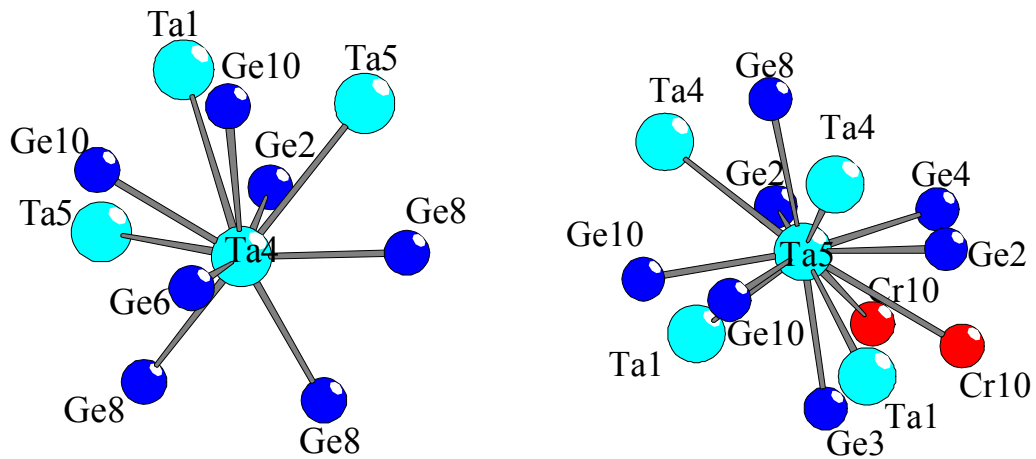


Abb. 14.22 und 14.23: Koordinationspolyeder für Tantal (Ta4 und Ta5)

Die Bindungsabstände in den 16 Koordinationspolyedern sind der Tabelle 3 im Anhang zu Kapitel 14 zu entnehmen.

Die Bearbeitung des Chrom-Germanium-Tantal-Systems stellt ein weiteres Beispiel dafür dar, daß die grundsätzlichen Tendenzen im Chemischen Transport ternärer intermetallischer Phasen belegt. Neben den neuen Strukturen ternärer Verbindungen im Cobalt-Chrom-Germanium-System ist auch hier die Darstellung einer bisher unbekannt Phase gelungen.

### 14.3 Literatur zum Kapitel 14

- [1] R. Neddermann, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck
- [2] R. Neddermann, *Dissertation*, Hannover, (1998)
- [3] M. Venkatraman, J. P. Neumann, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 8 (2), (1987)
- [4] H. Völlenklee, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittmann, *Z. Krist.*, 124, 9, (1967)
- [5] P. Israiloff, H. Völlenklee, A. Wittmann, *Monatsh. Chemie*, 105, 1387, (1974)
- [6] B. Rawal, K. P. Gupta, *J. Less-Common Met.*, 27, 65, (1972)
- [7] D. Godat, P. Feschotte, *J. Less-Common Met.*, 72, 7, (1980)
- [8] M. Kolenda, J. Stoch, A. Szytula, *J. Magn. Magn. Mater.*, 20, 99, (1980)
- [9] A. Gokhale, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 7, 5, [1986]
- [10] Ju. A. Kocerzhinskij, V. V. Pet'kov, E. A. Shishkin, *Metallofizika, Kiew*, 46, 75, (1973)
- [11] L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 257, (1963)
- [12] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, 94, 844, (1963)
- [13] H. Nowotny, A. W. Searcy, J. E. Orr, *J. Phys. Chem.*, 60, 677, (1956)
- [14] J.-O. Willerström, S. Rundqvist, *J. Sol. Stat. Chem.*, 39, 128, (1981)
- [15] J.-O. Willerström, *J. Less-Common Met.*, 86, 85, (1982)
- [16] W. G. Burgers, J. C. M. Basart, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 216, 223, (1934)
- [17] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, 91. – 100. Auflage, Berlin, New York, (1985)

## 15 Das Cobalt-Germanium-Tantal-System

### 15.1 Die Phasendiagramme

Die Phasendiagramme und sämtliche bekannten binären Verbindungen sind bereits in den Kapiteln 12 und 13 abgebildet oder aufgelistet worden und werden hier kein weiteres mal aufgeführt. Zum ternären System Cobalt-Germanium-Tantal ist bisher kein Phasendiagramm ermittelt worden. Nur drei ternäre Verbindungen sind bisher bekannt und in Tabelle 15.1 zusammengefaßt.

Tab. 15.1: Die Kristallstrukturdaten der ternären intermetallischen Phasen im Cobalt-Germanium-Tantal-System

Phase/ Metall	Raumgruppe	Prototyp	Gitterkonstanten			Literatur
			<i>a</i> / pm	<i>b</i> / pm	<i>c</i> / pm	
CoGeTa	P n m a	Co <sub>2</sub> Si	629	374	714	[1]
Co <sub>3</sub> GeTa <sub>2</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	MgZn <sub>2</sub>	487,5	487,5	781,7	[2]
Co <sub>16</sub> Ge <sub>7</sub> Ta <sub>6</sub>	F m $\bar{3}$ m	Mn <sub>23</sub> Th <sub>6</sub>	1142,0(4)	1142,0(4)	1142,0(4)	[3]

Die Phase Co<sub>16</sub>Ge<sub>7</sub>Ta<sub>6</sub> stellt eine für ternär zusammengesetzte intermetallische Verbindungen ungewöhnliche Verbindung dar. Sie steht strukturell in keinem Zusammenhang mit irgendeiner binären intermetallischen Phase der Elementkombinationen Cobalt-Germanium, Cobalt-Tantal und Germanium-Tantal und leitet sich von einem binären Strukturtyp ab, Mn<sub>23</sub>Th<sub>6</sub>.

Der Chemische Transport von intermetallischen Phasen binärer Systeme ist in den vorangehenden Kapiteln beschrieben worden. Cobalt-Germanium-Phasen konnten mit Iod endotherm (900 → 700 °C) von GERIGHAUSEN [1] chemisch transportiert werden. Die Systeme Cobalt-Tantal und Germanium-Tantal sind von NEDDERMANN [2] bearbeitet worden und sämtliche Phasen wurden exotherm transportiert (jeweils 800 → 950 °C).

Durch das Fehlen eines Phasendiagramms zu diesem intermetallischen System, das im Bereich der Abscheidungstemperatur Hinweise auf die Lage der quasibinären oder ternären Verbindungen liefern konnte, mußte für eine ausführliche Bearbeitung wieder, wie im vorigen Kapitel, flächendeckend in 10 At%-Schritten vorgegangen werden, um die Chance auf einen Transport aller denkbaren intermetallischen Verbindungen zu ermöglichen. Ausreichende experimentelle Daten zur Beurteilung des Transportverhaltens in diesem System konnten so erhalten werden. Zunächst durchgeführte sondierende Experimente sollten erste Erkenntnisse zum gemeinsamen Chemischen Transport der drei Metalle liefern.

## 15.2 Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 15.2 zeigt die Ergebnisse einer ersten kurzen Versuchsreihe mit dem Transportmittel Iod.

Tab. 15.2: Erste Versuche zum Cobalt-Germanium-Tantal-System; Metalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 31 mg); Temperaturgradient 800 → 950 °C

Quellenbodenkörperzusammensetzungen	Erwartete Phase(n) im QBK (nach Tempern)	Phase(n) im SBK	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
Co <sub>0,61</sub> Ge <sub>0,34</sub> Ta <sub>0,05</sub>	(Co(Ta)) <sub>2</sub> Ge	Co <sub>0,44</sub> Ge <sub>0,15</sub> Ta <sub>0,38</sub> Co <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,26</sub> Ta <sub>0,45</sub>	0,10
Co <sub>0,47</sub> Ge <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,05</sub>	Co <sub>5</sub> (Ge(Ta)) <sub>7</sub>	Co <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,25</sub> Ta <sub>0,46</sub> Co <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,34</sub> Ta <sub>0,37</sub>	0,07
Co <sub>0,28</sub> Ge <sub>0,28</sub> Ta <sub>0,44</sub>	(Co(Ge)) <sub>6</sub> (Ta(Ge)) <sub>7</sub> (Ge(Co)) <sub>3</sub> (Ta(Co)) <sub>5</sub>	Co <sub>0,27</sub> Ge <sub>0,28</sub> Ta <sub>0,45</sub> Co <sub>0,31</sub> Ge <sub>0,19</sub> Ta <sub>0,50</sub>	0,09
Co <sub>0,14</sub> Ge <sub>0,38</sub> Ta <sub>0,38</sub>	Ge <sub>3</sub> (Ta(Co)) <sub>5</sub>	Ge <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,52</sub> Ge <sub>0,45</sub> Ta <sub>0,55</sub>	0,12

Der Chemische Transport zeigte sich auch in dieser Versuchsreihe uneinheitlich. Alle Elemente waren zwar gemeinsam transportierbar. Es war aber tendenziell eine Anreicherung von Tantal und eine Abreicherung von Cobalt und Germanium in der Mehrzahl der transportierten Produkte zu erkennen. Die Tantalkonzentration blieb im Senkenraum aller Reaktionsräume recht hoch zwischen 35 – 50 At%, gleich, welche Konzentration dieses Metall im Ansatz aufwies. Die Anreicherung durch den Chemischen Transport ließ mit steigender Tantalkonzentration im Ansatz nach und war nicht über rund 55 At% Tantalanteil im Senkenbodenkörper zu erhöhen. Dementsprechend reduzierte sich die Abreicherung der beiden anderen Elemente, wobei Germanium offensichtlich in stärkeren Maße als Cobalt transportiert werden konnte.

Eine ausführliche Versuchsreihe sollte im Temperaturgradienten 750 → 900 °C durchgeführt werden, um auch relativ niedrig schmelzende Phasen, abgeleitet vom Cobalt-Germanium-System, zu erreichen. Der Transportmitteldruck lag hier wiederum bei ca. 1,5 bar. Die Tabellen 1 und 2 im Anhang zu Kapitel 15 zeigen die experimentellen Ergebnisse dieser Versuchsreihe und die mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie erhaltenen Ergebnisse zu den Strukturen der einzelnen Verbindungen. Die Abbildungen 15.1 und 15.2 zeigen Beispiele von Einkristallen ternärer Zusammensetzung.

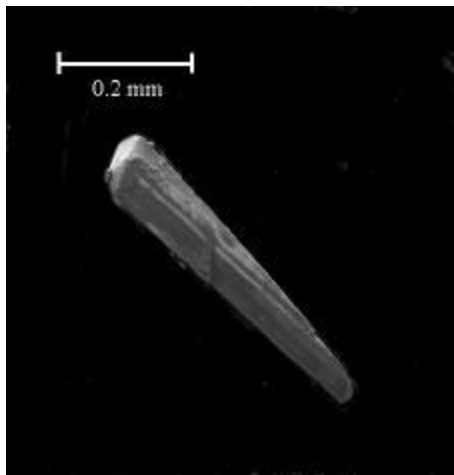


Abb. 15.1:  $\text{Co}_{0,30}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,36}$

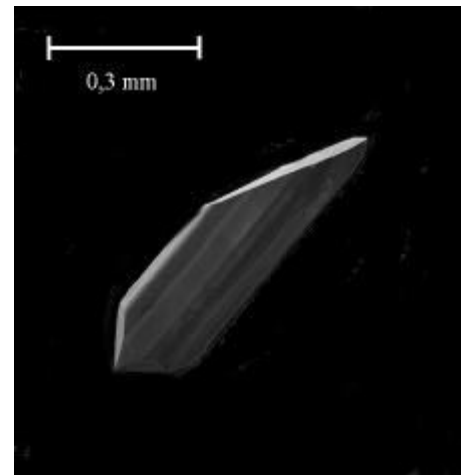
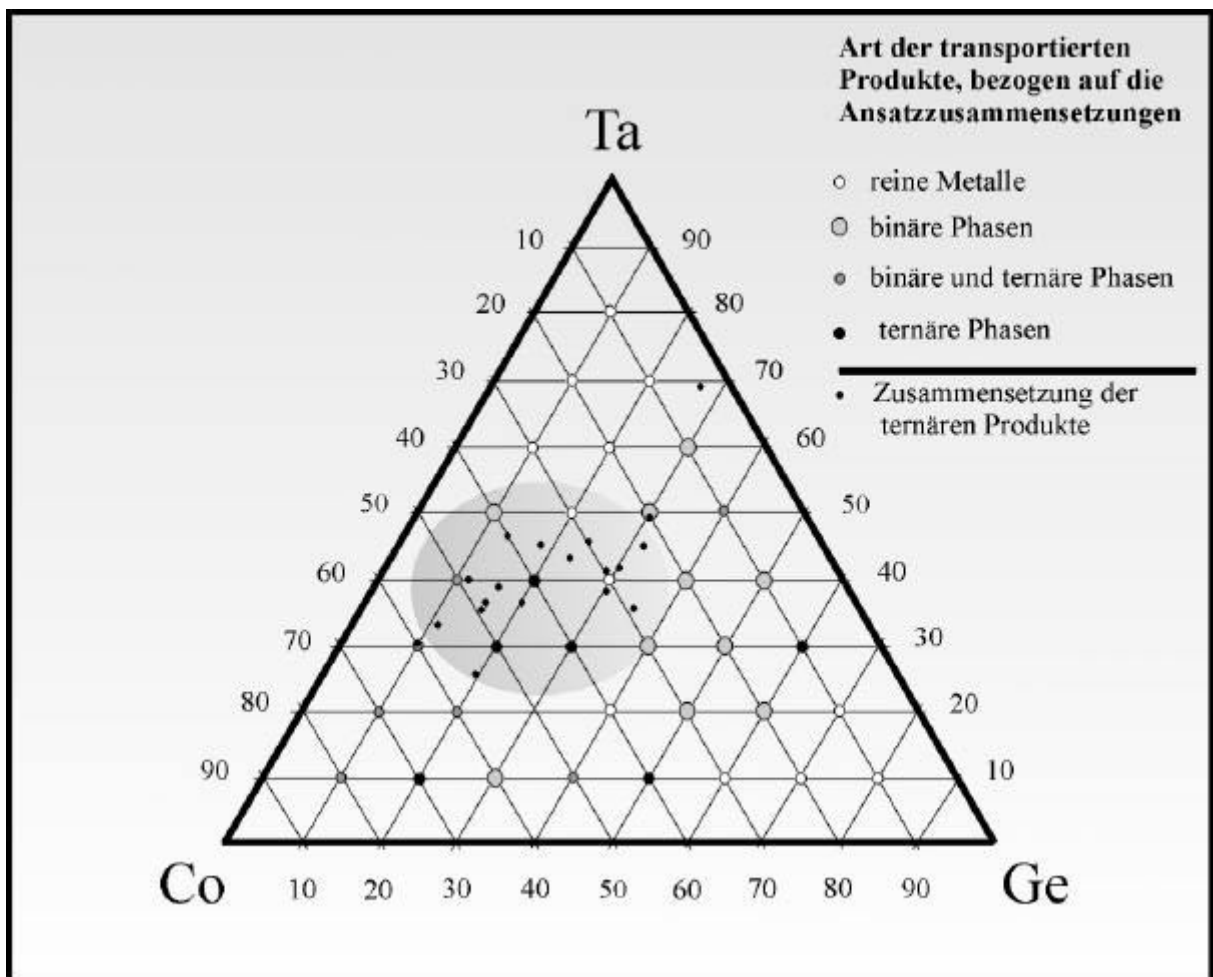


Abb. 15.2:  $\text{Co}_{0,24}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,46}$

Abbildung 15.3 zeigt die gesammelten Ergebnisse aller 36 Ansätze. In dieser graphischen Aufbereitung der Versuchsreihe ist einfach abzulesen, welche Art von Produkten für eine definierte Ansatzzusammensetzung gefunden werden konnten. Die Zuordnung eines weißen, grauen oder schwarzen Farbtones zu einer Ansatzposition im ternären Zusammensetzungsbereich drückt aus, ob ein, zwei oder drei Elemente transportiert wurden. Zusätzlich sind die Ergebnisse der EDX-Analysen eingetragen. Für eine größere Übersichtlichkeit der

Darstellung wurden zusätzlich nur die ternären Zusammensetzungen der analysierten Kristalle eingetragen.

Es waren teilweise mehrere ternäre Zusammensetzungen pro Senkenbodenkörper zu finden. Diese lagen weit auseinander. Um dennoch einen Überblick darüber zu liefern, wie wenig die Produktzusammensetzungen von denen der Edukte abhängen, sind in Abbildung 15.4 die EDX-Analysen der ternären Produkte mit den Positionen der Ansätze verknüpft.



**Abb. 15.3:** Position der Ansätze im Cobalt-Germanium-Tantal-System und Art der transportierten Produkte - gemäß EDX-Analyse - und die Zusammensetzungen der transportierten ternären Kristalle (grau unterlegte Zone hebt den Bereich der häufig gefundenen Kristallzusammensetzungen hervor)

Es ergibt sich aus der Abbildung 15.3, daß die Zahl der Versuche, in denen Produkte ausschließlich ternärer Zusammensetzungen gefunden werden konnten, sehr gering war.

Die Tendenzen, die die Sondierungsversuche aufzeigten, ließen sich kaum bestätigen. Erst bei höheren Cobaltkonzentrationen um ca. 40 At% wurde dieses Element transportiert und generell war die Cobaltkonzentration im Senkenbodenkörper geringer als im Quellenbo-



denkörper, solange drei Elemente in der Senke erschienen (Vergleich: Tabelle 1 im Anhang zum Kapitel 15).

Es zeigte sich, daß die Germaniumkonzentrationen in der Senke vielfach ungefähr denen im Quellenbodenkörper entsprachen, während Tantal nur ca. 25 – 45 At% im transportierten Bodenkörper ausmachte. Tantalarme Ansätze zeigten dementsprechend eine kräftige Anreicherung, bei tantalreichen Ansätzen entsprach die Konzentration in der Senke ungefähr der in der Quelle, was den Beobachtungen in den sondierenden Versuchen entsprach. Diese Tendenzen im Chemischen Transport des Cobalt-Germanium-Tantal-Systems konnten allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Steuerung der Transportreaktionen durch die Quellenbodenkörperzusammensetzungen in diesem Transportsystem nicht möglich war. Die Unterschiede zwischen Quellen- und Senkenbodenkörpern waren zu ausgeprägt.

In Versuchen, deren Produkte nur binäre Phasen waren, konnte die direkte Abhängigkeit des Transportverhaltens von den Quellenbodenkörperzusammensetzungen wieder beobachtet werden. Insofern zeigt das Transportverhalten binärer und ternärer intermetallischer Phasen Unterschiede auch im direkten Vergleich. Daher sind in Abbildung 15.4 nur die Versuche berücksichtigt, deren Produkte zumindest teilweise alle drei Elemente beinhalten, um für diese Fälle das fast richtungslose Transportverhalten zu illustrieren: Die Zusammensetzungen der Ansätze sind daraus ersichtlich. Die eingetragenen Pfeile deuten auf die verschiedenen Zusammensetzungen der analysierten Produkte.

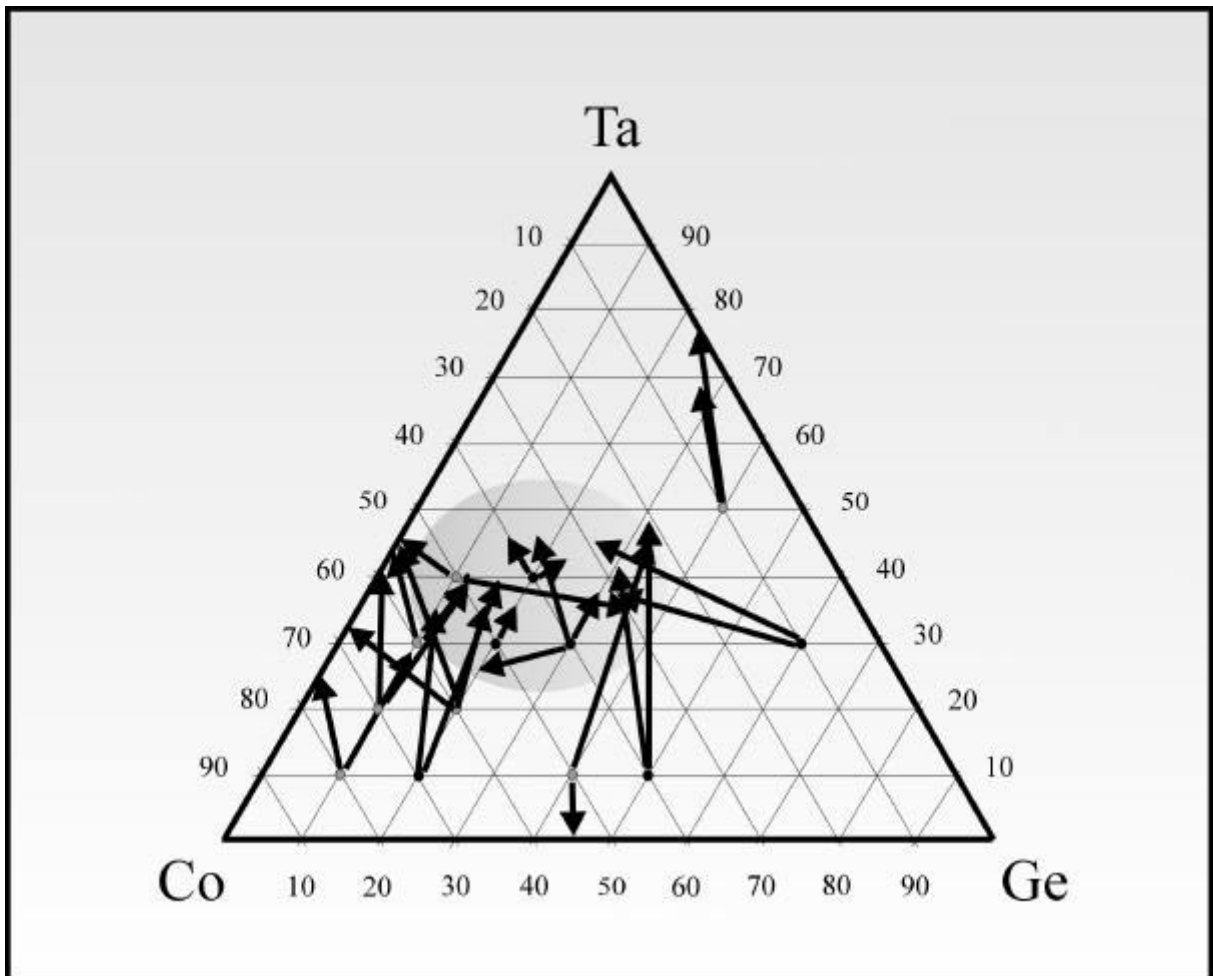


Abb. 15.4: Der Chemische Transport im Cobalt-Germanium-Tantal-System; Ansätze mit Produkten ternärer Zusammensetzungen und die zugehörigen Produkte (Skalierung in At%)

Die Abweichungen zwischen den Zusammensetzungen des transportierten und des eingesetzten Bodenkörpers betrug z. T. mehr als 30 At% je Komponente, die elementare Zusammensetzung der Produkte konnte nur geringfügig beeinflusst werden. Die erwähnte Tendenz, Tantal in den ternär zusammengesetzten Senkenbodenkörpern anzureichern, ist in der Abbildung direkt abzulesen.

Den entsprechenden Ansätzen konnten vorwiegend Strukturen der binären Cobalt-Tantal-Phasen zugeordnet werden, wenn auch teilweise nur unsicher, da in Einzelfällen keine sehr genauen Strukturaufklärungen möglich waren. Auch in diesem System konnten ternär zusammengesetzte Produkte nicht einphasig hergestellt werden. Die darstellbaren ternären (eigentlich: quasibinären) Verbindungen stimmten in den Gitterparametern nicht genau mit den zugehörigen binären Phasen überein. Mögliche neue Verbindungen, strukturell unabhängig von den binären Phasen, konnten darüber hinaus hinter den teilweise nicht indizierbaren Pulverdiffraktogrammen stehen. Umfassende Einkristallstrukturanalysen scheiterten jedoch an den unüberschaubaren Mengen unterschiedlicher Produkte, die im Verlaufe der

experimentellen Arbeiten zum Chemischen Transport anfielen. Die Möglichkeiten alle Produkte auf diese Art ausführlich analytisch zu bearbeiten war nicht gegeben.

Das Cobalt-Germanium-Tantal-System ist ein weiteres Beispiel ternärer intermetallischer Systeme, welches die in den Kapiteln 12 und 13 beschriebenen grundlegenden Beobachtungen zum Chemischen Transport ternärer Phasen bestätigt:

Prinzipiell ist ein Chemischer Transport mit Iod möglich, die thermodynamischen Bedingungen konnten weitgehend von den binären intermetallischen Systemen zugehöriger Elementkombinationen abgeleitet werden.

Die Steuerung des Transports durch die Elementkonzentrationen im Quellenbodenkörper ist jedoch eingeschränkt. Meist scheiden sich Produkte deutlich unterschiedlicher Zusammensetzungen im Bereich der Ansatzzusammensetzung ab. Sobald das abgeschiedene kristalline Material ausschließlich binäre intermetallische Phasen enthält, ist die direkte Abhängigkeit Quellenbodenkörper – Senkenbodenkörperzusammensetzung, wie sie für die binären Systeme besteht, wieder zu beobachten.

---

### 15.3 Literatur zum Kapitel 15

- [1] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover, (1996)
- [2] R. Neddermann, *Dissertation*, Universität Hannover, (1998)
- [3] E. Ganglberger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, 98, 95, (1967)
- [4] M. Yu. Teslyuk, V. Ya. Markiv, E. I. Gladyshevskii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 5, 364, (1964)
- [5] E. I. Hladyshevsky, V.Y. Markiv, Y. B. Kuzma, *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR*, (4), 481, (1962)

## 16 Zusammenfassung und Perspektiven

Der Chemische Transport intermetallischer Phasen konnte im Rahmen dieser Dissertation erfolgreich bearbeitet werden.

Zu den binären und ternären intermetallischen Systemen wurden mehrere wichtige Beiträge geliefert:

1. Auch intermetallische Phasen mit Elementen der vierten Nebengruppe sind unter bestimmten Umständen chemisch transportierbar. Hier spielt das jeweils zweite Element eine entscheidende Rolle. Der Chemische Transport von Titan ist gemeinsam mit Silicium oder Germanium in guten Ausbeuten möglich. Verschiedene Transportmittel können Verwendung finden. Weitere Elementkombinationen mit Titan und auch Zirkonium konnten aufgrund zu starker Reaktionen dieser Metalle mit dem Quarzglas der Ampullenwandungen nicht erfolgreich bearbeitet werden.
2. Die Systeme Kupfer-Germanium und Kupfer-Silicium sind eindrucksvolle Beispiele zur Bestätigung bereits bekannter Einflußgrößen Chemischer Transportreaktionen. Selbst die in ihren Konzentrationsverhältnissen sehr eng beieinander liegenden Phasen sind durch gezielte Variation der Ansatzzusammensetzungen, maximal gemeinsam mit einer weiteren Verbindung, abscheidbar. Für das Kupfer-Silicium-System ist einschränkend zu bemerken, daß die Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzungen zwar mit den bekannten Phasen in Zusammenhang zu bringen sind. Einkristallstrukturbestimmungen und Auswertungen von Pulverdiffraktogrammen liefern jedoch aufgrund von Kristallisationsfehlern keine verwertbaren Lösungen.
3. Die Bearbeitung des Titan-Germanium-Systems ergibt Hinweise dafür, daß die Verbindung  $Ti_6Ge_5$  unter tieferen Temperaturen thermodynamisch nicht stabil ist. Verschiedene Präparationsmethoden und der Verlauf der unterschiedlichen Chemischen Transportversuche liefern keine gegenteiligen Ergebnisse
4. Die thermodynamischen Modellrechnungen nach der Kp-Methode werden durch Berechnungen mit CVTrans abgelöst. Diese Methode liefert (für CVTrans unter in-stationären Bedingungen) Ergebnisse, die mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.
5. Der Chemische Transport ternärer intermetallischer Phasen ist nicht nur, wie zu erwarten, möglich, sondern in mehreren Beispielen auch recht gut steuerbar. Die

Kristallisation erhaltener Verbindungen ist z. T. gut, wenn auch nicht von der Qualität wie im Falle des Chemischen Transports binärer Verbindungen.

6. Es ist gelungen, vorher unbekannte quasibinäre intermetallische Verbindungen darzustellen und strukturell zu bestimmen. Echte ternäre Verbindungen sind nicht gefunden worden. Damit kann der Chemische Transport intermetallischer Phasen nun auch der Darstellung neuer Phasen dienen, die aufgrund der oftmals ausreichenden Kristallgüte in Einkristallanalysen strukturell bestimmbar sind. Nicht verschwiegen werden soll hier die Schwierigkeit, genaue Anteile der drei Elemente zu bestimmen, da die Atomformfaktoren der Metalle oft ähnlich groß sind. Hier kann die Einkristallstrukturanalyse allerdings durch Elementaranalysen ergänzt werden.
7. Zwar können Chemische Transportreaktionen nicht dazu herangezogen werden, unbekannte ternäre Phasendiagramme ausführlich zu untersuchen, das Sammeln einzelner Indizien über die Lage und Ausdehnung bestimmter quasibinärer Verbindungen ist aber möglich.

Die Bearbeitung aller ternären intermetallischen Systeme kann nicht auf eine ähnlich genaue Untersuchung abzielen, wie sie für binäre intermetallische Phasen durchgeführt wird. Die Zahl durchzuführender Experimente ist hierfür zu groß.

Es ist darüber hinaus für die grundsätzlichen Aussagen zum chemischen Transport ternärer intermetallischer Phase unerheblich, für jede erreichbare Phase eine ausführliche Strukturauflärung zu erreichen. Die Kombination von EDX-Analysen mit den Methoden der Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern liefert immer ausreichende Informationen, um die Position der Produkte in den jeweiligen Phasendiagrammen zu bestimmen.

Mit den umfangreichen Erkenntnissen ist das Potential Chemischer Transportreaktionen allerdings nicht ausgeschöpft. Einige Fragen sind noch zu klären.

Eine sehr genaue Bearbeitung nur eines ternären intermetallischen Systems könnte Gegenstand weitergehender Forschungen sein. Die Frage, ob mit verfeinerten Reaktionsbedingungen auch hier alle Verbindungen dargestellt werden können, sollte ausführlich erörtert werden. Hierbei wäre es möglich, weitere neue quasibinäre Phasen oder sogar ternäre Verbindungen zu erhalten.

Die Notwendigkeit, dann in jedem Einzelfall genaue Analysen von den transportierten Kristallen anzufertigen, sowie die oftmals gegebene Schwierigkeit, Pulverdiffraktogramme bis ins Detail lösen zu können, erfordern viel Zeit, zumal alternative Methoden, wie Einkristalluntersuchungen noch langwieriger sind. Zudem stehen die erforderlichen Geräte nicht permanent zur Verfügung.

## 17 Anhang

### 17.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Reaktionsraumes einer Chemischen Transportreaktion	5
Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Chemischen Transportexperimentes	7
Abb. 4.1: Aufbau einer Transportwaage	20
Abb. 5.1: Schematische Darstellung einer Hochvakuumapparatur	23
Abb. 5.2: Ofenkonstruktion für einen Zweizonentransport	23
Abb. 6.1: Das Phasendiagramm des Titan-Germanium-Systems	25
Abb. 6.2: Titankristall	29
Abb. 6.3: $Ti_5Ge_3$ - Kristall	29
Abb. 6.4: $TiGe_2$ - Kristalle	29
Abb. 6.5: Germanium- Kristall	29
Abb. 6.6: Die Bromkapillare mit vorbereiteter Quarzampulle	33
Abb. 6.7: Transportwaageprotokoll zum Chemischen Transportversuch von $Ti_6Ge_5$	38
Abb. 6.8: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Titan-Germanium-System, Quellenbodenkörper $Ti_5Ge_3$	43
Abb. 6.9: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Titan-Germanium-System, Quellenbodenkörper $Ti_5Ge_3$ und $TiGe_2$ in gleichen Gewichtsanteilen	44
Abb. 6.10: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im Titan-Germanium-System; Quellenbodenkörper $TiGe_2$	45
Abb. 7.1: Das Phasendiagramm des Kupfer-Germanium-Systems	49
Abb. 7.2: $Cu_3Ge$ - Kristall	53
Abb. 7.3: $Cu_5Ge$ - Kristalle	53
Abb. 7.4: Die Gasphasenlöslichkeiten von Kupfer und Germanium mit dem Transportmittel Iod; Quellenbodenkörper $Cu_{0,76}Ge_{0,24}$	59
Abb. 8.1: Das Phasendiagramm des Kupfer-Silicium-Systems	61
Abb. 8.2: Kupfer-Silicium-Quasikristalle der Zusammensetzung $Cu_{0,75}Si_{0,25}$	67
Abb. 8.3: Kupfer-Silicium-Quasikristalle der Zusammensetzung $Cu_{0,75}Si_{0,25}$	67
Abb. 10.1: Schema zum Chemischen Transportverhalten ternärer intermetallischer Phasen	75
Abb. 11.1: Das Kupfer-Germanium-System	77
Abb. 11.2: Das Kupfer-Zinn-System	78
Abb. 11.3: Das Kupfer-Germanium-Zinn-Phasendiagramm; isothermer Schnitt bei 20 °C	80
Abb. 11.4: $Cu_{0,76}Ge_{0,10}Sn_{0,14}$	84
Abb. 11.5: $Cu_{0,77}Ge_{0,14}Sn_{0,09}$	84
Abb. 12.1: Das Cobalt-Germanium- Phasendiagramm	87
Abb. 12.2: Das Chrom-Germanium-Phasendiagramm	88
Abb. 12.3: Das Chrom-Cobalt-Phasendiagramm	89
Abb. 12.4: Schema für die Berechnung der ausführlichen Versuchsreihen im Cobalt-Chrom-Germanium-System	91
Abb. 12.5: Position der Ansätze im Cobalt-Chrom-Germanium-System und Art der transportierten Produkte - gemäß EDX-Analyse	100

Abb. 12.6: Zusammenhang zwischen Quellenbodenkörperzusammensetzungen und Senkenbodenkörperzusammensetzungen (EDX-Analysen) aus den Chemischen Transportversuchen zum Cobalt-Chrom-Germanium-System	101
Abb. 12.7: Quellenbodenkörperzusammensetzungen und die durch Röntgenstrukturanalyse gefundenen Verbindungen in der Senke	101
Abb. 12.8: Kristall der Zusammensetzung $\text{Co}_{0,43}\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,23}$ , $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ -Struktur	104
Abb. 12.9: Kristall der Zusammensetzung $\text{Co}_{0,46}\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,20}$ , $\text{Co}_5\text{Ge}_3$ -Struktur	104
Abb. 12.10: Kristall der Zusammensetzung $\text{Co}_{0,13}\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,27}$ , $\text{Cr}_3\text{Ge}$ -Struktur	105
Abb. 12.11: Kristall der Zusammensetzung $\text{Co}_{0,30}\text{Cr}_{0,58}\text{Ge}_{0,12}$ , $\sigma$ -CoCr-Struktur	105
Abb. 12.12: Die Elementarzelle von CoCrGe	108
Abb. 12.13: Die Elementarzelle von CoCrGe	108
Abb. 12.14: Die Elementarzelle von $\text{Co}_3\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{17}$	111
Abb. 12.15: Elementarzelle von $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ ( $\sigma$ -Phase)	112
Abb. 12.16: Beispiele für Koordinationspolyeder in der Struktur von $\sigma$ -CoCr ( $\text{Co}_7\text{Cr}_8$ )	114
Abb. 13.1: Das Cobalt-Nickel-Tantal-System; isothermer Schnitt bei 1000 °C	116
Abb. 13.2: Das Cobalt-Nickel-System	117
Abb. 13.3: Das Cobalt-Tantal-System	117
Abb. 13.4: Das Nickel-Tantal-System	118
Abb. 13.5: Die berechneten Ansätze in Relation zu den vorhandenen intermetallischen Phasen im Cobalt-Nickel-Tantal-System im isothermen Schnitt bei 1000 °C	122
Abb. 13.6: $\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,49}\text{Ta}_{0,36}$	124
Abb. 13.7: $\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,49}\text{Ta}_{0,31}$	124
Abb. 13.8: $\text{Co}_{0,40}\text{Ni}_{0,20}\text{Ta}_{0,40}$	124
Abb. 13.9: $\text{Co}_{0,46}\text{Ni}_{0,17}\text{Ta}_{0,37}$	124
Abb. 13.10: $\text{Co}_{0,30}\text{Ni}_{0,31}\text{Ta}_{0,39}$	125
Abb. 13.11: $\text{Co}_{0,26}\text{Ni}_{0,37}\text{Ta}_{0,37}$	125
Abb. 13.12: Der isotherme Schnitt durch das Cobalt-Nickel-Tantal-System bei 1000 °C, die Position der Ansätze und die gefundenen Zusammensetzungen der Produkte	125
Abb. 13.13: Der isotherme Schnitt durch das Cobalt-Nickel-Tantal-System bei 1000 °C, die Position der Ansätze und die pulverdiffraktometrisch gefundenen Strukturen von Verbindungen in diesem System	129
Abb. 14.1: Das Chrom-Tantal-System	132
Abb. 14.2: $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,36}\text{Ta}_{0,44}$	138
Abb. 14.3: $\text{Cr}_{0,13}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,47}$	138
Abb. 14.4: $\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,27}$	138
Abb. 14.5: $\text{Cr}_{0,47}\text{Ge}_{0,47}\text{Ta}_{0,06}$	138
Abb. 14.6: Position der Ansätze zum Chrom-Germanium-Tantal-System; Art der transportierten Produkte – gemäß EDX-Analyse; Ergebnisse der EDX-Analysen für die ternären Produkte (grau unterlegte Zone hebt den Bereich der häufig gefundenen Kristallzusammensetzungen hervor)	139
Abb. 14.7: Die Elementarzelle von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	142
Abb. 14.8: Die Elementarzelle von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	142
Abb. 14.9 und 14.10: Koordinationspolyeder für durch Chrom besetzte Atomlagen (Cr2 und Cr10)	143
Abb. 14.11 und 14.12: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge1 und Ge2)	143
Abb. 14.13 und 14.14: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge3 und Ge4)	143

---

<b>Abb. 14.15 und 14.16: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge5 und Ge6)</b>	<b>144</b>
<b>Abb. 14.17 und 14.18: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge7 und Ge8)</b>	<b>144</b>
<b>Abb. 14.19: Koordinationspolyeder für Germanium (Ge9)</b>	<b>144</b>
<b>Abb. 14.20 und 14.21: Koordinationspolyeder für Tantal (Ta1 und Ta3)</b>	<b>145</b>
<b>Abb. 14.22 und 14.23: Koordinationspolyeder für Tantal (Ta4 und Ta5)</b>	<b>145</b>
<b>Abb. 15.1: <math>\text{Co}_{0,30}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,36}</math></b>	<b>149</b>
<b>Abb. 15.2: <math>\text{Co}_{0,24}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,46}</math></b>	<b>149</b>
<b>Abb. 15.3: Position der Ansätze im Cobalt-Germanium-Tantal-System, Art der transportierten Produkte - gemäß EDX-Analyse - und die Zusammensetzungen der transportierten ternären Kristalle (grau unterlegte Zone hebt den Bereich der häufig gefundenen Kristallzusammensetzungen hervor)</b>	<b>150</b>
<b>Abb. 15.4: Der Chemische Transport im Cobalt-Germanium-Tantal-System; Ansätze mit Produkten ternärer Zusammensetzungen und die zugehörigen Produkte</b>	<b>152</b>



## 17. 2 Tabellenverzeichnis

Tab. 5.1:	Chemikalienliste zur Dissertation	24
Tab. 6.1:	Das System Titan/ Germanium, Kristallstrukturdaten	26
Tab. 6.2 :	Transportexperimente im Temperaturgradienten 900 → 700 °C ; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 33 mg)	28
Tab. 6.3:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 900 → 700 °C; Gesamtmetalleinwaage 300 mg; Ioddruck 1,5 bar (Einwaage: 33 mg)	30
Tab. 6.4:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 900 → 700 °C; Ansatzzusammensetzung $Ti_{0,56}Ge_{0,44}$ ; Transportmitteldruck variiert	32
Tab. 6.5:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 900 → 700 °C ; Gesamtmetalleinwaage 300 mg; Bromdruck 1 – 2 bar	34
Tab. 6.6:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 700 → 800 °C; Gesamtmetalleinwaage 300 mg; Transportmitteldruck :1 bar $Ga_2I_6$ + 0,1 bar $I_2$ (18 mg Ga, 101 mg $I_2$ )	36
Tab. 6.7:	Thermodynamische Daten der festen und gasförmigen Spezies im Titan-Germanium-System	40
Tab. 6.8:	Endergebnisse der instationären CVTrans- Kalkulationen; Transportgradient: 900 → 700 °C; Transportmittel: $I_2$ 33 mg; Einwaage 300 mg	46
Tab. 7.1:	Das System Kupfer/ Germanium, Kristallstrukturdaten	50
Tab. 7.2:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 600 → 700 °C Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck : 1,5 bar	52
Tab. 7.3:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 570 → 630 °C Gesamteinwaage: 300 mg; Ioddruck :1,5 bar	54
Tab. 7.4:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 570 → 630 °C; Gesamteinwaage: 300 mg; Transportmittel: Brom	55
Tab. 7.5:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 800 → 600 °C; Gesamteinwaage: 300 mg; 1 bar $Ga_2I_6$ + 0,1 bar $I_2$ (18 mg Ga, 101 mg $I_2$ )	56
Tab. 7.6:	Kristallographische Daten der transportierten Kupfer-Germanium-Phasen	57
Tab. 7.7:	Thermodynamische Daten fester und gasförmiger Spezies im Kupfer-Germanium-System	58
Tab. 8.1 :	Das Kupfer-Silicium-System ; Kristallstrukturdaten	63
Tab. 8.2:	Transportversuche im Kupfer-Silicium-System; Temperatur: 1000 → 800 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 29 mg)	65
Tab. 8.3:	Transportversuche im Kupfer-Silicium-System; Temperaturgradient 600 → 700 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)	66
Tab. 8.4:	Transportversuche im Kupfer-Silicium-System; Temperaturgradient 850 → 650 °C und 900 → 800 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Transportmittel: Galliumiodid, 1 bar $Ga_2I_6$ - Transportmitteldruck + 0,1 bar Ioddruck (berechnet für 20 °C)	69
Tab. 11.1:	Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Kupfer-Germanium-Zinn-Systems erwartet werden können	79
Tab. 11.2:	Das Kupfer-Germanium-Zinn-System; Kristallstrukturdaten	79
Tab. 11.3 :	Transportexperimente im Temperaturgradienten 600 → 700 °C; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)	81

Tab. 11.4 :	Transportexperimente im Temperaturgradienten 530 → 580 °C (1); Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 36 mg)	82
Tab. 11.5:	Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristalldaten und zugehörige binäre Strukturen im Kupfer-Germanium-Zinn-System	83
Tab. 12.1:	Versuche zum Cobalt-Chrom-System, Transportmittel: Iod (1,5 bar); Einwaage 31 mg; Temperaturgradient 800 → 950 °C	90
Tab. 12.2:	Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Cobalt-Chrom-Germanium-Systems auftreten können	92
Tab. 12.3:	Versuche zum Cobalt-Chrom-Germanium-System, Transportmittel: Iod (1,5 bar); Einwaage 31 mg; Temperaturgradient 800 → 950 °C	94
Tab. 12.4:	Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Chrom-Germanium-System; Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C	95
Tab. 12.5:	Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristalldaten und zugehörige binäre Strukturen im Cobalt-Chrom-Germanium-System	98
Tab. 12.6:	Übersicht der in Einkristallstrukturanalysen bestimmten quasibinären Strukturen von intermetallischen Phasen des Cobalt-Chrom-Germanium-System	105
Tab. 12.7:	Vergleich der Kristallstrukturdaten von $\text{Co}_3\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{17}$ und $\text{Cr}_3\text{Ge}$	106
Tab. 12.8:	Kristallstrukturdaten von $\text{CoCrGe}$	107
Tab. 12.9:	Vergleich der Kristallstrukturdaten von $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$ und $\text{Cr}_3\text{Ge}$	109
Tab. 12.10:	Kristallstrukturdaten von $\text{Co}_3\text{Cr}_{60}\text{Ge}_{17}$	110
Tab. 12.11:	Kristallstrukturdaten von $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ ( $\sigma$ -Phase)	113
Tab. 13.1:	Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Cobalt-Nickel-Tantal-Systems auftreten können	119
Tab. 13.2:	Die Kristallstrukturdaten der ternären intermetallischen Phasen im Cobalt-Nickel-Tantal-System	120
Tab. 13.3:	Versuche zum Cobalt-Nickel-Tantal-System, Transportmittel Iod (1,5 bar); Temperaturgradient 800 → 950 °C	121
Tab. 13.4:	Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Nickel-Tantal-System; Transportmittel Iod; Temperaturgradient 800 → 950 °C	122
Tab. 13.5:	Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Strukturen im Cobalt-Nickel-Tantal-System	127
Tab. 14.1:	Die Kristallstrukturdaten der Metalle und binären intermetallischen Phasen, die bei der Bearbeitung des Chrom-Germanium-Tantal-Systems auftreten können	133
Tab. 14.2:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 750 → 900 °C zum Chrom-Tantal-System Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (33 mg)	135
Tab. 14.3:	Transportexperimente im Temperaturgradienten 750 → 900 °C (2) zum Chrom-Tantal-System Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (33 mg)	136
Tab. 14.4:	Versuche zum Chrom-Germanium-Tantal-System; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 33 mg); Temperaturgradient 750 → 900 °C	137
Tab. 14.5:	Vergleich der Kristallstrukturdaten von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$ und $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	140
Tab. 14.6:	Kristallstrukturdaten von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$	141
Tab. 15.1:	Die Kristallstrukturdaten der ternären intermetallischen Phasen im Cobalt-Germanium-Tantal-System	147
Tab. 15.2:	Erste Versuche zum Cobalt-Germanium-Tantal-System; Gesamtmetalleinwaage: 300 mg; Ioddruck: 1,5 bar (Einwaage: 31 mg); Temperaturgradient 800 → 950 °C	148

## 17. 3 Anhang zum Kapitel 6

### CVTrans-Berechnungen

#### Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>-Transport

Model calculation for nonstationary chemical vapour transport

CVT from 900°C → 700°C with m(I<sub>2,c</sub>) = 33mg

Diffusion length = 20.00cm    Cross section = 1.00cm<sup>2</sup>

Diffusion coefficient = 0.025cm<sup>2</sup>/s    Volume = 20.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
I <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	25.509	43.183	12.640
I <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	14.904	62.267	-3.652
GeI <sub>4,g</sub>	0.000000	0.000	298	-13.590	102.441	-44.118
Ge <sub>2,c</sub>	0.000000	0.000	298	0.000	7.428	-2.214
I <sub>2,c</sub>	0.130019	33.000	298	0.000	27.730	-8.264
TiI <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	-4.705	77.314	-27.745
TiI <sub>3,g</sub>	0.000000	0.000	298	-35.875	91.287	-63.078
TiI <sub>4,g</sub>	0.000000	0.000	298	-66.232	103.444	-97.058
GeI <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	15.920	75.953	-6.714
Ti <sub>2,c</sub>	0.000000	0.000	298	0.000	7.356	-2.192
TiGe <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-34.036	21.018	-40.299
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3,s</sub>	0.656211	300.000	298	-115.888	59.783	-133.703
O <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	59.520	38.478	48.054
O <sub>2,g</sub>	0.000817	0.026	298	0.000	48.987	-14.598
H <sub>2</sub> O <sub>2,g</sub>	0.000817	0.015	298	-57.753	45.094	-71.191
H <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	0.000	31.217	-9.303
H <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	52.068	27.396	43.905
TiO <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-225.638	12.014	-229.218
GeO <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-138.507	9.482	-141.332
GeO <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	-11.035	53.573	-26.999
TiO <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-129.622	8.312	-132.099

Calculation: 1 +++++ T<sub>mean</sub> = 800°C

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.32678167atm    Temperature T=900°C    Volume V=20.00000001ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiGe <sub>2,s</sub>	2.9653954786E-02	5.7249925111E+00
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3,s</sub>	6.3643655306E-01	2.9095969896E+02
TiO <sub>2,s</sub>	2.4524534876E-03	1.5666125731E-01

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	3.0418680305E-04	3.86026E-02	1.464129708E-03
I2,g	9.4796526899E-06	2.40602E-03	4.562801865E-05
GeI4,g	3.5452806797E-09	2.05700E-06	1.706435228E-08
TiI2,g	3.1580579514E-04	9.52751E-02	1.520054920E-03
TiI3,g	6.6812676783E-03	2.86354E+00	3.215866828E-02
TiI4,g	5.9755987176E-02	3.31943E+01	2.876210117E-01
GeI2,g	7.7682466968E-06	2.53554E-03	3.739057925E-05
O,g	9.5312895605E-25	1.52494E-23	4.587656026E-24
O2,g	2.0311494679E-32	6.49943E-31	9.776447392E-32
H2O,g	3.5829043377E-11	6.45467E-10	1.724544467E-10
H2,g	8.1748373073E-04	1.64788E-03	3.934760495E-03
H,g	1.5418647236E-09	1.55404E-09	7.421393449E-09
GeO,g	2.6595477613E-11	2.35607E-09	1.280109080E-10
sum	6.7891984233E-02	3.61983E+01	3.267816685E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.32678167atm Temperature T=700°C Volume V=16.50927724ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ti5Ge3,s	5.1812121544E-06	2.3686947606E-03
TiO,s	1.2484678565E-10	7.9751377597E-09

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	2.4977076647E-06	3.16970E-04	1.208116923E-05
I2,g	1.6550621252E-08	4.20069E-06	8.005374650E-08
GeI4,g	1.0524466400E-17	6.10637E-15	5.090582114E-17
TiI2,g	2.4609667932E-04	7.42446E-02	1.190345720E-03
TiI3,g	6.4327075654E-03	2.75701E+00	3.111438132E-02
TiI4,g	6.0061303312E-02	3.33639E+01	2.905106869E-01
GeI2,g	3.4140760000E-13	1.11435E-10	1.651355381E-12
O,g	7.6343697038E-34	1.22145E-32	3.692670430E-33
O2,g	5.7373076228E-46	1.83586E-44	2.775079938E-45
H2O,g	1.1281614947E-15	2.03240E-14	5.456807507E-15
H2,g	8.1748453043E-04	1.64788E-03	3.954093225E-03
H,g	1.4131148317E-11	1.42427E-11	6.835099105E-11
GeO,g	3.1286533782E-22	2.77165E-20	1.513299232E-21
sum	6.7560106360E-02	3.61971E+01	3.267816685E-01

Simultaneous CVT of Ti5Ge3,s ; TiO,s: 900.00°C --> 700.00°C  
with C(I2,c) = 1.65000mg/ml as transport agent

Transport rate for Ti5Ge3,s = 0.0105 mg/h  
Transport rate for TiO,s = 0.0000 mg/h

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.32322211atm Temperature T=900°C Volume V=20.00000000ml

- Condensed phases with  $a < 1$  -

Ge<sub>s</sub>  $a=0.00027$ ; I<sub>2,l</sub>  $a=0.00000$ ; Ti<sub>s</sub>  $a=0.00000$ ;  
 TiGe<sub>2,s</sub>  $a=0.00000$ ; Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3,s</sub>  $a=0.00000$ ; TiO<sub>2,s</sub>  $a=0.00000$ ;  
 GeO<sub>2,s</sub>  $a=0.00000$ ; TiO<sub>s</sub>  $a=0.00019$ ;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2,g</sub>	8.6138345250E-04	1.09313E-01	4.146061205E-03
I <sub>2,g</sub>	7.6015951920E-05	1.92935E-02	3.658844250E-04
GeI <sub>4,g</sub>	4.5562576650E-10	2.64357E-07	2.193044583E-09
TiI <sub>2,g</sub>	4.1437546736E-05	1.25012E-02	1.994496231E-04
TiI <sub>3,g</sub>	2.4824983484E-03	1.06398E+00	1.194890622E-02
TiI <sub>4,g</sub>	6.2873505949E-02	3.49261E+01	3.026264355E-01
GeI <sub>2,g</sub>	1.2449971263E-07	4.06365E-05	5.992492973E-07
O <sub>2,g</sub>	1.0997081879E-26	1.75946E-25	5.293179758E-26
O <sub>2,g</sub>	2.7039177306E-36	8.65221E-35	1.301465493E-35
H <sub>2</sub> O <sub>2,g</sub>	4.1339100907E-13	7.44732E-12	1.989757779E-12
H <sub>2,g</sub>	8.1748376615E-04	1.64788E-03	3.934760667E-03
H <sub>2,g</sub>	1.5418647567E-09	1.55404E-09	7.421393611E-09
GeO <sub>2,g</sub>	6.1329103572E-16	5.43310E-14	2.951928276E-15
sum	6.7152451513E-02	3.61328E+01	3.232221065E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.32322211atm Temperature T=700°C Volume V=16.36158725ml

- Condensed phases with  $a = 1$  -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiGe <sub>2,s</sub>	2.9078437370E-02	5.6138831187E+00
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3,s</sub>	6.3682537090E-01	2.9113745481E+02
TiO <sub>s</sub>	2.4524536120E-03	1.5666126526E-01

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2,g</sub>	1.1011701282E-05	1.39743E-03	5.374331005E-05
I <sub>2,g</sub>	3.2459554775E-07	8.23852E-05	1.584209262E-06
GeI <sub>4,g</sub>	7.6181188142E-11	4.42009E-08	3.718071449E-10
TiI <sub>2,g</sub>	1.3219678867E-05	3.98823E-03	6.451948541E-05
TiI <sub>3,g</sub>	1.5371788613E-03	6.58824E-01	7.502299421E-03
TiI <sub>4,g</sub>	6.3847043304E-02	3.54669E+01	3.116095648E-01
GeI <sub>2,g</sub>	1.2487915571E-07	4.07604E-05	6.094806799E-07
O <sub>2,g</sub>	2.7623815566E-31	4.41964E-30	1.348197927E-30
O <sub>2,g</sub>	7.5793457941E-41	2.42529E-39	3.699148029E-40
H <sub>2</sub> O <sub>2,g</sub>	4.1189296944E-13	7.42033E-12	2.010269893E-12
H <sub>2,g</sub>	8.1748453005E-04	1.64788E-03	3.989785360E-03
H <sub>2,g</sub>	1.4067798544E-11	1.41789E-11	6.865878756E-11
GeO <sub>2,g</sub>	2.1113315616E-15	1.87041E-13	1.030448827E-14
sum	6.6226387641E-02	3.61328E+01	3.232221065E-01

The gas phases and condensed phases are in equilibrium.

=> Calculation terminated!

**Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> und TiGe<sub>2</sub>-Transport**

Model calculation for nonstationary chemical vapour transport  
CVT from 900°C → 700°C with m(I<sub>2,c</sub>) = 33mg

Diffusion length = 20.00cm    Cross section = 1.00cm<sup>2</sup>  
Diffusion coefficient = 0.250cm<sup>2</sup>/s    Volume = 20.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
I,g	0.000000	0.000	298	25.509	43.183	12.640
I <sub>2</sub> ,g	0.000000	0.000	298	14.904	62.267	-3.652
GeI <sub>4</sub> ,g	0.000000	0.000	298	-13.590	102.441	-44.118
Ge,c	0.000000	0.000	298	0.000	7.428	-2.214
I <sub>2</sub> ,c	0.130019	33.000	298	0.000	27.730	-8.264
TiI <sub>2</sub> ,g	0.000000	0.000	298	-4.705	77.314	-27.745
TiI <sub>3</sub> ,g	0.000000	0.000	298	-35.875	91.287	-63.078
TiI <sub>4</sub> ,g	0.000000	0.000	298	-66.232	103.444	-97.058
GeI <sub>2</sub> ,g	0.000000	0.000	298	15.920	75.953	-6.714
Ti,c	0.000000	0.000	298	0.000	7.356	-2.192
TiGe <sub>2</sub> ,s	0.776961	150.000	298	-34.036	21.018	-40.299
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> ,s	0.328106	150.000	298	-115.888	59.783	-133.703
O,g	0.000000	0.000	298	59.520	38.478	48.054
O <sub>2</sub> ,g	0.008175	0.262	298	0.000	48.987	-14.598
H <sub>2</sub> O,g	0.008175	0.147	298	-57.753	45.094	-71.191
HI,g	0.000000	0.000	298	6.306	49.346	-8.399
TiO <sub>2</sub> ,s	0.000000	0.000	298	-225.638	12.014	-229.218
GeO <sub>2</sub> ,s	0.000000	0.000	298	-138.507	9.482	-141.332
GeO,g	0.000000	0.000	298	-11.035	53.573	-26.999
TiO,s	0.000000	0.000	298	-129.622	8.312	-132.099

Calculation: 1 +++++ T<sub>mean</sub> = 800°C

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.38143358atm    Temperature T=900°C    Volume V=20.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiGe <sub>2</sub> ,s	8.1428605159E-01	1.5720606512E+02
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> ,s	3.0321682592E-01	1.3862163630E+02
TiO,s	2.4524420852E-02	1.5666052893E+00

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	2.9918107108E-04	3.79674E-02	1.440035826E-03
I <sub>2</sub> ,g	9.1702233728E-06	2.32748E-03	4.413865538E-05
GeI <sub>4</sub> ,g	3.3176120580E-09	1.92490E-06	1.596852436E-08
TiI <sub>2</sub> ,g	3.0549744580E-04	9.21652E-02	1.470438170E-03
TiI <sub>3</sub> ,g	6.3568227838E-03	2.72449E+00	3.059703115E-02
TiI <sub>4</sub> ,g	5.5918614493E-02	3.10626E+01	2.691507452E-01
GeI <sub>2</sub> ,g	7.5146801001E-06	2.45278E-03	3.617009769E-05
O,g	9.5312895571E-25	1.52494E-23	4.587656026E-24

O <sub>2,g</sub>	2.0311494672E-32	6.49943E-31	9.776447392E-32
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	5.7999124902E-08	1.04486E-06	2.791647796E-07
HI <sub>g</sub>	1.6349574751E-02	2.09131E+00	7.869472927E-02
GeO <sub>g</sub>	2.6595477603E-11	2.35607E-09	1.280109080E-10
-----			
sum	7.9246436792E-02	3.60134E+01	3.814335837E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.38143358atm Temperature T=700°C Volume V=16.52214420ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3,s</sub>	5.0120159816E-06	2.2913433463E-03
TiO <sub>s</sub>	1.1449427319E-07	7.3138254749E-06

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>g</sub>	2.4622027904E-06	3.12464E-04	1.190016089E-05
I <sub>2,g</sub>	1.6070906637E-08	4.07894E-06	7.767287705E-08
GeI <sub>4,g</sub>	1.0023806781E-17	5.81589E-15	4.844642118E-17
TiI <sub>2,g</sub>	2.3741084619E-04	7.16242E-02	1.147438902E-03
TiI <sub>3,g</sub>	6.1126914726E-03	2.61985E+00	2.954346907E-02
TiI <sub>4,g</sub>	5.6218245116E-02	3.12291E+01	2.717104230E-01
GeI <sub>2,g</sub>	3.3513366414E-13	1.09387E-10	1.619746569E-12
O <sub>g</sub>	7.6902916456E-34	1.23040E-32	3.716822523E-33
O <sub>2,g</sub>	5.8171335550E-46	1.86141E-44	2.811499747E-45
H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>	7.7858378424E-10	1.40263E-08	3.763001299E-09
HI <sub>g</sub>	1.6349689192E-02	2.09132E+00	7.902027105E-02
GeO <sub>g</sub>	3.1860006927E-22	2.82245E-20	1.539837457E-21
-----			
sum	7.8920515681E-02	0.60122E+01	3.814335837E-01

Simultaneous CVT of Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3,s</sub> ; TiO<sub>s</sub>: 900.00°C → 700.00°C  
with C(I<sub>2,c</sub>) = 1.65000mg/ml as transport agent

\*\* Transport rate for Ti<sub>5</sub>Ge<sub>3,s</sub> = 0.0866 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for TiO<sub>s</sub> = 0.0003 mg/h \*\*

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.37863385atm Temperature T=900°C Volume V=20.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiGe <sub>2,s</sub>	8.1333588836E-01	1.5702262660E+02
TiO <sub>s</sub>	1.7592400495E-02	1.1237919881E+00

## - Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	6.8040402515E-04	8.63463E-02	3.274960442E-03
I2,g	4.7429160491E-05	1.20379E-02	2.282888088E-04
GeI4,g	4.4911787287E-07	2.60581E-04	2.161720408E-06
TiI2,g	6.1697238177E-05	1.86133E-02	2.969647546E-04
TiI3,g	2.9196514348E-03	1.25134E+00	1.405303702E-02
TiI4,g	5.8409039608E-02	3.24461E+01	2.811378050E-01
GeI2,g	1.9668883677E-04	6.41990E-02	9.467142110E-04
O,g	2.4409509155E-23	3.90537E-22	1.174892768E-22
O2,g	1.3321607972E-29	4.26275E-28	6.412034250E-29
H2O,g	2.8716992224E-07	5.17342E-06	1.382223062E-06
HI,g	1.6349116410E-02	2.09125E+00	7.869252316E-02
GeO,g	3.4468220950E-09	3.05351E-07	1.659044566E-08
-----			
sum	7.8664766448E-02	3.59701E+01	3.786338539E-01

## - Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.37863385atm Temperature T=700°C Volume V=16.37690117ml

## - Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiGe2,s	4.0289429069E-04	7.7782771762E-02
Ti5Ge3,s	3.0358664356E-01	1.3879070583E+02
TiO,s	6.9321211905E-03	4.4281974238E-01

## - Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	1.0841163528E-05	1.37579E-03	5.286151298E-05
I2,g	3.1432520709E-07	7.97785E-05	1.532649698E-06
GeI4,g	7.1369844334E-11	4.14093E-08	3.479993584E-10
TiI2,g	1.2801402627E-05	3.86204E-03	6.241963875E-05
TiI3,g	1.4641185172E-03	6.27511E-01	7.139041838E-03
TiI4,g	5.9814681983E-02	3.32269E+01	2.916563872E-01
GeI2,g	1.2092792632E-07	3.94707E-05	5.896445644E-07
O,g	2.7649670580E-31	4.42378E-30	1.348197927E-30
O2,g	7.5864398210E-41	2.42756E-39	3.699148029E-40
H2O,g	1.4439325334E-08	2.60127E-07	7.040614982E-08
HI,g	1.6349661871E-02	2.09132E+00	7.972095070E-02
GeO,g	2.1133077008E-15	1.87216E-13	1.030448827E-14
-----			
sum	7.7652554701E-02	3.59511E+01	3.786338539E-01

Simultaneous CVT of TiGe2,s ; TiO,s: 900.00°C --> 700.00°C  
with C(I2,c) = 1.65000mg/ml as transport agent

\*\* Transport rate for TiGe2,s = 1.4552 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for TiO,s = 0.0013 mg/h \*\*



- Source calculation at  $T = 1173.15\text{K}$

- Pressure  $P=0.37810104\text{atm}$  Temperature  $T=900^\circ\text{C}$  Volume  $V=20.00000000\text{ml}$

- Condensed phases with  $a = 1$  -

Substance	Number of moles $n(i)/\text{mmol}$	mass $m(i) / \text{mg}$
TiO,s	1.5310239841E-02	9.7800893492E-01

- Condensed phases with  $a < 1$  -

Ge,s  $a=0.00027$ ; I2,l  $a=0.00000$ ; Ti,s  $a=0.00000$ ;  
 TiGe2,s  $a=0.00000$ ; Ti5Ge3,s  $a=0.00000$ ; TiO2,s  $a=0.49136$ ;  
 GeO2,s  $a=0.00000$ ;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles $n(i)/\text{mmol}$	Mass $m / \text{mg}$	Partial pressure $p(i)/\text{atm}$
I,g	8.4021598251E-04	1.06627E-01	4.044176700E-03
I2,g	7.2325853285E-05	1.83569E-02	3.481230264E-04
GeI4,g	4.2014105980E-10	2.43769E-07	2.022247517E-09
TiI2,g	4.0777458381E-05	1.23021E-02	1.962724472E-04
TiI3,g	2.3829202045E-03	1.02130E+00	1.146961087E-02
TiI4,g	5.8868453025E-02	3.27013E+01	2.833490805E-01
GeI2,g	1.2066084757E-07	3.93835E-05	5.807718475E-07
O,g	5.6318716069E-23	9.01065E-22	2.710765375E-22
O2,g	7.0915969912E-29	2.26922E-27	3.413368933E-28
H2O,g	4.3447907843E-07	7.82722E-06	2.091260107E-06
HI,g	1.6348821791E-02	2.09121E+00	7.869110508E-02
GeO,g	3.1992715096E-12	2.83421E-10	1.539892071E-11
-----			
sum	7.8554069879E-02	3.59511E+01	3.781010427E-01

- Sink calculation at  $T = 973.15\text{K}$

- Pressure  $P=0.37810104\text{atm}$  Temperature  $T=700^\circ\text{C}$  Volume  $V=16.40000880\text{ml}$

- Condensed phases with  $a = 1$  -

Substance	Number of moles $n(i)/\text{mmol}$	mass $m(i) / \text{mg}$
TiGe2,s	8.1373883777E-01	1.5710042002E+02
Ti5Ge3,s	3.0358660679E-01	1.3879068902E+02
TiO,s	9.2142818543E-03	5.8860279628E-01

- Condensed phases with  $a < 1$  -

Ge,s  $a=0.05554$ ; I2,l  $a=0.00000$ ; Ti,s  $a=0.00004$ ;  
 TiO2,s  $a=0.00238$ ; GeO2,s  $a=0.00000$ ;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles $n(i)/\text{mmol}$	Mass $m / \text{mg}$	Partial pressure $p(i)/\text{atm}$
I,g	1.0852616416E-05	1.37724E-03	5.284279667E-05
I2,g	3.1454585998E-07	7.98345E-05	1.531564581E-06
GeI4,g	7.1369379833E-11	4.14090E-08	3.475067654E-10
TiI2,g	1.2810389073E-05	3.86475E-03	6.237544562E-05
TiI3,g	1.4646275585E-03	6.27729E-01	7.131461512E-03
TiI4,g	5.9814292687E-02	3.32267E+01	2.912435476E-01

GeI <sub>2</sub> ,g	1.2101281641E-07	3.94984E-05	5.892270958E-07
O <sub>2</sub> ,g	2.7688683952E-31	4.43002E-30	1.348197927E-30
O <sub>2</sub> ,g	7.5971442015E-41	2.43099E-39	3.699148029E-40
H <sub>2</sub> O,g	1.4429196231E-08	2.59944E-07	7.025762759E-08
HI,g	1.6349661891E-02	2.09132E+00	7.960862394E-02
GeO <sub>2</sub> ,g	2.1162895540E-15	1.87480E-13	1.030448827E-14
-----			
sum	7.7652695202E-02	3.59511E+01	3.781010427E-01

CVT of TiO<sub>2</sub>,s: 900.00°C → 700.00°C with  
C(I<sub>2</sub>,c) = 1.65000mg/ml as transport agent

\*\* Transport rate for TiO<sub>2</sub>,s = 0.0021 mg/h \*\*

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.37810213atm Temperature T=900°C Volume V=20.00000000ml

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2</sub> ,g	8.4040965547E-04	1.06651E-01	4.045108898E-03
I <sub>2</sub> ,g	7.2359199892E-05	1.83654E-02	3.482835323E-04
GeI <sub>4</sub> ,g	4.2034423106E-10	2.43887E-07	2.023225433E-09
TiI <sub>2</sub> ,g	4.0758764330E-05	1.22964E-02	1.961824679E-04
TiI <sub>3</sub> ,g	2.3823767969E-03	1.02107E+00	1.146699531E-02
TiI <sub>4</sub> ,g	5.8868594810E-02	3.27013E+01	2.833497630E-01
GeI <sub>2</sub> ,g	1.2066356336E-07	3.93844E-05	5.807849193E-07
O <sub>2</sub> ,g	1.8710227365E-24	2.99352E-23	9.005716048E-24
O <sub>2</sub> ,g	7.8270243771E-32	2.50455E-30	3.767349143E-31
H <sub>2</sub> O,g	1.4429112863E-08	2.59943E-07	6.945104981E-08
HI,g	1.6349661891E-02	2.09132E+00	7.869514870E-02
GeO <sub>2</sub> ,g	1.0623974094E-13	9.41171E-12	5.113593337E-13
-----			
sum	7.8554296631E-02	3.59511E+01	3.781021342E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.37810213atm Temperature T=700°C Volume V=16.39996140ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
TiGe <sub>2</sub> ,s	8.1373883765E-01	1.5710041999E+02
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> ,s	3.0358660687E-01	1.3879068906E+02
TiO <sub>2</sub> ,s	2.4524521695E-02	1.5666117312E+00

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2</sub> ,g	1.0852592927E-05	1.37724E-03	5.284283503E-05
I <sub>2</sub> ,g	3.1454540752E-07	7.98344E-05	1.531566805E-06
GeI <sub>4</sub> ,g	7.1369380786E-11	4.14090E-08	3.475077744E-10
TiI <sub>2</sub> ,g	1.2810370645E-05	3.86474E-03	6.237553618E-05
TiI <sub>3</sub> ,g	1.4646265149E-03	6.27729E-01	7.131477042E-03

TiI <sub>4,g</sub>	5.9814293486E-02	3.32267E+01	2.912443933E-01
GeI <sub>2,g</sub>	1.2101264234E-07	3.94984E-05	5.892279512E-07
O <sub>2,g</sub>	2.7688603924E-31	4.43001E-30	1.348197927E-30
O <sub>2,g</sub>	7.5971222437E-41	2.43098E-39	3.699148029E-40
H <sub>2</sub> O <sub>2,g</sub>	1.4429216987E-08	2.59945E-07	7.025793172E-08
HI <sub>2,g</sub>	1.6349661891E-02	2.09132E+00	7.960885403E-02
GeO <sub>2,g</sub>	2.1162834374E-15	1.87480E-13	1.030448827E-14
-----			
sum	7.7652694914E-02	3.59511E+01	3.781021342E-01

The gas phases and condensed phases are in equilibrium.

→ Calculation terminated!

**TiGe<sub>2</sub>-Transport**

Model calculation for nonstationary chemical vapour transport

CVT from 900°C → 700°C with m(I<sub>2,c</sub>) = 33mgDiffusion length = 20.00cm Cross section = 1.00cm<sup>2</sup>Diffusion coefficient = 0.025cm<sup>2</sup>/s Volume = 20.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
I <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	25.509	43.183	12.640
I <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	14.904	62.267	-3.652
GeI <sub>4,g</sub>	0.000000	0.000	298	-13.590	102.441	-44.118
Ge,c	0.000000	0.000	298	0.000	7.428	-2.214
I <sub>2,c</sub>	0.130019	33.000	298	0.000	27.730	-8.264
TiI <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	-4.705	77.314	-27.745
TiI <sub>3,g</sub>	0.000000	0.000	298	-35.875	91.287	-63.078
TiI <sub>4,g</sub>	0.000000	0.000	298	-66.232	103.444	-97.058
GeI <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	15.920	75.953	-6.714
Ti,c	0.000000	0.000	298	0.000	7.356	-2.192
TiGe <sub>2,s</sub>	1.553921	300.000	298	-34.036	21.018	-40.299
Ti <sub>5</sub> Ge <sub>3,s</sub>	0.000000	0.000	298	-115.888	59.783	-133.703
O <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	59.520	38.478	48.054
O <sub>2,g</sub>	0.000817	0.026	298	0.000	48.987	-14.598
H <sub>2</sub> O <sub>2,g</sub>	0.000817	0.015	298	-57.753	45.094	-71.191
H <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	0.000	31.217	-9.303
H <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	52.068	27.396	43.905
TiO <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-225.638	12.014	-229.218
GeO <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-138.507	9.482	-141.332
GeO <sub>2,g</sub>	0.000000	0.000	298	-11.035	53.573	-26.999
TiO <sub>2,s</sub>	0.000000	0.000	298	-129.622	8.312	-132.099

Calculation: 1 +++++ T<sub>mean</sub> = 800°C

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.32427092atm Temperature T=900°C Volume V=20.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ge <sub>2,s</sub>	1.3470329620E-01	9.7781122718E+00
TiGe <sub>2,s</sub>	1.4861451338E+00	2.8691517954E+02
TiO <sub>2,s</sub>	2.4524276288E-03	1.5665960547E-01

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2,g</sub>	8.4093436146E-04	1.06718E-01	4.047634443E-03
I <sub>2,g</sub>	7.2449582368E-05	1.83883E-02	3.487185664E-04
GeI <sub>4,g</sub>	1.5460349447E-06	8.97021E-04	7.441465803E-06
TiI <sub>2,g</sub>	4.3301209971E-05	1.30634E-02	2.084199159E-04
TiI <sub>3,g</sub>	2.5325646386E-03	1.08544E+00	1.218988821E-02
TiI <sub>4,g</sub>	6.2618811790E-02	3.47846E+01	3.014005266E-01
GeI <sub>2,g</sub>	4.4324947597E-04	1.44676E-01	2.133474297E-03

O <sub>2</sub> ,g	5.3126987051E-23	8.49999E-22	2.557139207E-22
O <sub>2</sub> ,g	6.3105749600E-29	2.01930E-27	3.037442841E-28
H <sub>2</sub> O,g	1.9970902626E-09	3.59779E-08	9.612511635E-09
H <sub>2</sub> ,g	8.1748176947E-04	1.64787E-03	3.934751056E-03
H <sub>2</sub> ,g	1.5418628738E-09	1.55404E-09	7.421384547E-09
GeO <sub>2</sub> ,g	1.1067590421E-08	9.80471E-07	5.327117341E-08
sum	6.7370353469E-02	3.61554E+01	3.242709249E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.32427092atm Temperature T=700°C Volume V=16.24722743ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ge,s	2.9226717238E-04	2.1215674043E-02
TiGe <sub>2</sub> ,s	2.5761753447E-04	4.9735641205E-02
TiO <sub>2</sub> ,s	2.5837870514E-08	1.6505076657E-06

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2</sub> ,g	4.6632972022E-05	5.91793E-03	2.291971733E-04
I <sub>2</sub> ,g	5.8622735227E-06	1.48789E-03	2.881258608E-05
GeI <sub>4</sub> ,g	4.5051191928E-07	2.61390E-04	2.214228559E-06
TiI <sub>2</sub> ,g	7.3656954790E-07	2.22214E-04	3.620177977E-06
TiI <sub>3</sub> ,g	3.6525999098E-04	1.56548E-01	1.795222432E-03
TiI <sub>4</sub> ,g	6.4699859392E-02	3.59406E+01	3.179944199E-01
GeI <sub>2</sub> ,g	4.0604933696E-05	1.32534E-02	1.995698670E-04
O <sub>2</sub> ,g	8.8913592466E-29	1.42256E-27	4.370029011E-28
O <sub>2</sub> ,g	7.9076397974E-36	2.53034E-34	3.886539096E-35
H <sub>2</sub> O,g	1.3351036196E-10	2.40521E-09	6.561923087E-10
H <sub>2</sub> ,g	8.1748439698E-04	1.64788E-03	4.017867721E-03
H <sub>2</sub> ,g	1.4018547538E-11	1.41292E-11	6.889999352E-11
GeO <sub>2</sub> ,g	1.2235064535E-11	1.08389E-09	6.013432311E-11
sum	6.5976891200E-02	3.61199E+01	3.242709249E-01

Simultaneous CVT of Ge<sub>2</sub>,s ; TiGe<sub>2</sub>,s ; TiO<sub>2</sub>,s: 900.00°C --> 700.00°C  
with C(I<sub>2</sub>,c) = 1.65000mg/ml as transport agent

\*\* Transport rate for Ge<sub>2</sub>,s = 0.2629 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for TiGe<sub>2</sub>,s = 0.2231 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for TiO<sub>2</sub>,s = 0.0000 mg/h \*\*

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.32386222atm Temperature T=900°C Volume V=20.00000000ml

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I <sub>2</sub> ,g	1.2108162506E-03	1.53658E-01	5.827971584E-03
I <sub>2</sub> ,g	1.5019939091E-04	3.81219E-02	7.229484917E-04

GeI <sub>4</sub> ,g	2.9492769892E-07	1.71119E-04	1.419563247E-06
TiI <sub>2</sub> ,g	2.1103010348E-05	6.36654E-03	1.015742434E-04
TiI <sub>3</sub> ,g	1.7771376227E-03	7.61669E-01	8.553822729E-03
TiI <sub>4</sub> ,g	6.3267618569E-02	3.51450E+01	3.045234014E-01
GeI <sub>2</sub> ,g	4.0786102086E-05	1.33125E-02	1.963140516E-04
O,g	3.1120682781E-24	4.97912E-23	1.497918902E-23
O <sub>2</sub> ,g	2.1653933060E-31	6.92899E-30	1.042259768E-30
H <sub>2</sub> O,g	1.1698565824E-10	2.10752E-09	5.630822113E-10
H <sub>2</sub> ,g	8.1748364958E-04	1.64788E-03	3.934760107E-03
H,g	1.5418646466E-09	1.55404E-09	7.421393082E-09
GeO,g	2.8775222780E-11	2.54917E-09	1.385025850E-10
sum	6.7285441211E-02	3.61199E+01	3.238622203E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.32386222atm Temperature T=700°C Volume V=16.26774986ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ge,s	1.3499554428E-01	9.7993265593E+00
TiGe <sub>2</sub> ,s	1.4864027481E+00	2.8696491455E+02
TiO <sub>s</sub>	2.4524534667E-03	1.5666125598E-01

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	4.6677122627E-05	5.92353E-03	2.291247545E-04
I <sub>2</sub> ,g	5.8659696954E-06	1.48883E-03	2.879438129E-05
GeI <sub>4</sub> ,g	4.5051113921E-07	2.61390E-04	2.211431390E-06
TiI <sub>2</sub> ,g	7.3703395616E-07	2.22355E-04	3.617890623E-06
TiI <sub>3</sub> ,g	3.6537480501E-04	1.56597E-01	1.793521275E-03
TiI <sub>4</sub> ,g	6.4699747364E-02	3.59405E+01	3.175927070E-01
GeI <sub>2</sub> ,g	4.0630535170E-05	1.32617E-02	1.994437718E-04
O,g	8.9025902280E-29	1.42436E-27	4.370029011E-28
O <sub>2</sub> ,g	7.9176282090E-36	2.53354E-34	3.886539096E-35
H <sub>2</sub> O,g	1.3351036195E-10	2.40521E-09	6.553644952E-10
H <sub>2</sub> ,g	8.1748439697E-04	1.64788E-03	4.012799017E-03
H,g	1.4027398398E-11	1.41382E-11	6.885651972E-11
GeO,g	1.2250519066E-11	1.08526E-09	6.013432311E-11
sum	6.5976967898E-02	3.61199E+01	3.238622203E-01

The gas phases and condensed phases are in equilibrium.

=> Calculation terminated!

## 17. 4 Anhang zum Kapitel 7

### Kp-Berechnung zum Kupfer-Germanium-System

```
' globale Variablen
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 dH As Double
Global dS As Double

Sub Lös_Rech()
System_Name$ = "Cu / Ge"
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# = 5
Dim H(10)
Dim S(10)
Dim K#(10)
Dim G#(10)

'Start und Endtemperatur
tstart = 773.15: tend = 1573.15: schritte = 50
'Löslichkeitsbereich
LMin = 0: LMax = 1
'Schrittweite
Schrittweite = Int((tend - tstart) / schritte)
'Beschriftungen
Cells(1, 1) = "T/°C"
Cells(1, 2) = "I(Cu)"
Cells(1, 3) = "I(Ge)"

'THERMODYNAMIK:

'Menge I2
n = 0.0001
' V in ml
v = 7
' R1 in ml und bar
R = 8.31441: R1 = 82.05
'Druck bei 298 K
p298 = n * R1 * 298 / v
'Aktivität
```

aCu# = 0.609: aGe# = 0.028

For T = tstart To tend Step 50

```
' Cu + (0.5*I2) = CuI
'Cu
dH = 0: dS = 33.2: a = 24.5: b = 0: c = 0
TD
HCu = dH: SCu = dS
'I2
dH = 62400: dS = 260.7: a = 36.87: b = 0: c = 0
TD
HI2 = dH: SI2 = dS
'CuI
dH = 142300: dS = 255.7: a = 36.4: b = 0: c = 0
TD
HCuI = dH: SCuI = dS

H(1) = HCuI - (0.5 * HI2) - HCu
S(1) = SCuI - (0.5 * SI2) - SCu
' 3 CuI = Cu3I3
' Cu3I3
dH = -16700: dS = 464.5: a = 129.1: b = 0: c = 0
TD
HCu3I3 = dH: SCu3I3 = dS
H(2) = HCu3I3 - (3 * HCuI)
S(2) = SCu3I3 - (3 * SCuI)

' Ge + I2 = GeI2
'Ge
dH = 0: dS = 31.1: a = 21.59: b = 0: c = 0
TD
HGe = dH: SGe = dS
'GeI2
dH = 51000: dS = 334.2: a = 58.1: b = 0: c = 0
TD
HGeI2 = dH: SGeI2 = dS
H(3) = HGeI2 - HI2 - HGe
S(3) = SGeI2 - SI2 - SGe

' GeI2 + I2 = GeI4
'GeI4
dH = -67800: dS = 428.9: a = 107.9: b = 0: c = 0
TD
HGeI4 = dH: SGeI4 = dS
H(4) = HGeI4 - HI2 - HGeI2
S(4) = SGeI4 - SGeI2 - SI2

' I2 = 2 I1
'I1
dH = 106800: dS = 180.8: a = 20.78: b = 0: c = 0
TD
HI1 = dH: SI1 = dS
H(5) = (2 * HI1) - HI2
S(5) = (2 * SI1) - SI2

For lauf = 1 To AnzRkten#
dp = (n * R1 * T / v) - p298
G#(lauf) = (H(lauf) - T * S(lauf)) - (R * T) * ((Log(T / 298)) / (Log(2.7182818))) * R * T + v * dp
K#(lauf) = Exp(-G#(lauf) / (R * T))
Next lauf
```



```
p0# = n * R1 * T / v
I2# = p0#:
```

```
Do
```

```
  I1# = Sqr(K#(5) * (I2#))
```

```
  CuI# = K#(1) * aCu# * ((I2#) ^ 0.5)
```

```
  Cu3I3# = K#(2) * ((CuI#) ^ 3)
```

```
  GeI2# = K#(3) * (aGe#) * (I2#)
```

```
  GeI4# = K#(4) * GeI2# * I2#
```

```
  xI2# = 0.5 * I1# + I2# + 0.5 * CuI# + 1.5 * Cu3I3# + GeI2# + 2 * GeI4#
```

```
  I2# = I2# * (p0# / xI2#) ^ 0.5
```

```
Loop Until Abs((p0# / (xI2#) - 1) < 0.000001)
```

```
lCu# = (CuI# + 3 * Cu3I3#) / (0.5 * I1# + I2# + 0.5 * CuI# + 1.5 * Cu3I3# + GeI2# + 2 * GeI4#)
```

```
lGe# = (0.5 * GeI2#) / (0.5 * I1# + I2# + 0.5 * CuI# + 1.5 * Cu3I3# + GeI2# + 2 * GeI4#)
```

```
'Print in Zellen
```

```
  If xpos / 15 = Int(xpos / 15) Then
```

```
    zeile = xpos: spalte = 1
```

```
    Feld_anwählen
```

```
  End If
```

```
  Cells(xpos, 1) = T - 273.15
```

```
  Cells(xpos, 2) = (lCu#)
```

```
  Cells(xpos, 3) = (lGe#)
```

```
  xpos = xpos + 1
```

```
Next T
```

```
Diagramme
```

```
DialogSheets("Dialog").Show
```

```
zeile = 1: spalte = 1
```

```
Feld_anwählen
```

```
End Sub
```

```
Sub TD()
```

```
  dH = dH + (a * (T - 298)) + (b * (0.5 * (10 ^ (-3))) * ((T ^ 2) - (298 ^ 2)))
```

```
  dS = dS + a * (Log(T / 298)) + b * (10 ^ -3) * (T - 298) 'eigentlich LN !!!!!
```

```
End Sub
```

## 17. 5 Anhang zum Kapitel 12

### 17. 5. 1 Daten zur Einkristallstrukturlösung von CoCrGe

Tab. 1: Atomlagen und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	Lage	x	y	z	U(eq) / Å
Ge(1)	2d	0.3333	0.6667	0.7500	0.013(1)
Co(1)	2c	0.3333	0.6667	0.2500	0.018(1)
Cr(2)	2a	0	0	0	0.08(1)

Tab. 2: Bindungsabstände zwischen Cobalt, Chrom und Germanium

Bindung	Bindungsabstand / Å
Ge(1)-Co(1)#1	2.3625(6)
Ge(1)-Co(1)#2	2.3625(6)
Ge(1)-Co(1)#3	2.3625(6)
Ge(1)-Co(1)#4	2.5725(10)
Ge(1)-Co(1)	2.5725(10)
Ge(1)-Cr(2)#5	2.6900(6)
Ge(1)-Cr(2)#6	2.6900(6)
Ge(1)-Cr(2)#7	2.6900(6)
Ge(1)-Cr(2)#8	2.6900(6)
Ge(1)-Cr(2)#4	2.6900(6)
Ge(1)-Cr(2)#9	2.6900(6)
Co(1)-Ge(1)#1	2.3625(6)
Co(1)-Ge(1)#2	2.3625(6)
Co(1)-Ge(1)#3	2.3625(6)
Co(1)-Ge(1)#10	2.5725(10)
Co(1)-Cr(2)#5	2.6900(6)
Co(1)-Cr(2)#11	2.6900(6)
Co(1)-Cr(2)	2.6900(6)
Co(1)-Cr(2)#9	2.6900(6)
Co(1)-Cr(2)#7	2.6900(6)
Co(1)-Cr(2)#12	2.6900(6)
Cr(2)-Cr(2)#7	2.5725(10)
Cr(2)-Cr(2)#13	2.5725(10)
Cr(2)-Co(1)#14	2.6900(6)
Cr(2)-Ge(1)#1	2.6900(6)
Cr(2)-Ge(1)#15	2.6900(6)
Cr(2)-Co(1)#16	2.6900(6)
Cr(2)-Ge(1)#17	2.6900(6)
Cr(2)-Co(1)#18	2.6900(6)
Cr(2)-Ge(1)#3	2.6900(6)
Cr(2)-Ge(1)#10	2.6900(6)
Cr(2)-Ge(1)#19	2.6900(6)

Tab. 3: Symmetrieoperationen zur Abbildung äquivalenter Atomlagen

1	-x,-y+1,-z+1	2	-x+1,-y+2,-z+1		
3	-x+1,-y+1,-z+1	4	x,y,z+1	5	x-y,x+1,z+1/2
6	x,y+1,z+1	7	x-y,x,z+1/2	8	x+1,y+1,z+1
9	x-y+1,x+1,z+1/2	10	x,y,z-1	11	x,y+1,z
12	x+1,y+1,z	13	x-y,x,z-1/2	14	-x,-y+1,-z
15	x,y-1,z-1	16	x,y-1,z	17	x-1,y-1,z-1
18	-x,-y,-z	19	-x,-y,-z+1		

Tab. 4: Anisotrope Temperaturfaktoren /  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge(1)	11(1)	11(1)	17(1)	0	0	6(1)
Co(1)	12(1)	12(1)	31(2)	0	0	6(1)
Cr(2)	9(1)	9(1)	6(1)	0	0	5(1)

17. 5. 2 Daten zur Einkristallstrukturlösung von  $\text{Co}_{0,15}\text{Cr}_3\text{Ge}_{0,85}$ 

Tab. 1: Atomlagen und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	Lage	OCC	x	y	z	U(eq) / Å
Cr(1)	6d	1	0.25	0.5	0	0.07(1)
Ge(1)	2a	0.85	0	0	0	0.07(1)
Co(1)	2a	0.15	0	0	0	0.07(1)

Tab. 2: Bindungsabstände zwischen Cobalt, Chrom und Germanium

Bindung	Bindungsabstand / Å
Cr(1)-Cr(1)#1	2.3115(5)
Cr(1)-Cr(1)#2	2.3115(5)
Cr(1)-Co(1)#3	2.5843(15)
Cr(1)-Co(1)	2.5843(6)
Cr(1)-Ge(1)	2.5843(6)
Cr(1)-Ge(1)#3	2.5843(15)
Cr(1)-Co(1)#4	2.5843(15)
Cr(1)-Co(1)#5	2.5843(6)
Cr(1)-Ge(1)#4	2.5843(15)
Cr(1)-Ge(1)#5	2.5843(6)
Cr(1)-Cr(1)#6	2.8310(8)
Cr(1)-Cr(1)#7	2.8310(14)
Ge(1)-Cr(1)#8	2.5843(15)
Ge(1)-Cr(1)#9	2.5843(15)
Ge(1)-Cr(1)#10	2.5843(6)
Ge(1)-Cr(1)#11	2.5843(8)
Ge(1)-Cr(1)#12	2.5843(8)
Ge(1)-Cr(1)#13	2.5843(15)
Ge(1)-Cr(1)#14	2.5843(8)
Ge(1)-Cr(1)#15	2.5843(8)
Ge(1)-Cr(1)#7	2.5843(15)
Ge(1)-Cr(1)#2	2.5843(6)
Ge(1)-Cr(1)#16	2.5843(6)
Co(1)-Cr(1)#8	2.5843(15)
Co(1)-Cr(1)#9	2.5843(15)
Co(1)-Cr(1)#10	2.5843(6)
Co(1)-Cr(1)#11	2.5843(8)
Co(1)-Cr(1)#12	2.5843(8)
Co(1)-Cr(1)#13	2.5843(15)
Co(1)-Cr(1)#14	2.5843(8)
Co(1)-Cr(1)#15	2.5843(8)
Co(1)-Cr(1)#7	2.5843(15)
Co(1)-Cr(1)#2	2.5843(6)
Co(1)-Cr(1)#16	2.5843(6)

Tab. 3: Symmetrieoperationen zur Abbildung äquivalenter Atomlagen

1	-x+1,-y+1,-z	2	-x,-y+1,-z	3	y+1/2,x+1/2,z+1/2
4	y+1/2,x+1/2,z-1/2	5	x,y+1,z	6	y,z+1,x
7	z,x,y-1	8	-z,-x,-y	9	z,x,y
10	-x,-y,-z	11	-y,-z,-x	12	y,z,x
13	-z,-x,-y+1	14	y-1,z,x	15	-y+1,-z,-x
16	x,y-1,z				

Tab. 4: Anisotrope Temperaturfaktoren /  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	7(1)	7(1)	7(1)	0	0	0
Ge(1)	7(1)	7(1)	7(1)	0	0	0
Co(1)	7(1)	7(1)	7(1)	0	0	0

### 17. 5. 3      Daten zur Einkristallstrukturlösung von $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}$ ( $\sigma$ - Phase)

Tab. 1: Atomlagen und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	Lage	x	y	z	U(eq) / Å
Cr(1)	8 j	0.3172(1)	0.3172(1)	0.2481(2)	0.06(1)
Co(1)	8 i	0.654(1)	0.2603(1)	0	0.04(1)
Cr(3)	8 i	0.1302(1)	0.5357(1)	0	0.05(1)
Cr(4)	4 g	0.13976(1)	0.6024(1)	0	0.07(1)
Co(2)	2 a	0.0	0	0	0.06(1)

Tab. 2: Bindungsabstände zwischen Cobalt, Chrom und Germanium

Bindung	Bindungsabstand / Å
Cr(1)-Cr(1)#1	2.2758(18)
Cr(1)-Cr(1)#2	2.3102(18)
Cr(1)-Co(1)	2.5477(9)
Cr(1)-Co(1)#3	2.5477(9)
Cr(1)-Co(2)#4	2.5590(8)
Cr(1)-Co(1)#5	2.5705(7)
Cr(1)-Co(1)#4	2.5704(7)
Cr(1)-Cr(3)#6	2.7797(9)
Cr(1)-Cr(3)#7	2.7797(9)
Cr(1)-Cr(3)#3	2.7834(8)
Cr(1)-Cr(3)	2.7834(8)
Cr(1)-Cr(4)#8	2.8537(9)
Co(1)-Co(2)	2.3702(6)
Co(1)-Co(1)#3	2.4346(11)
Co(1)-Cr(3)#9	2.4952(9)
Co(1)-Cr(3)	2.4987(10)
Co(1)-Cr(3)#7	2.5023(6)
Co(1)-Cr(3)#10	2.5023(6)
Co(1)-Cr(1)#1	2.5477(9)
Co(1)-Cr(1)#11	2.5704(7)
Co(1)-Cr(1)#7	2.5704(7)
Co(1)-Cr(4)#10	2.7037(6)
Co(1)-Cr(4)#7	2.7037(6)
Cr(3)-Cr(3)#9	2.3843(14)
Cr(3)-Cr(4)	2.4341(9)
Cr(3)-Co(1)#9	2.4952(9)
Cr(3)-Co(1)#4	2.5023(6)
Cr(3)-Co(1)#12	2.5023(6)
Cr(3)-Cr(1)#13	2.7797(9)
Cr(3)-Cr(1)#12	2.7797(9)
Cr(3)-Cr(1)#1	2.7834(8)
Cr(3)-Cr(3)#10	2.8461(7)
Cr(3)-Cr(3)#12	2.8461(7)
Cr(4)-Cr(3)#14	2.4341(9)

Cr(4)-Cr(4)#8	2.557(2)
Cr(4)-Co(2)#4	2.6253(7)
Cr(4)-Co(2)#12	2.6253(7)
Cr(4)-Co(1)#15	2.7037(6)
Cr(4)-Co(1)#12	2.7037(6)
Cr(4)-Co(1)#16	2.7037(6)
Cr(4)-Co(1)#4	2.7037(6)
Cr(4)-Cr(1)#1	2.8537(9)
Cr(4)-Cr(1)#17	2.8537(9)
Co(2)-Co(1)#3	2.3702(6)
Co(2)-Co(1)#18	2.3702(6)
Co(2)-Co(1)#19	2.3702(6)
Co(2)-Cr(1)#20	2.5590(8)
Co(2)-Cr(1)#11	2.5590(8)
Co(2)-Cr(1)#21	2.5590(8)
Co(2)-Cr(1)#7	2.5590(8)
Co(2)-Cr(4)#7	2.6253(7)
Co(2)-Cr(4)#20	2.6253(7)
Co(2)-Cr(4)#22	2.6253(7)
Co(2)-Cr(4)#10	2.6253(7)

Tab. 3: Symmetrieoperationen für die Abbildung äquivalenter Atomlagen

1	x,y,-z	2	x,y,-z+1	3	y,x,z
4	-y+1/2,x+1/2,z+1/2	5	x+1/2,-y+1/2,-z+1/2	6	-x+1/2,y-1/2,z+1/2
7	y-1/2,-x+1/2,-z+1/2	8	-x+1,-y+1,-z	9	-x,-y+1,-z
10	y-1/2,-x+1/2,-z-1/2	11	y-1/2,-x+1/2,z-1/2	12	-y+1/2,x+1/2,z-1/2
13	-y+1/2,x+1/2,-z+1/2	14	-y+1,-x+1,-z	15	-x+1/2,y+1/2,z+1/2
16	-x+1/2,y+1/2,z-1/2	17	-x+1,-y+1,z	18	-y,-x,-z
19	-x,-y,-z	20	-y+1/2,x-1/2,z-1/2	21	-y+1/2,x-1/2,-z+1/2
22	-y+1/2,x-1/2,z+1/2				

Tab. 4: Anisotrope Temperaturfaktoren /  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	6(1)	6(1)	7(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Co(1)	3(1)	3(1)	5(1)	0	0	0(1)
Cr(3)	4(1)	5(1)	6(1)	0	0	0(1)
Cr(4)	7(1)	7(1)	8(1)	0	0	0(1)
Co(2)	4(1)	4(1)	8(1)	0	0	0(1)

## 17. 6 Anhang zum Kapitel 14

### 17. 6. 1 Daten zur Einkristallstrukturlösung von $\text{Cr}_9\text{Ge}_{21}\text{Ta}_8$

Tab. 1: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren

	OCC	x	y	z	U(eq) / Å
Ta(1)/Cr(1)	0.66/0.34	0.8767	0.2500	0.4950	0.015
Cr(2)/Ta(2)	0.55/0.45	0.457	0.2500	0.4059	0.013
Ta(3)/Cr(3)	0.94/0.06	0.5660	0.7500	0.1953	0.014
Ta(4)/Cr(4)	0.91/0.09	0.8678	0.7500	0.417	0.013
Ta(5)	1	0.7492	0.7500	0.4718	0.014
Ge(1)	1	0.65	0.2500	0.2528	0.016
Ge(2)	1	0.7246	0.2500	0.3998	0.016
Ge(3)	1	0.518	0.2500	0.5624	0.017
Ge(4)	1	0.7093	0.7500	0.3047	0.015
Ge(5)/Cr(5)	0.88/0.12	0.6916	0.2500	0.2497	0.015
Ge(6)	1	0.9115	0.7500	0.1979	0.016
Ge(7)/Cr(7)	0.57/0.43	0.8653	0.2500	0.1572	0.012
Ge(8)/Cr(8)	0.46/0.41	0.9462	0.2500	0.181	0.014
Ge(9)/Cr(9)	0.65/0.35	0.5603	0.5062	0.3781	0.013
Ge(10)	1	0.7149	0.5023	0.1170	0.016
Cr(10)	1	0.8650	0.4876	0.3253	0.013

Tab. 2: Symmetrieoperationen für die Projektion äquivalenter Atomlagen

1	$x+1,y,z$	2	$-x+3/2,-y+1,z+1/2$	3	$-x+3/2,y-1/2,z+1/2$
4	$-x+1,-y+1,-z+1$	5	$-x+1,-y,-z+1$		
6	$x,-y+1/2,z$	7	$x,y-1,z$	8	$x-1/2,y,-z+1/2$
9	$x-1/2,-y+1/2,-z+1/2$	10	$x-1,y,z$		
11	$-x,-y,-z+1$	12	$x,-y+1,-z+1$	13	$x-1/2,-y+3/2,-z+1/2$
14	$-x+1/2,y+1/2,z-1/2$	15	$x,-y+3/2,z$		
16	$x+1/2,-y+3/2,-z+1/2$	17	$x+1/2,-y+1/2,-z+1/2$		
18	$-x+3/2,y+1/2,z-1/2$	19	$-x+2,-y+1,-z$		
20	$x,y+1,z$	21	$-x+3/2,-y+1,z-1/2$		
22	$-x+3/2,y-1/2,z-1/2$	23	$-x+3/2,y+1/2,z+1/2$		
24	$x-1,-y+1/2,z$	25	$-x+1,y-1/2,-z+1$		
26	$-x+1/2,y-1/2,z+1/2$	27	$x+1/2,y,-z+1/2$		



Tab. 3: Bindungsabstände zwischen Tantal, Germanium und Chrom

Bindung	Abstand / Å
Ta(1)-Ge(2)	2.5784(3)
Ta(1)-Ge(3)#1	2.6127(3)
Ta(1)-Ge(10)#2	2.6547(2)
Ta(1)-Ge(10)#3	2.6547(2)
Ta(1)-Cr(2)#1	2.7091(3)
Ta(1)-Ge(3)#4	2.8552(4)
Ta(1)-Ge(3)#5	2.8552(4)
Ta(1)-Cr(10)#6	3.0156(3)
Ta(1)-Cr(10)	3.0157(3)
Ta(1)-Ta(5)	3.0766(4)
Ta(1)-Ta(5)#7	3.0766(4)
Ta(1)-Ta(3)#3	3.3540(4)
Cr(2)-Ge(1)	2.5483(3)
Cr(2)-Ge(3)	2.5509(3)
Cr(2)-Ge(10)#8	2.6462(3)
Cr(2)-Ge(10)#9	2.6462(3)
Cr(2)-Ta(1)#10	2.7092(3)
Cr(2)-Ge(3)#11	2.8901(4)
Cr(2)-Ge(3)#12	2.8901(4)
Cr(2)-Ta(3)#9	3.0223(4)
Cr(2)-Ta(3)#13	3.0223(4)
Ta(3)-Ge(4)	2.6341(3)
Ta(3)-Ge(3)#14	2.6889(3)
Ta(3)-Ge(10)	2.6920(3)
Ta(3)-Ge(10)#15	2.6920(3)
Ta(3)-Ge(6)#13	2.7202(3)
Ta(3)-Ge(1)#16	2.7756(5)
Ta(3)-Ge(1)#17	2.7756(5)
Ta(3)-Cr(2)#17	3.0223(4)
Ta(3)-Cr(2)#16	3.0223(4)
Ta(3)-Cr(10)#8	3.0430(4)
Ta(3)-Cr(10)#13	3.0430(4)
Ta(3)-Ta(1)#18	3.3539(4)
Ta(4)-Ge(6)	2.6123(3)
Ta(4)-Ge(2)#18	2.6284(3)
Ta(4)-Ge(8)#19	2.6994(3)
Ta(4)-Ge(10)#15	2.7105(3)
Ta(4)-Ge(10)	2.7105(3)
Ta(4)-Ge(8)#20	2.7599(5)
Ta(4)-Ge(8)	2.7599(5)
Ta(4)-Ge(9)#21	3.1169(3)
Ta(4)-Ge(9)#18	3.1169(3)
Ta(4)-Ge(7)	3.1435(4)
Ta(4)-Ge(7)#20	3.1435(4)
Ta(4)-Ta(5)#22	3.1857(4)
Ta(5)-Ge(10)#23	2.7286(3)
Ta(5)-Ge(10)#2	2.7286(3)
Ta(5)-Ge(3)#4	2.7507(4)

---

Ta(5)-Ge(8)#23	2.7512(4)
Ta(5)-Ge(4)	2.7748(3)
Ta(5)-Ge(2)#20	2.7984(5)
Ta(5)-Ge(2)	2.7985(5)
Ta(5)-Ta(1)#20	3.0766(4)
Ta(5)-Cr(10)#15	3.1463(3)
Ta(5)-Cr(10)	3.1464(3)
Ta(5)-Ta(4)#3	3.1857(4)
Ge(1)-Ge(7)#10	2.4668(2)
Ge(1)-Ge(5)#9	2.5064(4)
Ge(1)-Cr(10)#24	2.5487(2)
Ge(1)-Cr(10)#10	2.5487(2)
Ge(1)-Ge(9)#9	2.5966(3)
Ge(1)-Ge(9)#8	2.5966(3)
Ge(1)-Ta(3)#13	2.7756(5)
Ge(1)-Ta(3)#9	2.7756(5)
Ge(2)-Ge(5)	2.4850(3)
Ge(2)-Cr(10)#6	2.5534(3)
Ge(2)-Cr(10)	2.5535(2)
Ge(2)-Ge(9)#6	2.5955(3)
Ge(2)-Ge(9)	2.5955(3)
Ge(2)-Ta(4)#3	2.6286(3)
Ge(2)-Ta(5)#7	2.7984(5)
Ge(3)-Cr(10)#4	2.5214(2)
Ge(3)-Cr(10)#25	2.5214(2)
Ge(3)-Ta(1)#10	2.6127(3)
Ge(3)-Ta(3)#26	2.6891(3)
Ge(3)-Ta(5)#4	2.7507(4)
Ge(3)-Ta(1)#4	2.8552(4)
Ge(3)-Ta(1)#5	2.8552(4)
Ge(3)-Cr(2)#11	2.8902(4)
Ge(3)-Cr(2)#12	2.8902(4)
Ge(4)-Cr(10)	2.5113(3)
Ge(4)-Cr(10)#15	2.5113(3)
Ge(4)-Ge(9)	2.6466(3)
Ge(4)-Ge(9)#15	2.6466(3)
Ge(4)-Ge(5)#20	2.6840(5)
Ge(4)-Ge(5)	2.6840(5)
Ge(5)-Ge(1)#17	2.5064(4)
Ge(5)-Ge(10)	2.5264(3)
Ge(5)-Ge(10)#6	2.5264(3)
Ge(5)-Ge(4)#7	2.6840(5)
Ge(5)-Ge(7)	2.7919(3)
Ge(5)-Cr(10)	2.9089(3)
Ge(5)-Cr(10)#6	2.9089(3)
Ge(6)-Cr(10)	2.5391(2)
Ge(6)-Cr(10)#15	2.5392(3)
Ge(6)-Ge(9)#16	2.6643(3)
Ge(6)-Ge(9)#27	2.6643(3)
Ge(6)-Ge(7)#20	2.6786(5)
Ge(6)-Ge(7)	2.6786(5)
Ge(6)-Ta(3)#16	2.7202(3)

---

Ge(7)-Ge(1)#1	2.4668(2)
Ge(7)-Ge(10)#6	2.4871(3)
Ge(7)-Ge(10)	2.4872(3)
Ge(7)-Ge(8)	2.5162(3)
Ge(7)-Ge(6)#7	2.6786(5)
Ge(7)-Ta(4)#7	3.1434(4)
Ge(8)-Ge(9)#22	2.5920(3)
Ge(8)-Ge(9)#21	2.5920(3)
Ge(8)-Ge(9)#27	2.6280(2)
Ge(8)-Ge(9)#17	2.6280(2)
Ge(8)-Ta(4)#19	2.6995(3)
Ge(8)-Ta(5)#22	2.7512(4)
Ge(8)-Ta(4)#7	2.7599(5)
Ge(9)-Ge(9)#15	2.4562(5)
Ge(9)-Ge(9)#6	2.5808(5)
Ge(9)-Ge(8)#23	2.5921(3)
Ge(9)-Ge(1)#17	2.5966(3)
Ge(9)-Ge(8)#9	2.6280(2)
Ge(9)-Ge(6)#13	2.6643(3)
Ge(9)-Ta(4)#3	3.1170(3)
Ge(10)-Ge(10)#15	2.4952(5)
Ge(10)-Ge(10)#6	2.5418(5)
Ge(10)-Cr(2)#17	2.6462(3)
Ge(10)-Ta(1)#18	2.6546(2)
Ge(10)-Ta(5)#22	2.7286(3)
Cr(10)-Cr(10)#6	2.3940(5)
Cr(10)-Ge(3)#4	2.5214(2)
Cr(10)-Ge(1)#1	2.5486(3)
Cr(10)-Cr(10)#15	2.6430(5)
Cr(10)-Ta(3)#16	3.0431(4)

Tab. 5: Anisotrope Temperaturfaktoren /  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ta(1)	11	20	14	0	-1	0
Cr(2)	10	19	10	0	0	0
Ta(3)	9	20	12	0	0	0
Ta(4)	10	19	11	0	0	0
Ta(5)	11	19	14	0	1	0
Ge(2)	12	22	14	0	1	0
Ge(3)	12	24	14	0	0	0
Ge(4)	12	23	11	0	0	0
Ge(5)	10	23	12	0	0	0
Ge(6)	12	23	11	0	0	0
Ge(7)	7	19	11	0	0	0
Ge(8)	9	20	12	0	1	0
Ge(9)	9	20	11	0	-1	0
Ge(10)	14	19	16	0	2	1
Cr(10)	8	19	10	1	1	0

## 17. 6. 2 Ergebnisse der Chemischen Transportversuche

Tab. 6: Ausführliche Versuchsreihe zum Chrom-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,80}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,22}$ Ge (1. Ansatz)	0,06
2	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,70}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Cr}_{0,51}\text{Ge}_{0,49}$ $\text{Cr}_{0,19}\text{Ge}_{0,45}\text{Ta}_{0,36}$ $\text{Cr}_{0,19}\text{Ge}_{0,81}$ (1. Ansatz)	0,1
3	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,60}\text{Ta}_{0,30}$	$\text{Cr}_{0,29}\text{Ge}_{0,42}\text{Ta}_{0,28}$ $\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,32}$	0,07
4	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,50}\text{Ta}_{0,40}$	$\text{Cr}_{0,37}\text{Ge}_{0,36}\text{Ta}_{0,27}$ $\text{Cr}_{0,29}\text{Ge}_{0,31}\text{Ta}_{0,40}$ $\text{Cr}_{0,24}\text{Ge}_{0,37}\text{Ta}_{0,33}$	0,08
5	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,50}$	$\text{Cr}_{0,19}\text{Ge}_{0,35}\text{Ta}_{0,45}$ $\text{Cr}_{0,29}\text{Ge}_{0,38}\text{Ta}_{0,34}$ $\text{Cr}_{0,14}\text{Ge}_{0,45}\text{Ta}_{0,41}$	0,05
6	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,60}$	$\text{Cr}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}$ $\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,70}$	0,11
7	$\text{Cr}_{0,10}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,70}$	Ta	0,02

Tab. 6: Ausführliche Versuchsreihe zum Chrom-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
8	Cr <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,80</sub>	Ta	0,02
9	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,70</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Cr <sub>0,39</sub> Ge <sub>0,47</sub> Ta <sub>0,14</sub> Cr <sub>0,53</sub> Ge <sub>0,37</sub> Ta <sub>0,10</sub>	0,04
10	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,60</sub> Ta <sub>0,20</sub>	Cr <sub>0,34</sub> Ge <sub>0,48</sub> Ta <sub>0,18</sub> Cr <sub>0,36</sub> Ge <sub>0,38</sub> Ta <sub>0,26</sub> Ge (1. Ansatz) Cr <sub>0,17</sub> Ge <sub>0,59</sub> Ta <sub>0,24</sub> (1.)	0,06
11	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,30</sub>	Cr <sub>0,23</sub> Ge <sub>0,38</sub> Ta <sub>0,39</sub> Cr <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,41</sub> Ta <sub>0,30</sub>	0,05
12	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,40</sub>	Cr <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,35</sub> Ta <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,17</sub> Ge <sub>0,32</sub> Ta <sub>0,51</sub> Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,36</sub> Ta <sub>0,44</sub>	0,07
13	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,50</sub>	Cr <sub>0,24</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,36</sub> Cr <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,44</sub> Ta <sub>0,16</sub>	0,03
14	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,60</sub>	Ta	0,1
15	Cr <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,70</sub>	Ta	0,05

Tab. 6: Ausführliche Versuchsreihe zum Chrom-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
16	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,60}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Cr}_{0,43}\text{Ge}_{0,39}\text{Ta}_{0,18}$ $\text{Ge}_{0,55}\text{Ta}_{0,45}$ Ge	0,09
17	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,50}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Cr}_{0,27}\text{Ge}_{0,41}\text{Ta}_{0,32}$ $\text{Cr}_{0,24}\text{Ge}_{0,55}\text{Ta}_{0,21}$	0,04
18	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,30}$	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,42}\text{Ta}_{0,27}$ $\text{Cr}_{0,19}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,47}$ $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,36}$	0,03
19	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,40}$	$\text{Cr}_{0,70}\text{Ge}_{0,30}$ $\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,32}$ $\text{Cr}_{0,54}\text{Ge}_{0,31}\text{Ta}_{0,15}$	0,08
20	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,50}$	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,13}\text{Ta}_{0,47}$ $\text{Cr}_{0,45}\text{Ta}_{0,55}$	0,04
21	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,60}$	$\text{Cr}_{0,36}\text{Ta}_{0,64}$ $\text{Cr}_{0,10}\text{Ta}_{0,90}$	0,07

Tab. 6: Ausführliche Versuchsreihe zum Chrom-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
22	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,50}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Cr}_{0,44}\text{Ge}_{0,41}\text{Ta}_{0,15}$ $\text{Cr}_{0,51}\text{Ge}_{0,49}$ $\text{Ge}_{0,56}\text{Ta}_{0,44}$ (1. Ansatz)	0,11
23	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Cr}_{0,42}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,14}$ $\text{Cr}_{0,44}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,22}$ $\text{Cr}_{0,36}\text{Ge}_{0,51}\text{Ta}_{0,13}$	0,06
24	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,30}$	$\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_{0,36}\text{Ta}_{0,31}$ $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,46}\text{Ta}_{0,34}$ $\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,41}\text{Ta}_{0,29}$	0,1
25	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,40}$	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ (2. Ansatz) $\text{Cr}_{0,45}\text{Ge}_{0,17}\text{Ta}_{0,50}$ $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,36}$	0,05
26	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,50}$	$\text{Cr}_{0,74}\text{Ge}_{0,26}$ $\text{Cr}_{0,72}\text{Ge}_{0,15}\text{Ta}_{0,13}$ Ta (1. Ansatz) $\text{Cr}_{0,47}\text{Ta}_{0,53}$ (1. Ansatz)	0,08
27	$\text{Cr}_{0,50}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Cr}_{0,47}\text{Ge}_{0,42}\text{Ta}_{0,11}$	0,04

Tab. 6: Ausführliche Versuchsreihe zum Chrom-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
28	$\text{Cr}_{0,50}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Cr}_{0,36}\text{Ge}_{0,45}\text{Ta}_{0,20}$ $\text{Cr}_{0,54}\text{Ge}_{0,46}$	0,04
29	$\text{Cr}_{0,50}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,30}$	$\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,47}$ $\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ $\text{Cr}_{0,65}\text{Ge}_{0,12}\text{Ta}_{0,23}$ (1. Ansatz)	0,11
30	$\text{Cr}_{0,50}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,40}$	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ $\text{Cr}_{0,48}\text{Ta}_{0,52}$	0,06
31	$\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Cr}_{0,26}\text{Ge}_{0,43}\text{Ta}_{0,31}$ $\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,43}\text{Ta}_{0,23}$ $\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ $\text{Cr}_{0,45}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,15}$	0,12
32	$\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ $\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,15}\text{Ta}_{0,45}$ $\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,36}$	0,08
33	$\text{Cr}_{0,60}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,30}$	Cr $\text{Cr}_{0,84}\text{Ge}_{0,16}$	0,08



Tab. 6: Ausführliche Versuchsreihe zum Chrom-Germanium-Tantal-System;  
 Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
34	$\text{Cr}_{0,70}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Cr}_{0,72}\text{Ge}_{0,28}$ $\text{Cr}_{0,86}\text{Ge}_{0,14}$	0,1
35	$\text{Cr}_{0,70}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,20}$	Cr $\text{Cr}_{0,86}\text{Ge}_{0,14}$	0,12
36	$\text{Cr}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Ta}_{10}$	Cr	0,13

Tab. 7: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Verbindungen im Chrom-Germanium-Tantal-System

Senkenbodenkörper	EDX- Analysen	Indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			a / pm	b / pm	c / pm	
5	$\text{Cr}_{0,19}\text{Ge}_{0,35}\text{Ta}_{0,45}$	I 4 / m c m	1002,1(9)		5147(15)	GeTa <sub>2</sub>
	$\text{Cr}_{0,29}\text{Ge}_{0,38}\text{Ta}_{0,34}$					
	$\text{Cr}_{0,14}\text{Ge}_{0,45}\text{Ta}_{0,41}$					
6	$\text{Cr}_{0,15}\text{Ta}_{0,85}$	I 4	1028,6(4)		518,8(3)	GeTa <sub>3</sub>
	$\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,70}$	I 4 / m c m	660,66(18)		1202,3(8)	GeTa <sub>2</sub> ?
10	$\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,48}\text{Ta}_{0,18}$	F m $\bar{3}$ m	565,399(9)			Ge
	$\text{Cr}_{0,36}\text{Ge}_{0,38}\text{Ta}_{0,26}$					
	Ge (1. Ansatz)					
	$\text{Cr}_{0,17}\text{Ge}_{0,59}\text{Ta}_{0,24}$ (1.)					
13	$\text{Cr}_{0,24}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,36}$	P n m a	1305(5)	490,5(19)	1581(6)	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>
	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,16}$	P 4 n 2	584,4(9)		5225(8)	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>
20	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,13}\text{Ta}_{0,47}$	P 4 <sub>2</sub> / n	1031,8(8)		523,9(8)	GeTa <sub>3</sub>
	$\text{Cr}_{0,45}\text{Ta}_{0,55}$					
23	$\text{Cr}_{0,42}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,14}$	P n m a	1313,8(16)	496,0(4)	1568,2(23)	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>
	$\text{Cr}_{0,44}\text{Ge}_{0,34}\text{Ta}_{0,22}$	F m $\bar{3}$ m	565,64(14)			Ge
	$\text{Cr}_{0,36}\text{Ge}_{0,51}\text{Ta}_{0,13}$					

Tab. 7: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Verbindungen im Chrom-Germanium-Tantal-System

Senkenbodenkörper	EDX- Analysen	indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			a / pm	b / pm	c / pm	
24	$\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_{0,36}\text{Ta}_{0,31}$	$P m \bar{3} n$	463,48(19)			$\text{Cr}_3\text{Ge}$
	$\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,46}\text{Ta}_{0,34}$					
	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ge}_{0,41}\text{Ta}_{0,29}$					
25	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ (2. Ansatz)	$P 6_3 / m m c$	493,19(18)		1615,7(5)	$\text{Cr}_3\text{Ta}_2$
	$\text{Cr}_{0,45}\text{Ge}_{0,17}\text{Ta}_{0,50}$					
	$\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,36}$					
28	$\text{Cr}_{0,36}\text{Ge}_{0,45}\text{Ta}_{0,20}$	$P m \bar{3} n$	463,166 (20)			$\text{Cr}_3\text{Ge}$
	$\text{Cr}_{0,54}\text{Ge}_{0,46}$					
29	$\text{Cr}_{0,33}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,47}$	$P 6_3 / m m c$	493,4(3)		1618,5(14)	$\text{Cr}_3\text{Ta}_2$
	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$					
	$\text{Cr}_{0,65}\text{Ge}_{0,12}\text{Ta}_{0,23}$ (1. Ansatz)					
31	$\text{Cr}_{0,26}\text{Ge}_{0,43}\text{Ta}_{0,31}$	$P m \bar{3} n$	463,11(2)			$\text{Cr}_3\text{Ge}$
	$\text{Cr}_{0,34}\text{Ge}_{0,43}\text{Ta}_{0,23}$					
	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$					
	$\text{Cr}_{0,45}\text{Ge}_{0,40}\text{Ta}_{0,15}$					
32	$\text{Cr}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$	$P m \bar{3} n$	462,92(4)			$\text{Cr}_3\text{Ge}$
	$\text{Cr}_{0,40}\text{Ge}_{0,15}\text{Ta}_{0,45}$					
	$\text{Cr}_{0,20}\text{Ge}_{0,44}\text{Ta}_{0,36}$					

## 17. 7 Anhang zum Kapitel 15

Tab. 1: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel: Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
1	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,80</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Ge	0,16
2	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,70</sub> Ta <sub>0,20</sub>	Ge	0,17
3	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,60</sub> Ta <sub>0,30</sub>	Co <sub>0,32</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,38</sub> Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,24</sub> Ta <sub>0,46</sub>	0,11
4	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,40</sub>	Ge <sub>0,57</sub> Ta <sub>0,43</sub> Ge <sub>0,61</sub> Ta <sub>0,39</sub>	0,1
5	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,50</sub>	Ge <sub>0,22</sub> Ta <sub>0,78</sub> Co <sub>0,04</sub> Ge <sub>0,27</sub> Ta <sub>0,69</sub>	0,05
6	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,60</sub>	Ge <sub>0,27</sub> Ta <sub>0,73</sub> Ge <sub>0,17</sub> Ta <sub>0,83</sub>	0,07
7	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,70</sub>	Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,80</sub> Ta	0,04
8	Co <sub>0,10</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,80</sub>	Ta	0,08
9	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,70</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Ge	0,14

Tab. 1: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
10	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,60</sub> Ta <sub>0,20</sub>	Ge <sub>0,57</sub> Ta <sub>0,43</sub> Ge	0,06
11	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,30</sub>	Ge <sub>0,66</sub> Ta <sub>0,34</sub> Ge <sub>0,57</sub> Ta <sub>0,43</sub> Ge	0,07
12	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,40</sub>	Co <sub>0,54</sub> Ge <sub>0,46</sub>	0,07
13	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,50</sub>	Ge <sub>0,25</sub> Ta <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,82</sub>	0,08
14	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,60</sub>	Ta	0,06
15	Co <sub>0,20</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,70</sub>	Ta	0,05
16	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,60</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Ge	0,05
17	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,20</sub>	Ge <sub>0,58</sub> Ta <sub>0,42</sub> Ge	0,1
18	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,30</sub>	Ge <sub>0,54</sub> Ta <sub>0,46</sub>	0,03
19	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,40</sub>	Ta	0,08
20	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,50</sub>	Ta	0,14

Tab. 1: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
21	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,60</sub>	Ta	0,07
22	Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,50</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Co <sub>0,21</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,49</sub> Co <sub>0,28</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,42</sub>	0,10
23	Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,20</sub>	Ge	0,06
24	Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,30</sub>	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,29</sub> Ta <sub>0,41</sub> Co <sub>0,55</sub> Ge <sub>0,19</sub> Ta <sub>0,26</sub> Co <sub>0,37</sub> Ge <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,45</sub>	0,09
25	Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,40</sub>	Co <sub>0,45</sub> Ta <sub>0,55</sub> Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,14</sub> Ta <sub>0,48</sub> Co <sub>0,33</sub> Ge <sub>0,23</sub> Ta <sub>0,44</sub>	0,1
26	Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,50</sub>	Co <sub>0,43</sub> Ta <sub>0,57</sub> Co <sub>0,49</sub> Ta <sub>0,51</sub>	0,04
27	Co <sub>0,50</sub> Ge <sub>0,40</sub> Ta <sub>0,10</sub>	Co <sub>0,55</sub> Ge <sub>0,45</sub> Co <sub>0,23</sub> Ge <sub>0,32</sub> Ta <sub>0,45</sub>	0,11
28	Co <sub>0,50</sub> Ge <sub>0,30</sub> Ta <sub>0,20</sub>	—	—
29	Co <sub>0,50</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,30</sub>	Co <sub>0,43</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,37</sub>	0,05

Tab. 1: Ausführliche Versuchsreihe zum Cobalt-Germanium-Tantal-System;  
Transportmittel Iod; Temperaturgradient 750 → 900 °C

	Quellenboden- körperzusammensetzungen	EDX- Analysen des Senkenbodenkörpers	Transportraten / mg · h <sup>-1</sup>
30	$\text{Co}_{0,50}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,40}$	$\text{Co}_{0,29}\text{Ge}_{0,35}\text{Ta}_{0,36}$ $\text{Co}_{0,53}\text{Ta}_{0,47}$	0,08
31	$\text{Co}_{0,60}\text{Ge}_{0,30}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Co}_{0,64}\text{Ge}_{0,36}$	0,12
32	$\text{Co}_{0,60}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Co}_{0,54}\text{Ta}_{0,46}$ $\text{Co}_{0,48}\text{Ge}_{0,15}\text{Ta}_{0,37}$ $\text{Co}_{0,68}\text{Ta}_{0,32}$	0,08
33	$\text{Co}_{0,60}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,30}$	$\text{Co}_{0,53}\text{Ta}_{0,47}$ $\text{Co}_{0,49}\text{Ge}_{0,11}\text{Ta}_{0,40}$	0,07
34	$\text{Co}_{0,70}\text{Ge}_{0,20}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Co}_{0,56}\text{Ge}_{0,11}\text{Ta}_{0,33}$ $\text{Co}_{0,46}\text{Ge}_{0,16}\text{Ta}_{0,38}$	0,1
35	$\text{Co}_{0,70}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,20}$	$\text{Co}_{0,59}\text{Ta}_{0,41}$ $\text{Co}_{0,49}\text{Ge}_{0,16}\text{Ta}_{0,35}$	0,09
36	$\text{Co}_{0,80}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,10}$	$\text{Co}_{0,60}\text{Ge}_{0,10}\text{Ta}_{0,30}$ $\text{Co}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}$	0,09

Tab. 2: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Verbindungen im Cobalt-Germanium-Tantal-System

	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			a / pm	b / pm	c / pm	
1	Ge	F m $\bar{3}$ m	565,66(6)			Ge
2	Ge	F m $\bar{3}$ m	565,60(3)			Ge
4	Ge <sub>0,57</sub> Ta <sub>0,43</sub> Ge <sub>0,61</sub> Ta <sub>0,39</sub>	P 6 <sub>2</sub> 2 2	496,09(4)		675,56(4)	Ge <sub>2</sub> Ta
6	Ge <sub>0,27</sub> Ta <sub>0,73</sub> Ge <sub>0,17</sub> Ta <sub>0,83</sub>	I 4 / m c m	1002,7(9)		516,4(5)	GeTa <sub>2</sub>
9	Ge	F m $\bar{3}$ m	565,00			Ge
10	Ge <sub>0,57</sub> Ta <sub>0,43</sub> Ge	F m $\bar{3}$ m	565,96(6)			Ge
11	Ge <sub>0,66</sub> Ta <sub>0,34</sub> Ge <sub>0,57</sub> Ta <sub>0,43</sub> Ge	P 6 <sub>2</sub> 2 2	495,97(6)		675,26(7)	Ge <sub>2</sub> Ta
12	Co <sub>0,54</sub> Ge <sub>0,46</sub>	P 6 <sub>2</sub> 2 2	495,58(11)		674,90(19)	Ge <sub>2</sub> Ta
13	Ge <sub>0,25</sub> Ta <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,82</sub>	I 4 / m c m	1003,1(9)		515,1(13)	GeTa <sub>2</sub>



Tab. 2: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Verbindungen im Cobalt-Germanium-Tantal-System

	EDX- Analysen Senkenbodenkörper	indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
			a / pm	b / pm	c / pm	
	Co <sub>0,30</sub> Ge <sub>0,29</sub> Ta <sub>0,41</sub>	R $\bar{3}m$	491,6(17)		2636(109)	Co <sub>6</sub> Ta <sub>7</sub> (?)
24	Co <sub>0,55</sub> Ge <sub>0,19</sub> Ta <sub>0,26</sub>	P n m a	629,3(3)	388,27(10)	712,3(5)	Co <sub>2</sub> Ta
	Co <sub>0,37</sub> Ge <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,45</sub>	I 4 / m c m	620,6(11)		488,5(9)	CoTa <sub>2</sub> (?)
	Co <sub>0,45</sub> Ta <sub>0,55</sub>					
25	Co <sub>0,40</sub> Ge <sub>0,14</sub> Ta <sub>0,48</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	485,02(24)		778,2(5)	Co <sub>2</sub> Ta
	Co <sub>0,33</sub> Ge <sub>0,23</sub> Ta <sub>0,44</sub>					
	Co <sub>0,43</sub> Ta <sub>0,57</sub>	I 4 / m c m	497,0(4)		2635,7(18)	Co <sub>6</sub> Ta <sub>7</sub>
26	Co <sub>0,49</sub> Ta <sub>0,51</sub>					
29	Co <sub>0,43</sub> Ge <sub>0,20</sub> Ta <sub>0,37</sub>	F m $\bar{3}m$	1136,8(4)			Co <sub>16</sub> Ge <sub>7</sub> Ta <sub>6</sub>
	Co <sub>0,29</sub> Ge <sub>0,35</sub> Ta <sub>0,36</sub>	F d $\bar{3}m$	696,57(13)			Co <sub>2</sub> Ta
30	Co <sub>0,53</sub> Ta <sub>0,47</sub>					
	Co <sub>0,54</sub> Ta <sub>0,46</sub>					
32	Co <sub>0,48</sub> Ge <sub>0,15</sub> Ta <sub>0,37</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	483,9(3)		1527,2(8)	Co <sub>2</sub> Ta
	Co <sub>0,68</sub> Ta <sub>0,32</sub>					
	Co <sub>0,53</sub> Ta <sub>0,47</sub>					
33	Co <sub>0,49</sub> Ge <sub>0,11</sub> Ta <sub>0,40</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	481,96(13)		762,5(4)	Co <sub>2</sub> Ta
	Co <sub>0,56</sub> Ge <sub>0,11</sub> Ta <sub>0,33</sub>					
34	Co <sub>0,46</sub> Ge <sub>0,16</sub> Ta <sub>0,38</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	482,65(14)		760,99(20)	Co <sub>2</sub> Ta

Tab. 2: Die Indizierungen der Pulverdiffraktogramme, Kristallstrukturdaten und zugehörige binäre Verbindungen im Cobalt-Germanium-Tantal-System

EDX- Analysen Senkenbodenkörper	indizierte Raumgruppe	Gitterkonstanten			zugehörige binäre Phase
		a / pm	b / pm	c / pm	
35 Co <sub>0,59</sub> Ta <sub>0,41</sub> Co <sub>0,49</sub> Ge <sub>0,16</sub> Ta <sub>0,35</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	478,5(3)		1530,3(6)	Co <sub>2</sub> Ta
36 Co <sub>0,60</sub> Ge <sub>0,10</sub> Ta <sub>0,30</sub> Co <sub>0,75</sub> Ta <sub>0,25</sub>	P 6 <sub>3</sub> / m m c	479,30(10)		1542,2(5)	Co <sub>3</sub> Ta

## 17. 8 Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen

$\Theta$	Einfalls- oder Glanzwinkel
$\bar{T}$	mittlere experimentelle Transporttemperatur
$\lambda$	Gasphasenlöslichkeit in Chemischen Transportreaktionen
$\lambda$	Wellenlänge (Braggsche Gleichung)
$\rho$	Berechnete Dichte
$\Delta\lambda$	Differenz der Gasphasenlöslichkeit in einem Temperaturintervall
$\Delta_B H^\circ$	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_r G$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie
$\Delta S$	Transportstrecke
$a$	Aktivität
$a, b, c$	Gitterparameter
$c_p$	molare Wärmekapazität
$D$	Diffusionskoeffizient
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
HT	Hochtemperaturmodifikation einer intermetallischen Phase
IPDS	Imaging Plate Diffraktion System
$K_p$	Gleichgewichtskonstante unter konstantem Druck
LT	Tieftemperaturmodifikation einer intermetallischen Phase
$m$	Masse
$M$	Molgewicht
$m_1$	gemessene Masseänderung
$m_2$	transportierte Masse

---

n	Stoffmenge, Beugungsordnung (Braggsche Gleichung)
$n_A$	Transportierte Bodenkörpermenge
p	Druck
$p_{\text{Ges}}$	Gesamtdruck
q	Querschnitt eines Quarzrohres (Ampulle)
QBK	Quellenbodenkörper
R	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Diffusionsweg
$S^\circ$	Standardentropie
SBK	Senkenbodenkörper
t	Transportdauer
$T_1$	niedrigere Temperatur im Temperaturgradienten
$T_2$	höhere Temperatur im Temperaturgradienten
V	Volumen, Zellvolumen
VEK	Valenzelektronenkonzentration
$V_m$	Molvolumen
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
Z	Zellinhalt



---

## Lebenslauf

**Jörg Wirringa, geboren am 15. Juli 1969 in Norden**

<b>Eltern</b>	Henny Wirringa, geborene Arenholz Joachim Wirringa
<b>Staatsangehörigkeit</b>	deutsch
<b>Familienstand</b>	ledig
<b>Schulbildung</b>	
1975 – 1979	Grundschule Berumbur, Landkreis Aurich
1979 – 1981	Orientierungsstufe Hage, Landkreis Aurich
1981 – 1988	Ulrichsgymnasium Norden
04. Juni 1988	Abitur
<b>Hochschulausbildung</b>	
Oktober 1990 – November 1996	Studium der Chemie an der Universität Hannover
11. Februar 1993	Diplomvorprüfung
04. November 1996	Diplomprüfung
Februar 1997 – Oktober 1999	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Binnewies

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

Hannover, den 14. Oktober 1999

Jörg Wirringa