

2 Konzepte und Methoden

2.1 Chemische Transportreaktionen¹

Eine chemische Transportreaktion lässt sich definieren als heterogene Reaktion eines festen oder flüssigen Bodenkörpers mit einem gasförmigen Stoff unter Bildung nur gasförmiger Produkte. Der Bodenkörper scheidet sich auf Grund der Veränderung des chemischen Gleichgewichts an anderer Stelle wieder ab. Die beiden Gleichgewichtsräume der Auflösung und Abscheidung sind durch eine Gasbewegung direkt miteinander verknüpft. Die Änderung der Gleichgewichtslage wird in der Regel durch eine Temperaturänderung bewirkt. Der Ort der Auflösung wird dabei als Quelle, der der Abscheidung als Senke bezeichnet. Der Bereich niedrigerer Temperatur wird mit T_1 und der höherer Temperatur mit T_2 ($T_2 > T_1$) bezeichnet.

Mit der Reaktion geht eine Reinigung des transportierten Stoffes einher, da in der Regel nur dieser und nicht die möglicherweise enthaltenen Verunreinigungen transportiert werden. Die Abscheidung aus der Gasphase findet in Form von Kristallen statt, sodass mit diesem Verfahren reine, gut kristallisierte Feststoffe und häufig Einkristalle erhalten werden können, welche z. B. zur Bestimmung der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung verwendet werden können.

Praktisch können Transportreaktionen im offenen oder geschlossenen System durchgeführt werden. Im ersten Fall wird dazu das gasförmige Transportmittel in einem kontinuierlichen Strom in einem Glas- oder Keramikrohr über den Bodenkörper geleitet, der sich dann an einer Stelle anderer Temperatur wieder abscheidet. Der Nachteil dieser Methode ist aber der hohe Verbrauch an Transportmittel. Der Transport in einer geschlossenen Ampulle hingegen verlangt nach wesentlich weniger Transportmittel. Hier reichen oftmals wenige Milligramm aus, da das Transportmittel bei der Abscheidung des Bodenkörpers zurückgebildet wird und somit immer wieder in die Reaktion eingreifen kann.

Die Transportreaktionen in dieser Arbeit wurden in evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Der Temperaturgradient wurde in Zwei-Zonen-Öfen realisiert, in denen jede Zone separat geheizt werden kann. Die Ampullen wurden mittig im Ofen platziert, sodass eine Hälfte in der ersten Zone (Quelle) und die andere Hälfte in der zweiten Zone (Senke) zu liegen kam.

Neben der chemischen Transportreaktion gibt es noch andere Reaktionen, die bei Anlegen eines Temperaturgradienten auftreten können und zu einem Transport über die Gasphase führen. Einfachster Fall wäre hier die Sublimation, bei der ein Feststoff in den gasförmigen Zustand übergeht.

¹ Die folgenden Ausführungen wurden mit Hilfe von [1] erstellt.



Ein weiteres Beispiel ist die Zersetzungssublimation, bei der sich ein Bodenkörper in mehrere Gasspezies zersetzt.



Hat der abgeschiedene Bodenkörper die gleiche Zusammensetzung wie der aufgelöste, so spricht man von einer kongruenten Zersetzungssublimation. Unterscheiden sich die Bodenkörper, handelt es sich um eine inkongruente Zersetzungssublimation.

Bei einem Autotransport wird zunächst eine gasförmige Spezies aus dem Bodenkörper gebildet, wobei dieser keinen transportwirksamen Dampfdruck besitzt. Erst durch die Reaktion der zuvor gebildeten Gasspezies mit dem Bodenkörper entstehen weitere gasförmige Verbindungen, welche den Transport ermöglichen. Ein Beispiel wäre der Transport von CrCl_3 :



Die Abscheidung von CrCl_3 wird schließlich auch im regulären Transport unter externem Zusatz von Cl_2 gemäß Gleichgewicht (4) beobachtet [2].

2.2 Thermodynamik und Modellierung²

Voraussetzung für eine Transportreaktion ist, dass alle gebildeten Reaktionsprodukte bei den gegebenen Reaktionsbedingungen gasförmig sind. Weiterhin darf die Gleichgewichtslage der Reaktion nicht extrem sein. Das heißt, der Wert der freien molaren Reaktionsenthalpie sollte im Bereich von $-100 \text{ kJ/mol} \dots +100 \text{ kJ/mol}$ und die Gleichgewichtskonstante K_p im Bereich von $10^4 \text{ bar} \dots 10^{-4} \text{ bar}$ liegen. Die Richtung des Transportes ergibt sich aus der molaren Reaktionsenthalpie. Ist diese positiv, resultiert ein endothermer Transport, das heißt ein Transport vom Ort höherer Temperatur zum Ort niedrigerer Temperatur ($T_2 \rightarrow T_1$). Ist die Reaktionsenthalpie negativ, liegt ein exothermer Transport vor, dessen Richtung entgegen des Temperaturgradienten verläuft ($T_1 \rightarrow T_2$).

Zwischen den heterogenen Gleichgewichtsreaktionen der Auflösung und Abscheidung des Bodenkörpers erfolgt die Gasbewegung. Bei Drücken um 1 bar

² Die folgenden Ausführungen wurden mit Hilfe von [1] erstellt.

ist diese vorwiegend durch Diffusion bestimmt. Da die Diffusion im Allgemeinen am langsamsten abläuft, ist sie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Kinetik der ablaufenden heterogenen Reaktionen kann vernachlässigt werden. Diffusion tritt auf, wenn ein räumlicher Aktivitätsgradient vorliegt, wobei dieser auch als Konzentrations- bzw. bei der Betrachtung von Gasen als Partialdruckgradient ausgedrückt werden kann. Hervorgerufen wird der Gradient meist durch Anlegen eines Temperaturgradienten, hier durch die Verwendung von Zwei-Zonen-Öfen mit unterschiedlichen Temperaturbereichen realisiert. Bei höheren Drücken ab ca. 3 bar wird der Stofftransport in der Gasphase vor allem durch Konvektion realisiert.

Ein Transport kann prinzipiell erst stattfinden, wenn eine ausreichend große Partialdruckdifferenz zwischen Quelle und Senke gegeben ist ($\Delta p \geq 10^{-5}$ bar). Optimale Bedingungen für den Transport können nach der Gleichung von van't Hoff bestimmt werden.

$$\ln K = -\frac{\Delta_R H}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S}{R} \quad (5)$$

Da der größte Transporteffekt bei $K_p = 1$ zu erwarten ist, folgt

$$T_{opt} = \frac{\Delta_R H}{\Delta_R S} \quad (6)$$

Reaktionsenthalpie und -entropie berechnen sich dabei nach dem Satz von *Hess* aus der jeweiligen Transportreaktionsgleichung.

Eine wichtige Rolle spielt die Wahl des Transportmittels. Da der Bodenkörper bzw. einzelne Verbindungen oder Elemente des Bodenkörpers meist eine zu geringe Flüchtigkeit aufweisen, dient das Transportmittel dazu, entsprechende gasförmige Spezies zu generieren. Eine gängige Methode ist der Zusatz von Halogenen zum Stoffsystem, sodass während des Transportes flüchtige Halogenverbindungen entstehen. Das Halogen kann selbst als Transportmittel wirken oder im ersten Schritt der Reaktion eine Halogenverbindung generieren, welche im Weiteren als Transportmittel fungiert. Dabei ist zu beachten, dass die Partialdruckdifferenz dieser Spezies zwischen Quelle und Senke ausreichend groß ist, damit jeweils die Auflösung bzw. Abscheidung des Bodenkörpers begünstigt wird. Zudem darf das Transportmittel selbst nicht auskondensieren, da es dann nicht mehr für den Transport zur Verfügung stehen würde und dieser damit zum Erliegen käme. Die Gasphasenlöslichkeit λ dient hierbei als Maß der Flüchtigkeit der einzelnen Komponenten des Systems und ist das Analogon zur Löslichkeit eines Stoffes in einer Flüssigkeit, wie beispielsweise Natriumchlorid in Wasser. Das Lösungsmittel bei der Gasphasenlöslichkeit ist, wie der Name schon sagt, die gesamte Gasphase, also alle Spezies, die gasförmig im System vorliegen. Die Löslichkeit einer Komponente berechnet sich nun aus dem Verhältnis der

Partialdrücke der Spezies, die die betreffende Komponente enthalten, zu den Partialdrücken aller gasförmigen Spezies.

$$\lambda_i = \frac{p_i^*}{p_l^*} = \frac{\sum_{j=1}^{m_i} z_{ij}^g p_j}{\sum_{j=1}^m z_{lj}^g p_j} \quad (7)$$

p_i^*, p_l^* ...Bilanzpartialdruck der betrachteten Atome i bzw. des Lösungsmittels l

z_{ij}^g, z_{lj}^g ...Anzahl der in der Gasspezies j enthaltenen Atome der Komponente i bzw. des Lösungsmittels l

p_j ...Partialdruck der Spezies j

An einem Beispiel soll der Zusammenhang veranschaulicht werden. Dazu wird Gleichung (4) herangezogen und die Gasphasenlöslichkeit der Komponente Cr wie folgt aufgestellt:

$$\lambda_{Cr} = \frac{p_{CrCl_4}}{2 \cdot p_{Cl_2} + 4 \cdot p_{CrCl_4}} \quad (8)$$

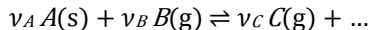
Da die Partialdrücke temperaturabhängig sind, ist auch die Gasphasenlöslichkeit von der Temperatur abhängig. Mit Hilfe des Löslichkeitsbegriffes kann schließlich auch die Richtung des Transportes ermittelt werden. Die Löslichkeit ist auf Seiten der Senke kleiner als auf der Seite der Quelle, sodass sich der Bodenkörper in der Senke abscheidet. Je nachdem ob sich die Löslichkeit mit steigender Temperatur erhöht oder verringert, verläuft der Transport endotherm bzw. exotherm.

Mit Hilfe der *Schäfer'schen* Transportgleichung kann die Menge des transportierten Stoffes A als Transportrate \dot{n} für einfache Verhältnisse berechnet werden:

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t} = \frac{v_A}{v_C} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\Sigma p} \cdot \frac{\bar{T}^{0,75,q}}{s} \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{h} \quad (9)$$

t ...Dauer des Transportexperiments in h

v_A, v_C ...Stöchiometriekoeffizienten der Transportgleichung



$\Delta p(C)$...Partialdruckdifferenz der transportwirksamen Spezies C in bar

Σp ...Gesamtdruck in bar

\bar{T} ...mittlere Temperatur, $\bar{T} = \frac{T_{Quelle} + T_{Senke}}{2}$

q ...Querschnitt der Transportstrecke

s ...Länge der Transportstrecke

2.3 Modellierung chemischer Transporte³

Die Kenntnis der chemischen Reaktion, welche für den Transport verantwortlich ist, ist Voraussetzung für eine korrekte Beschreibung durch thermodynamische Betrachtungen. Nur kann nicht immer aus einem geglückten Transportexperiment auf die tatsächliche Reaktion geschlossen werden, da die Verhältnisse während des Transportes überaus komplex sein können. Die Beschreibung und Vorhersage von Transportreaktionen können mit verschiedenen Computerprogrammen vorgenommen werden. Der Vorteil besteht zum einen in der schnellen Berechnung der Bedingungen und, vor allem, in der Berücksichtigung einer großen Anzahl unterschiedlicher Spezies gleichzeitig. Daraus ergibt sich die Konsequenz, dass der Anwender entsprechende Kenntnis aller möglichen Verbindungen und deren thermodynamischer Eigenschaften besitzen muss. Das Verständnis der Transportreaktion ermöglicht im Anschluss eine gezielte Planung und Durchführung von Experimenten sowie die Vermeidung oder zumindest Begrenzung oft teurer Trial-and-Error-Verfahren.

Mit *TRAGMIN* können Berechnungen von **TRAN**sport-**GLE**ichgewichten durch die **MIN**imierung der freien Enthalpie durchgeführt werden. Das Programm berechnet dabei die im Gleichgewicht vorhandenen kondensierten Phasen und deren Anteil an der Gesamtstoffbilanz sowie die Zusammensetzung der darüber befindlichen Gasphase. Über ein Zweiraum-Modell kann außerdem der Gasphasentransport berücksichtigt werden. Das verwendete Lösungsverfahren beruht auf der Minimierung der freien Enthalpie des Systems nach *Eriksson* [4]. Für das geschlossene System müssen die Temperatur T und das Volumen V vorgegeben werden. Die Gesamtstoffmenge b_i einer Komponente i bleibt konstant. Die freie Enthalpie des Systems G^{sys} setzt sich dann aus den freien Enthalpien der Gasphase G^g und der kondensierten Phase G^c zusammen.

$$G^{sys} = G^g + G^c \quad (10)$$

$$G^g = \sum_{j=1}^m n_j^g \cdot \mu_j^g \quad (11)$$

$$G^c = \sum_{k=1}^r n_k^c \cdot \mu_k^c \quad (12)$$

Dabei ist m die Anzahl der Gasspezies, r die Anzahl der kondensierten Phasen, n die Stoffmenge und μ das chemische Potential der jeweiligen Gasspezies j bzw. kondensierten Phase k . Werden Phasen mit variabler Zusammensetzung bzw. Homogenitätsbereichen betrachtet, so muss deren Beitrag zur freien Enthalpie des Systems ebenfalls berücksichtigt werden. Da dies aber in den folgenden

³ Die folgenden Ausführungen wurden mit Hilfe von [1] und [3] erstellt.

Betrachtungen nicht der Fall ist, wird dieser Term hier vernachlässigt. In der Software ist allerdings auch die Möglichkeit, Phasen mit variabler Zusammensetzung anzugeben, implementiert. Es gilt weiterhin für die Gesamtstoffmenge einer Komponente folgende Bilanz b aus Gas- und kondensierter Phase:

$$b_i = \sum_{j=1}^m z_{ij}^g \cdot n_j^g + \sum_{k=1}^r z_{ik}^c \cdot n_k^c \quad (13)$$

Hierbei ist z die Anzahl der Atome des Elementes i in der Gasspezies j bzw. der kondensierten Spezies k .

Das chemische Potential ist durch

$$\mu = \mu^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a) \quad (14)$$

gegeben. Da für die Gasphase ideales Verhalten angenommen wird gilt

$$a_j = p_j = \frac{n_j^g}{\sum_{j=1}^m n_j^g} \cdot \sum_{j=1}^m p_j \quad (15)$$

Auch die kondensierten Phasen werden als ideal angesehen, wodurch deren Aktivität $a = 1$ wird. Daraus ergibt sich

$$\mu_k^c = \mu_k^\circ \quad (16)$$

Die chemischen Potentiale μ können den freien Bildungsenthalpien G der einzelnen Spezies gleichgesetzt werden, wenn Druck und Temperatur konstant sind. Da im betrachteten Fall Volumen und Temperatur konstant sind, müsste eigentlich die freie Energie dem chemischen Potential entsprechen. Der resultierende Fehler ist aber vernachlässigbar. Die molare freie Standardbildungsenthalpie ist gegeben durch:

$$\Delta_B G_T^\circ = \Delta_B H_T^\circ - T \cdot \Delta_B S_T^\circ \quad (17)$$

Sie setzt sich zusammen aus der molaren Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$, der molaren Standardbildungsentropie $\Delta_B S^\circ$ sowie der Temperatur T . Nach den *Kirchhoff'schen* Gesetzen kann die Temperaturabhängigkeit dieser Größen ausgedrückt werden als:

$$\Delta_B H_T^\circ = \Delta_B H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T C_p(T) \cdot dT \quad (18)$$

$$\Delta_B S_T^\circ = \Delta_B S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} \cdot dT \quad (19)$$

C_p ist die Wärmekapazität, deren temperaturabhängiger Verlauf über ein Polynom angepasst werden kann. In der Literatur werden verschiedene Polynome angegeben, das von *TRAGMIN* verwendete ist folgendes:

$$C_p(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (20)$$

Zur Berechnung des Transportverhaltens wird das Erweiterte Transportmodell von *Krabbes*, *Oppermann* und *Wolf* verwendet [5]. Die beiden Gleichgewichtsräume von Quelle und Senke werden durch eine Flussbeziehung durch die Gasphase miteinander verbunden. Zu Beginn des Transports kommt es zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Gasphase. In Folge dessen bildet sich ein stationärer Zustand aus, der durch einen konstanten Massetransport von der Quelle zur Senke geprägt ist. Gegeben sei zur Veranschaulichung der Bodenkörper AB_x der durch das Transportmittel L in die Gasphase überführt wird:



In der Senke scheidet sich ein Bodenkörper ab, dessen Zusammensetzung von der der Gasphase abweicht. Das bedeutet, dass sich die Gasphasenzusammensetzungen bzw. Stoffmengenverhältnisse der Gasphasen $n(A)/n(B)$ von Quelle und Senke unterscheiden. Die Stoffmengendifferenz wird als Fluss J bezeichnet.

$$\left(\frac{n(B)}{n(A)} \right)_{T_{Senke}} = \frac{J(B)}{J(A)} = x_{Senke} \quad (22)$$

Die Zusammensetzung des Bodenkörpers auf der Senkenseite x_{Senke} wird also letztendlich durch das Verhältnis der Flüsse von A und B bestimmt. Die Flüsse können durch die Gasbewegung, welche nur auf Diffusion beruht, beschrieben werden. Dafür wird für jede Gasspezies ein einheitlicher, gemittelter Diffusionskoeffizient $\overline{D_0}$ angenommen.

$$J(A) = \frac{p_A^*}{\Sigma p} \cdot J_{ges} - \frac{\overline{D_0}}{R \cdot T} \cdot \frac{dp_A^*}{ds} \quad (23)$$

Die Betrachtung beider Komponenten A und B des Systems sowie die Annahme, dass das Transportmittel selbst keinen Fluss aufweist ($J(L) = 0$), liefert die Stationaritätsbeziehung ε .

$$\varepsilon = \left[\frac{p_B^* - x_{Senke} p_A^*}{p_L^*} \right]_{Quelle} = \left[\frac{p_B^* - x_{Senke} p_A^*}{p_L^*} \right]_{Senke} \quad (24)$$

Dabei bezeichnet p^* den Bilanzdruck der jeweiligen Komponente A, B bzw. des Transportmittels oder Inertgases L . Durch Umstellen der Beziehung werden zunächst die Differenzen zwischen Quelle und Senke erhalten, die den Transport abbilden. Weiterhin kann daraus die Zusammensetzung des Bodenkörpers in der Senke bestimmt werden.

$$\left[\frac{p_B^*}{p_L^*} \right]_{Quelle} - \left[\frac{p_B^*}{p_L^*} \right]_{Senke} = x_{Senke} \cdot \left\{ \left[\frac{p_A^*}{p_L^*} \right]_{Quelle} - \left[\frac{p_A^*}{p_L^*} \right]_{Senke} \right\} \quad (25)$$

$$\frac{\left[\frac{p_B^*}{p_L^*} \right]_{Quelle} - \left[\frac{p_B^*}{p_L^*} \right]_{Senke}}{\left[\frac{p_A^*}{p_L^*} \right]_{Quelle} - \left[\frac{p_A^*}{p_L^*} \right]_{Senke}} = \frac{\Delta \lambda_B}{\Delta \lambda_A} = x_{Senke} \quad (26)$$

Liegen i Komponenten im Bodenkörper vor, müssen $i - 1$ Flussbeziehungen aufgestellt werden.

Zur Beschreibung von Transporten spielt, wie im Vorfeld bereits angedeutet, die Gasphasenlöslichkeit eine wichtige Rolle. Sie ist analog zur Löslichkeit eines Feststoffes in einer Flüssigkeit zu verstehen. Die Löslichkeit der Komponente i wird dabei ausgedrückt über den Quotienten der Summe der Stoffmengen der i enthaltenden Gasspezies und der Summe der Stoffmengen aller Gasspezies.

$$\lambda_i = \frac{b_i}{b_l} = \frac{\sum_{j=1}^{m_i} z_{ij}^g n_j^g}{\sum_{j=1}^m z_{lj}^g n_j^g} \quad (27)$$

Dabei muss jeweils noch die Anzahl von i -Atomen in den Gasspezies berücksichtigt werden bzw. die Anzahl an Lösungsmittelatomen l . Da Temperatur und Volumen konstant sind können die Stoffmengen durch die Partialdrücke ersetzt werden.

$$\lambda_i = \frac{p_i^*}{p_l^*} = \frac{\sum_{j=1}^{m_i} z_{ij}^g p_j}{\sum_{j=1}^m z_{lj}^g p_j} \quad \text{vgl. (7)}$$

Aus der Stationaritätsbeziehung erhält man zunächst Informationen darüber, in welchem Maße einzelne Komponenten in die Senke überführt werden. Betrachtet man nicht die Bilanzdrücke sondern die Partialdrücke p_i , sind Rückschlüsse auf die Flüsse einzelner Gasspezies, bezeichnet als Transportwirksamkeit, möglich.

Mit dieser Größe kann der Anteil einer Spezies am Transport geklärt werden, was Rückschlüsse auf den Transportmechanismus erlaubt. *TRAGMIN* berechnet die Transportwirksamkeiten w der Spezies j über die Differenz deren Partialdrücke auf der Quellen und Senkenseite.

$$w_j = \left(\frac{p_j}{p_l^*} \right)_{Quelle} - \left(\frac{p_j}{p_l^*} \right)_{Senke} \quad (28)$$

Besitzt eine Spezies eine Transportwirksamkeit von $w_j > 0$, wird sie auf der Quellenseite gebildet und zeigt einen Fluss zur Senkenseite. Sie ist damit für die räumliche Überführung einer Komponente verantwortlich und wird daher als transportwirksam bezeichnet. Im umgekehrten Fall, also bei $w_j < 0$, wird die Gasspezies in der Quelle verbraucht und in der Senke wieder freigesetzt. Es handelt sich hierbei also um das Transportmittel.

Die pro Zeiteinheit transportierte Stoffmenge des Bodenkörpers, also die Transportrate, berechnet *TRAGMIN* abweichend von Gleichung (9) nach folgender Beziehung:

$$\dot{n}(A) = \frac{\overline{D_0} \cdot \bar{T}^{0,8} \cdot q}{s \cdot \sum_{j=1}^m p_j} \cdot 1,8 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol} \cdot \text{s}}{\text{cm}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{K}^{0,8}} \cdot p_l^* \cdot (\lambda_{A,Quelle} - \lambda_{A,Senke}) \quad (29)$$

$\overline{D_0}$...mittlerer Diffusionskoeffizient bei 273 K und 1 atm, $\overline{D_0} = 0,025 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

\bar{T} ...mittlere Temperatur, $\bar{T} = \frac{T_{Quelle} + T_{Senke}}{2}$

q ...Querschnitt der Transportstrecke

s ...Länge der Transportstrecke

Das Programm *ChemSage* verwendet prinzipiell denselben Algorithmus zur Minimierung der freien Enthalpie wie *TRAGMIN*. Transportrechnungen sind hier jedoch nicht implementiert. Allerdings bietet die Software unter anderem die Möglichkeit binäre Phasendiagramme zu modellieren und experimentell ermittelten Daten zu optimieren. Beide Programme benötigen für die Berechnungen die thermodynamischen Standarddaten der einzelnen Spezies. Für Transportrechnungen in geschlossenen Ampullen, wie sie für diese Arbeit eingesetzt wurden, werden weiterhin deren Abmessungen benötigt.

2.4 Abschätzung thermodynamischer Daten und Konsistenzprüfung des Datensatzes

Zur Modellierung des Transportverhaltens eines Systems müssen die Standardbildungsenthalpien, Standardentropien und Wärmekapazitätsfunktionen aller beteiligten Phasen bekannt sein. Viele dieser Daten wurden bereits experimentell ermittelt und in Tabellenwerken zusammengefasst. Sollten keine Daten in der Literatur zu finden sein, kann eine Abschätzung vorgenommen werden.

Für die Abschätzung von Standardbildungsenthalpien existieren keine allgemein gültigen Regeln. Ist eine Verbindung stabil, so muss ihre Standardbildungsenthalpie kleiner Null sein ($\Delta_B H^\circ < 0$). Eine Schätzung kann aus den Elementen erfolgen, aus denen die Verbindung besteht. Besser eignen sich die binären Randphasen, wenn es sich um ternäre oder polynäre Verbindungen handelt (siehe dazu auch Abb. 1 und Abb. 2). Betrachtet man beispielsweise die Bildung eines ternären Oxids in einer Festkörperreaktion, so hängt die Reaktionsenthalpie von den Säure/Base-Eigenschaften der reagierenden Edukte ab.



Allgemein gilt, wenn die Differenz der Elektronegativitätswerte beider Oxide groß ist, ist auch der Wert für die Reaktionsenthalpie hoch, und umgekehrt. Nach statistischer Auswertung ergibt sich eine allgemeine Regel, dass die Reaktionsenthalpie der Reaktion zweier Übergangsmetalloxide gemäß Gleichung (30) ca. -40 ± 20 kJ/mol beträgt [6].

Gute Schätzwerte ergeben sich innerhalb homologer Reihen oder aus chemisch bzw. strukturell ähnlichen Verbindungen. Zudem ist es sinnvoll, mehrere dieser Schätzmethoden zu kombinieren, um die Unsicherheit zu verringern.

Etwas einfacher, da einem simplen Zusammenhang folgend, gestaltet sich die Abschätzung von Wärmekapazitäten und Entropien. Diese können für Verbindungen nach der Regel von *Neumann-Kopp* aus der Summe der Werte der jeweiligen einzelnen Bestandteile der Verbindung zusammengesetzt werden [1]. So setzt sich die Entropie einer binären Verbindung *AB* aus den Entropien der beteiligten Elemente *A* und *B* zusammen, die Entropie einer komplexeren Verbindung *A₂BC* aus den Werten der Randphasen *AB* und *AC*. Neben dieser Methode können Entropien ebenso abgeschätzt werden wie Enthalpien, nämlich aus ähnlichen Verbindungen. In jedem Fall sollte nach erfolgter Abschätzung aller benötigten Werte sämtlicher zu betrachtenden Phasen die Konsistenz des Datensatzes überprüft werden.

Bevor Modellrechnungen zum System durchgeführt werden, gilt es zu überprüfen, ob die ermittelten Daten in sich stimmig sind. Dies ist besonders

wichtig, wenn die Daten aus verschiedenen Quellen oder Messverfahren stammen. Ein Messwert, der mit Methode 1 erhalten wurde, kann sich teilweise deutlich von einem Messwert nach Methode 2 unterscheiden.

Normiert man die Enthalpien und Entropien für Verbindungen AB , A_2B_3 , AB_2 usw. auf ein Mol in der Summe aller Komponenten, also Division der Werte durch 2, 5, 3 usw. und trägt diese dann gegen den Stoffmengenanteil einer Komponente auf, ergeben sich Kurvenverläufe, wie in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Für die Entropien resultiert eine Gerade, für die Enthalpien ein bogenförmiger Verlauf. Verbindet man in dieser Darstellung zwei Punkte mit einer Geraden, zwischen denen eine weitere Verbindung liegt, so muss die normierte Enthalpie dieser dritten Verbindung unterhalb der Sekante liegen. Anderenfalls ist die Verbindung nicht stabil. Mit der Kenntnis des prinzipiellen Verlaufs der Kurven in einem System ergibt sich eine einfache Möglichkeit, thermodynamische Daten weiterer Verbindungen abzuschätzen. [1]

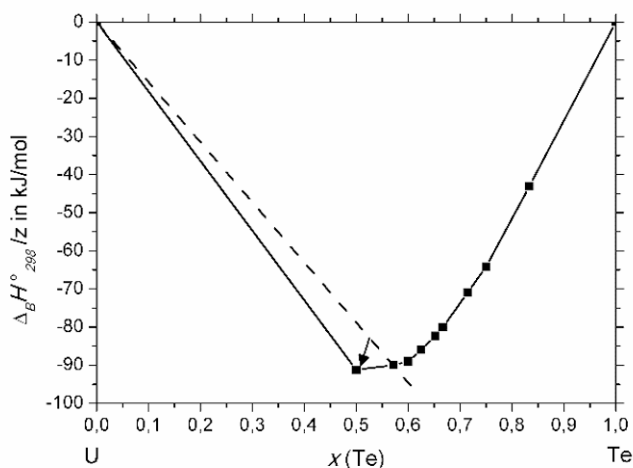


Abb. 1: Verlauf der normierten Enthalpien für das System U/Te

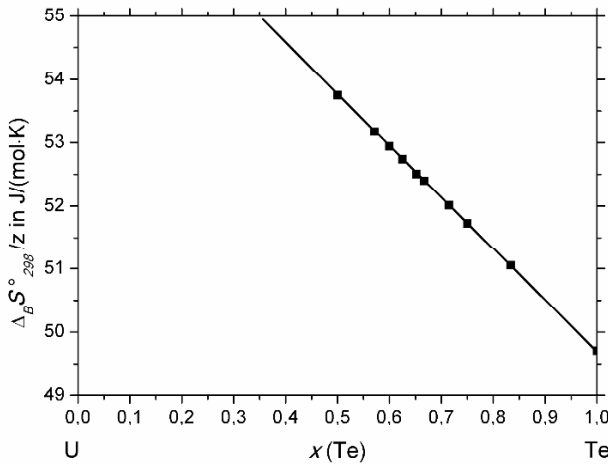


Abb. 2: Verlauf der normierten und Entropien für das System U/Te

Zur Abschätzung und Konsistenzprüfung binärer Verbindungen eignet sich auch die Modellierung des Phasendiagramms nach der CALPHAD-Methode (engl. **CAL**culat**ion** of **PH**ase **D**iagrams, also Berechnung von Phasendiagrammen). Ist ein experimentell ermitteltes Diagramm zugänglich bzw. sind die Arten der Phasenübergänge und die Übergangstemperaturen bekannt, kann mit Computerprogrammen, wie *ChemSage*, das Diagramm berechnet werden. Gelingt es, durch Anpassung der thermodynamischen Daten des Systems, eine Übereinstimmung zum Referenzdiagramm zu erhalten, hat man aus den zuvor eingesetzten Schätzwerten optimierte Werte generiert. Eine solche Modellierung kann sich jedoch recht aufwändig gestalten, wenn eine große Anzahl an Phasen und thermischen Effekten im System enthalten ist. Allerdings ist die Konsistenzprüfung umso erfolgreicher, je mehr Parameter angepasst werden können. Betrachtet man hierzu Abb. 1 bzw. Abb. 2, wird deutlich, dass die einzelnen Punkte im Diagramm nur geringfügig verschoben werden können (die Enthalpie/Entropie nur geringfügig geändert werden kann), damit die Konsistenzbedingung eingehalten wird. Wären beispielsweise nur drei Phasen im System enthalten, würden diese auch einer größeren Variabilität unterliegen, also mit größerer Freiheit gewählt werden können, wobei der Datensatz immer noch konsistent bliebe.

2.5 Ampullentechnik

Wie bereits erwähnt, gibt es prinzipiell zwei Methoden der Gasphasenabscheidung: im offenen oder im geschlossenen System. In dieser Arbeit wurde die Ampullentechnik angewandt, also das geschlossene System. Die Ampullen wurden aus Quarzrohren hergestellt, die einen Innendurchmesser von 13 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm aufweisen. Prinzipiell können die Maße variieren, für die Berechnungen spielen aber die spätere Ampullenlänge sowie der Innendurchmesser, mit dessen Hilfe die Querschnittsfläche für die *Schäfer*'sche Transportgleichung ermittelt wird, eine Rolle und müssen daher bekannt sein. Die Wandstärke ist vor allem aus praktischen Gründen von Bedeutung. Sie darf nicht zu dünn sein, damit die Ampulle nicht bei erhöhtem Innendruck oder beim Öffnen mit einem Glasschneider platzt, sie darf aber auch nicht zu dick sein, das sich sonst der Abschmelzvorgang langwieriger gestaltet.

Um 12 cm lange Ampullen herzustellen, wurden die Quarzrohre zunächst auf eine Länge von 40 cm geschnitten. Die Mitte dieses Rohrstückes wurde mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Brenner erhitzt, sodass dieses weich wurde und die beiden Hälften des Rohres langsam auseinander gezogen werden konnten. Damit erhielt man zwei 20 cm lange, nur noch einseitig offene Ampullenrohlinge, die dann bei 12 cm Länge nochmals erhitzt und eingengt wurden. Die Einengung dient der Vorbereitung des späteren Abschmelzens an dieser Stelle des Rohlings.

Vor Verwendung der Ampullen wurden diese mit destilliertem Wasser gereinigt, im Trockenschrank getrocknet und zuletzt mit dem H_2/O_2 -Brenner mit kleiner Flamme an einer Vakuumapparatur (Abb. 4) ausgeheizt, um anhaftendes Wasser auszutreiben. Die Ampullenrohlinge werden dazu mit der offenen Seite über eine Teflon-Quetsch-verbindung mit der Vakuumapparatur verbunden (Verschraubungssystem der Firma *BOLA*, Abb. 3). Nach Befüllen wurden die Ampullen an dieser Apparatur unter Vakuum mit dem Brenner an der zuvor eingengten Stelle verschlossen und abgeschmolzen.

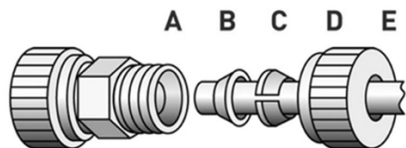


Abb. 3: Verschraubungssystem bis 5 bar, A) Gewinde-Stutzen des Fittings, B) Dichtkeil, C) Klemmkeil, D) Mutter, E) Rohr [7]

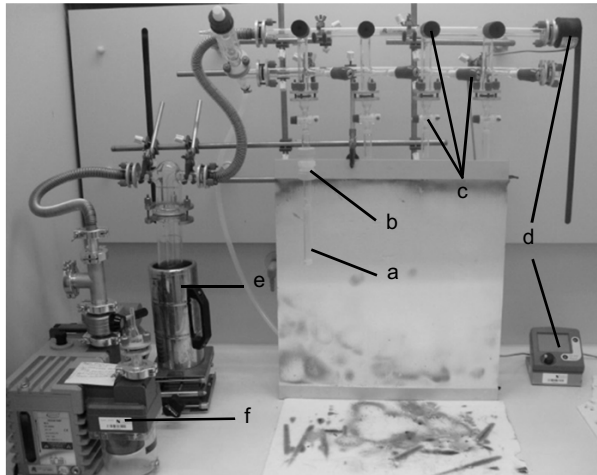


Abb. 4: Vakuumapparatur zum Abschmelzen von Ampullen, a) Ampulle, b) Quetschverbindung, c) diverse Absperrventile zum Evakuieren und Spülen mit Stickstoff, d) Drucksensor mit Manometer, e) Kühlfalle, f) Vakuumpumpe

2.6 Röntgendiffraktometrie

2.6.1 Die Bragg'sche Reflexionsbedingung⁴

Zur Untersuchung und Identifizierung der aus den Transportexperimenten erhaltenen Kristalle wurde die Methode der Röntgenbeugung angewandt. Trifft Röntgenstrahlung auf die Elektronen im Kristall, so wird diese gestreut. Dabei tritt sowohl konstruktive als auch destruktive Interferenz auf. Da die Streuzentren eine regelmäßige Anordnung besitzen und deren Entfernung untereinander in derselben Größenordnung liegt wie die Wellenlänge der Strahlung, kommt es zur Beugung (vereinfacht auch als Reflexion betrachtet). Aus der *Bragg'schen* Reflexionsbedingung folgt, dass nur Strahlung mit einem Gangunterschied, der einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, konstruktiver Interferenz unterliegt.

⁴ Die folgenden Ausführungen wurden mit Hilfe von [8] erstellt.

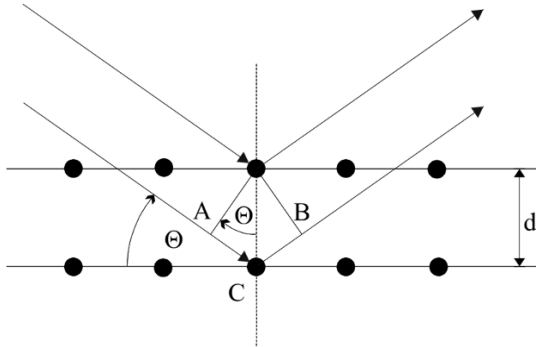


Abb. 5: *Bragg'sche Reflexionsbedingung*, nach [9] Abb. 14

Nach dem Sinussatz ergibt sich:

$$\frac{\overline{AC}}{d} = \sin\Theta \quad \text{bzw.} \quad \overline{AC} = d \cdot \sin\Theta \quad (31)$$

Damit ergibt sich der Gangunterschied zwischen einfallendem und gestreuten Strahl zu:

$$\overline{AC} + \overline{CB} = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta \quad (32)$$

Wie schon erwähnt, tritt konstruktive Interferenz nur dann auf, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta \quad (33)$$

Damit kann Reflexion am Kristall nur dann beobachtet werden, wenn für den Einfallswinkel der Strahlung gilt:

$$\sin\Theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d} \quad (34)$$

Bei allen anderen Winkeln wird destruktive Interferenz beobachtet.

2.6.2 Aufbau und Funktionsweise eines Röntgendiffraktometers

Zur Verfügung stand ein Pulverdiffraktometer *D2 Phaser* von *Bruker AXS*, dessen Aufbau schematisch in Abb. 6 gezeigt ist. Die kristalline Probe wird hierbei zu einem Pulver vermahlen, sodass möglichst alle Kristallebenen statistisch verteilt in Reflektionsstellung gelangen. Der Probenträger kann dabei rotiert werden, ist

sonst aber horizontal fest installiert. Die Röntgenstrahlung wird mittels Röntgenröhre erzeugt, hier mit einer Kupferanode und Nickel-Filter ausgestattet, um Cu K α -Strahlung zu generieren. Der Filter dient hierbei zur Absorption der Cu K β -Strahlung. Zur Detektion der gebeugten Strahlung werden üblicherweise Szintillationszähler eingesetzt. Das verwendete Gerät weist hier jedoch eine Besonderheit auf, da es über einen streifenförmigen Halbleiterdetektor (*LYNXEYE*) verfügt, mit dem kürzere Messzeiten bei hohen Intensitäten erreicht werden können, weil hierbei ein Winkelbereich gleichzeitig erfasst werden kann. Der Detektor besteht aus 192 Silicium-Streifen, die zusammen einen Bereich von 5° abdecken und als 192 separate Detektoren fungieren [10]. Röhre und Detektor sind auf einem Goniometer angeordnet und bewegen sich während der Messung jeweils im Winkel Θ um die Probe, wobei zu jedem Winkel die Intensität der gebeugten Strahlung erfasst wird. Genauer zur verwendeten Messmethode ist Anhang A.3 zu entnehmen.

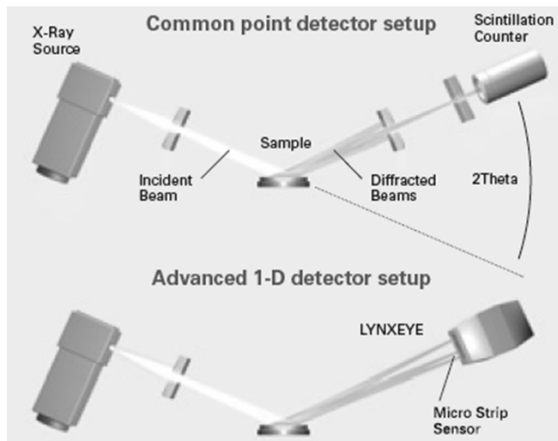


Abb. 6: schematischer Aufbau des D2 Phaser (Bruker AXS) [11]



Abb. 7: D2 Phaser, Außenansicht (links) [12], Innenansicht (rechts) [13]

Es resultiert das sogenannte Diffraktogramm oder Beugungsdiagramm, beispielhaft in Abb. 8 und Abb. 9 dargestellt. Durch Vergleich mit Referenzdiagrammen aus einer Datenbank kann eine Identifizierung der gemessenen Probe erfolgen. Da jede kristalline Substanz ein individuelles Beugungsbild zeigt, ist auch eine Identifizierung von Stoffgemischen möglich. Je mehr Stoffe allerdings vermischt sind, desto komplizierter wird die Auswertung.

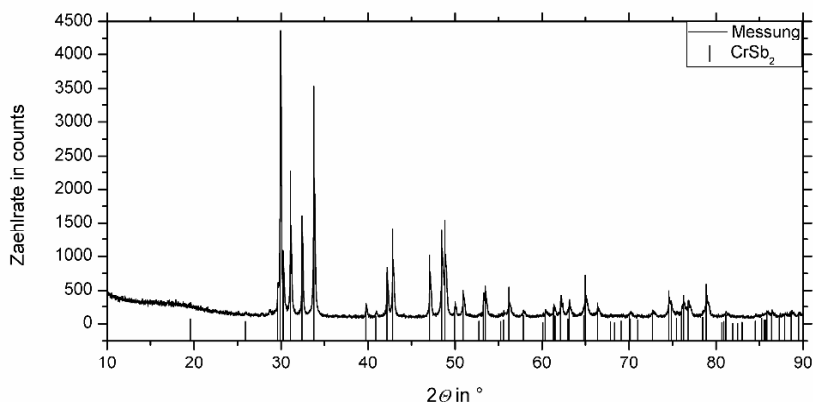


Abb. 8: Diffraktogramm von phasenreinem CrSb_2 (orthorhombisch, Pnnm) erhalten aus CTR unter Zusatz von CrCl_3

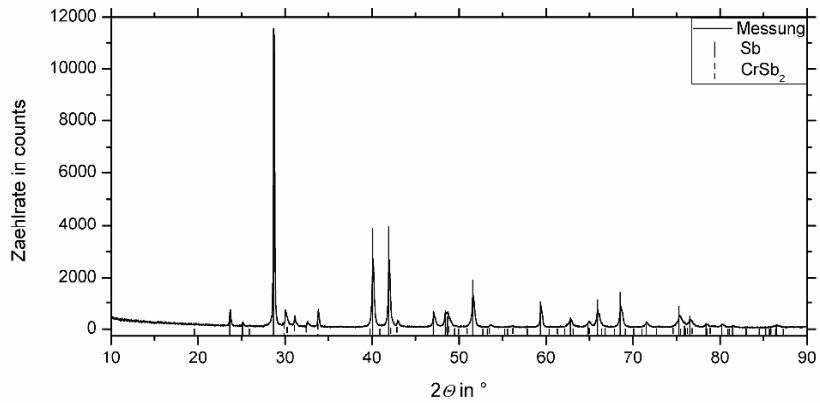


Abb. 9: Diffraktogramm eines Phasengemenges aus Sb (rhomboedrisch, R-3m) und CrSb₂ (orthorhombisch, Pnnm)

Modellierungen zur Kristallzüchtung von CrSb₂ und
UPTe

Ein Beitrag zur rationalen Syntheseplanung

Wolf, A.

2017, XIX, 111 S. 84 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-16628-1