2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chemische Transportreaktionen

Als chemische Transportreaktionen (engl. *Chemical Vapour Transport*, *CVT*) bezeichnet man Reaktionen, bei denen die kondensierte Phase, in den meisten Fällen ein Feststoff, sich mit Hilfe eines gasförmigen Reaktionspartners, dem Transportmittel, verflüchtigt und an anderer Stelle wieder abscheidet. Da das Produkt im Idealfall als gut ausgebildeter Kristall erhalten wird, findet dieses Verfahren häufig Anwendung bei der Züchtung von Einkristallen sowie der Reinigung von Feststoffen, wie zum Beispiel beim *Mond-Langer-Verfahren* [3] zur Reinigung von Nickel oder bei der *Glühdrahtmethode* nach *van Arkel* und *de Boer* [4] zur Reindarstellung von Metallen wie Titan. Chemische Transportreaktionen können dabei im geschlossenen (Feststoff und Transportmittel werden vorgelegt und das Reaktionsgefäß verschlossen) oder im offenen System (Transport über einen Strom des Transportmittels im Strömungsrohr) erfolgen. Der Ort, an dem die Verflüchtigung des Feststoffes oder anders ausgedrückt seine Auflösung in die Gasphase stattfindet, wird in diesem Zusammenhang als **Quelle** und der Ort der Abscheidung als **Senke** bezeichnet. Die sogenannte Transportgleichung beschreibt die Reaktion der Auflösung und der Abscheidung, welche stets reversibel ist und sich in folgender verallgemeinerter Form darstellen lässt:

$$\mathrm{i\,A(s)} + \mathrm{k\,B(g)} \rightleftharpoons \mathrm{j\,C(g)} + \ldots \tag{2.1}$$

Abgesehen von $\mathrm{C(g)}$ können durch die Transportreaktion noch weitere Produkte gebildet werden. Für eine Nutzbarmachung müssen allerdings alle Produkte bei den gegebenen Reaktionsbedingungen gasförmig sein. Des Weiteren darf auch keine extreme Gleichgewichtslage vorliegen. Reaktionsenthalpie und -entropie beziehen sich immer auf die Auflösungsreaktion (Hinreaktion). Die Triebkraft für einen Transport ist dabei ein Aktivitätsgradient zwischen Quelle und Senke, der im Regelfall durch einen Temperaturgradienten erzeugt wird. In welche Richtung der Transport letztendlich verläuft, richtet sich nach der Reaktionsenthalpie der Transportreaktion. Diese Transportverhältnisse sind über geeignete thermodynamische Betrachtungen zu erläutern. Wird der Reaktionsraum im geschlossenen System (z.B. eine geschlossene Quarzglasampulle) in zwei Räume aufgeteilt, lässt sich der Transport gedanklich in drei Prozesse unterteilen. Die Auflösung des Feststoffes in die Gasphase auf der Quellenseite, die Gasbewegung durch den Reaktionsraum und die Abscheidung auf der Senkenseite. In der Regel ist die Gasbewegung der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei Gesamtdrücken von ca. 1 bar erfolgt die Gasbewegung zum größten

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2017
R. Heinemann, *Anwendung der Hochtemperaturgasphasenwaage zur Untersuchung der Phasenbildung*, BestMasters, DOI 10.1007/978-3-658-16794-3_2

Teil über Diffusion. Einem gerichteten Stofftransport liegt dabei stets ein Aktivitätskoeffizient zugrunde. Im Falle einer Diffusion innerhalb der Gasphase empfiehlt es sich, diesen als Partialdruckdifferenz darzustellen. Herrscht entlang des Reaktionsraumes ein Temperaturgradient, wird die Partialdruckdifferenz durch veränderte Gleichgewichtslagen der Transportreaktion verursacht. Dabei besteht die Konvention, dass die höhere Temperatur stets als T_2 und die niedrigere als T_1 benannt wird. Als Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante Kp dient die Gleichung von *van't Hoff*.

$$\ln \mathrm{Kp} = -\frac{\Delta_R H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S^0}{R} \tag{2.2}$$

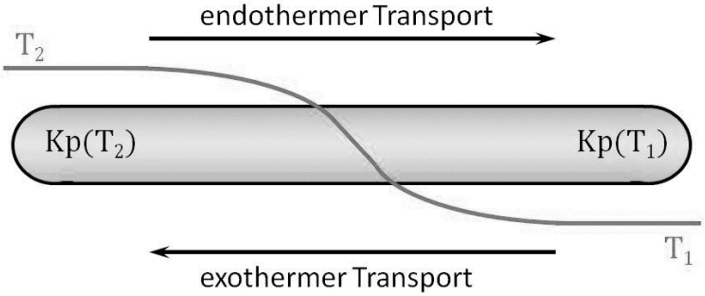


Abbildung 2.1: Schema zur thermodynamischen Betrachtung von chemischen Transportreaktionen im geschlossenen System

Ist die Transportreaktion endotherm ($\Delta_R H^0 > 0$), liegt das chemische Gleichgewicht im Sinne des Prinzips von *Le Chatelier* bei T_2 stärker auf der Seite der Hinreaktion als bei T_1. In Folge dessen findet ein endothermer Transport von heiß nach kalt statt. Ist die Transportreaktion exotherm ($\Delta_R H^0 < 0$) kehren sich die Verhältnisse um [1].
In jedem Fall sollte vor den praktischen Versuchen zunächst eine thermodynamische Betrachtung des jeweiligen Stoffsystems erfolgen. Dadurch ist es möglich, die optimale Transporttemperatur, die Transportrichtung und sogar die Transportrate im Voraus abzuschätzen. Die optimale Transporttemperatur lässt sich mit Hilfe der *van't Hoff*'schen Gleichung relativ simpel abschätzen. Wird eine ideale Gleichgewichtslage von $\mathrm{Kp} = 1$ angenommen, lässt sich die Gleichung folgendermaßen umformen:

$$T_{opt} = \frac{\Delta_R H^0}{\Delta_R S^0} \tag{2.3}$$

In einem Temperaturgradienten, bei der die optimale Transporttemperatur die mittlere Temperatur darstellt, ist die Transportrate theoretisch am höchsten. In einfachen Fällen kann die Transportrate, also die pro Zeiteinheit in der Senke abgeschiedene Stoffmenge, mittels der *Schäfer*'schen Diffusionsgleichung (Gleichung .4) ermittelt werden. Unter der Annahme, dass bezüglich der Transportrate die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, lässt sich diese über die Partialdruckdifferenz bei der jeweiligen Transporttemperatur für eine Transportreaktion nach Gleichung 2.1 errechnen [2].

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t'} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\sum p} \cdot \frac{\bar{T}^{0,75} \cdot q}{s} \cdot 0{,}6 \cdot 10^{-4} (mol \cdot h^{-1}) \tag{2.4}$$

$\dot{n}(A)$	Transportrate $[mol \cdot h^{-1}]$
i, j	stöchiometrische Koeffizienten der Transportgleichung (Gleichung. 2.1)
$\Delta p(C)$	Partialdruckdifferenz von C [bar]
$\sum p$	Gesamtdruck [bar]
$\bar{T}$	mittlere Temperatur entlang der Diffusionsstrecke [K]
q	Querschnitt der Diffusionsstrecke $[cm^2]$
s	Länge der Diffusionsstrecke [cm]
t'	Dauer des Transports [h]

Die Nutzung der *Schäfer*'schen Diffusionsgleichung bietet sich allerdings nur bei chemischen Transporten an, die nur über **eine** Transportreaktion ablaufen. Sind Transporte von mehreren Reaktionen abhängig, muss die Gasphasenlöslichkeit λ des zu transportierenden Stoffes betrachtet werden [1].
Die gezielte Planung eines chemischen Transports erfordert also zunächst eine konkrete Betrachtung der Partialdrücke bzw. der Gasphasenlöslichkeiten der einzelnen Spezies im Stoffsystem. Diese Betrachtungen können heutzutage mit experimentellen Methoden, also über die Messung von Partial- oder Gesamtdrücken, oder auf theoretischem Wege über Computerprogramme erfolgen. Letztere sind in der Lage, sämtliche relevanten Größen, wie Zusammensetzung der Gasphase und des Bodenkörpers, Gasphasenlöslichkeiten und Transportraten zu ermitteln. Allerdings ist dafür die Kenntnis konsistenter Stoffdaten von sämtlichen möglichen Gasphasen- und Bodenkörpersspezies im betrachteten Stoffsystem unabdingbar [1].

2.2 Planung chemischer Transporte über Druckmessungen

Bereits 1974 wurde mit dem Membrannullmanometer eine Methode zur empfindlichen Messung des Gesamtdrucks in geschlossenen Systemen durch *Oppermann* [5] beschrieben. Sie erlaubt die Erfassung von Druckänderungen über einem vorgelegten Bodenkörper und einem ausgewählten Temperaturbereich. Die Methode ermöglicht somit die Bestimmung von Gleichgewichts-Dampfdrücken, die Ermittlung von Temperaturbereichen für Auflösung und Abscheidung von Stoffen in Transportprozessen oder das Verfolgen von heterogenen Reaktionen zwischen Gasphase und Bodenkörper bzw. Reaktionen nur innerhalb der Gasphase (aus denen eine Gesamtdruckänderung resultiert). Das Manometer wurde daher maßgeblich für die Untersuchung der Phasenbildung sowie für die Vorbetrachtung von Stoffsystemen mit dem Ziel eingesetzt, optimale Bedingungen für einen chemischen Transport im Voraus auszuwählen. Die großen Nachteile des Membrannullmanometers liegen zum einen in der langen Messdauer, die sich über Tage oder sogar Wochen erstrecken kann sowie in dem eingeschränkten Messbereich von 1 mbar bis 1 bar. Ein weiterer Nachteil bei komplexeren Systemen ist, dass diese Methode allein keine Aussage darüber hergibt, auf welche der möglichen Gasspezies die gemessenen Druckänderungen zurückzuführen ist [5, 6].
Einen anderen methodischen Ansatz zur Gesamtdruckmessung liefert die Hochtemperaturgasphasenwaage (HTGW), die bereits 1997 von *Hackert* und *Plies* [7] vorgestellt wurde. Sie ist eine experimentelle Variante der zuvor von *Kohlmann et al.* [8] entwickelten Transportwaage, welche bereits damals die direkte experimentelle Bestimmung von Transportraten ermöglicht hat. Die Messwerterfassung beider Methoden basiert dabei auf der Schwerpunktverschiebung über einen waagerechten Hebelarm. Also können in beiden Fällen Informationen aus der registrierten Masseänderung gewonnen werden. Im Falle der HTGW wäre das die Masse der in die Gasphase übergehenden Stoffe ($\Delta m_{Gas}(T)$) in Abhängigkeit von der Temperatur und bei der Transportwaage die transportierte Masse ($\Delta m(t)$) über die Dauer des Transports. Dabei ist anzumerken, dass für die Nutzung der Transportwaage als HTGW und umgekehrt kaum apparative Änderungen erforderlich sind. Aufgrund dessen lassen sich beide Methoden in Kombination verwenden, wobei die Nutzung der HTGW ähnlich dem Membrannullmanometer der Voruntersuchung des Stoffsystems, also der Lokalisierung von für den Transport entscheidenden Reaktionen (z.B. Bildung des Transportmittels und dessen Übergang in die Gasphase) im gegebenen Temperaturbereich, dient. Die HTGW ermöglicht allerdings keine Direktbestimmung des Gesamtdrucks. Dieser wird lediglich unter bestimmten Voraussetzungen über $\Delta m_{Gas}(T)$ zugänglich gemacht, bietet

dabei allerdings einen Messbereich von 0,1 bar bis 10 bar. Ein weiterer großer Vorteil beider Methoden ist, dass das Stoffsystem direkt innerhalb von verschlossenen Quarzglasampullen untersucht werden kann, was der konventionellen Durchführung von Transportexperimenten am nächsten kommt [6, 7, 8].

2.3 Funktionsweise der Hochtemperaturgasphasenwaage

Die Hochtemperaturgasphasenwaage dient in erster Linie der quantitativen Erfassung des Verlaufs von Prozessen, bei denen Massenänderungen zwischen der Gasphase und den kondensierten Phasen (Bodenkörper) feststellbar sind. Die folgenden Prozesse können dabei registriert werden.

- Übergänge von Feststoffen oder Flüssigkeiten aus dem Bodenkörper in die Gasphase (Sublimation bzw. Verdampfen)
- Kondensation von Gasspezies
- Reaktionen von Gasspezies mit dem Bodenkörper
- Reaktionen von kondensierten Spezies unter Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten

Bei jedem dieser Prozesse ändern sich die Gesamtmassen des Bodenkörpers und der Gasphase gleichermaßen um den Betrag $\Delta m_{kond.}$ bzw. Δm_{Gas}. Dabei gilt:

$$\Delta m_{kond.} = -\Delta m_{Gas} \tag{2.5}$$

Reaktionen, welche von der HTGW nicht erfasst werden können, sind somit:

- Reaktionen innerhalb des Bodenkörpers (z.B. Festkörperreaktionen)
- Reaktionen von Gasspezies zu anderen Gasspezies

Die zu untersuchenden Prozesse finden dabei in einer geschlossenen Quarzglasampulle statt, welche einem definierten Temperaturprogramm ausgesetzt wird. Da nach Gleichung 2.5 die Gesamtmasse der Ampulle immer konstant bleibt, werden Masseänderungen in Bodenkörper und Gasphase anhand einer Verlagerung des Schwerpunktes der Ampulle registriert [6 ,7]. Für die Erfassung dieser Verlagerung befindet sich die Quarzglasampulle mit dem zu untersuchenden Stoffsystem auf einem Hebelarm (siehe Abbildung 2.2) und belastet diesen linksseitig mit den Gewichtskräften $F_{kond.}$ und F_{Gas} sowie der Masse der Ampulle. Denen entgegen wirkt der Auftrieb der Ampulle, welcher für weitere Betrachtungen zunächst vernachlässigt werden kann. Die verschiebbaren

Gegengewichte belasten den Hebelarm rechtsseitig. Dabei wird deren Position so gewählt, dass auf der rechten Seite des Hebelarms eine Überkompensation erreicht wird, damit dieser auf dem Stempel aufliegt. Der Stempel überträgt dabei die Kraftwirkung der Gegengewichte, welche wiederum durch $F_{kond.}$ und F_{Gas} kompensiert wird, auf die darunter befindliche Analysenwaage. Diese erfasst dabei die Kraft $F_{Messung}$ und gibt sie als Masse aus.

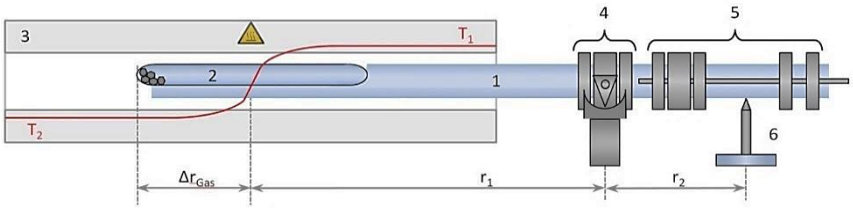


Abbildung 2.2: ursprüngliche Form der HTGW; 1) Hebelarm (Korund- bzw. Quarzrohr), 2) Quarzglasampulle, 3) Zweizonenofen, 4) Auflage, 5) verschiebbare Gegengewichte, 6) Stempel

Die Änderung dieses Messsignal gibt dabei Auskunft über die oben bereits erwähnten Reaktionen. Da $F_{kond.}$, F_{Gas} und $F_{Messung}$ als der Gewichtskraft der Gegengewichte entgegenwirkend betrachtet werden (siehe Abbildung 2.3), lässt sich folgender Ansatz formulieren, wobei der Auftrieb sowie die wirkenden Gewichtskräfte durch Ampulle und Hebelarm nicht mit in diese Betrachtung einbezogen werden:

$$F_{kond.}\,(r_1 + \Delta r_{Gas}) + F_{Gas}\,r_1 + F_{Messung}\,r_2 = F_{Gegengewicht}\,r_{Gegengewicht} \quad (2.6)$$



Abbildung 2.3: Skizze des Hebelarms mit allen für die Auswertung relevanten wirkenden Kräften

Der Bodenkörper in der Ampulle liegt mit der Weglänge $(r_1 + \Delta r_{Gas})$ von der Auflage entfernt. Geht nun beispielsweise ein Teil des Bodenkörpers in die Gasphase über, verteilt sich die übergehende Masse Δm_{Gas} gleichmäßig über das gesamte Volumen der Ampulle. Dabei verschiebt sich der Schwerpunkt der übergangenen Masse um die Hälfte der Ampullenlänge in Richtung Auflage, woraus sich eine Verkürzung der Hebellänge Δr_{Gas} ergibt. Daraus resultiert eine

gesteigerte Kraftwirkung auf den Stempel $\Delta F_{Messung}$. Da während der Reaktion weder Lage noch Masse des Gegengewichts geändert werden, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta F_{kond.} (r_1 + \Delta r_{Gas}) + \Delta F_{Gas}\, r_1 + \Delta F_{Messung}\, r_2 = 0 \tag{2.7}$$

$$F_{Gegengewicht} = g\, m_{Gegengewicht} = \text{konst.}$$

$$r_{Gegengewicht} = \text{konst.}$$

Die in Gleichung 2.7 aufgeführten Kräfte entsprechen allesamt Gewichtskräften, daher lässt die Gleichung sich wie folgt umformen:

$$g\, \Delta m_{kond.} (r_1 + \Delta r_{Gas}) + g\, \Delta m_{Gas}\, r_1 + g\, \Delta m_{Messung}\, r_2 = 0 \tag{2.8}$$

$$\Delta m_{kond.} (r_1 + \Delta r_{Gas}) + \Delta m_{Gas}\, r_1 + \Delta m_{Messung}\, r_2 = 0 \tag{2.9}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.5 in Gleichung 2.9 ergibt sich:

$$\Delta m_{Gas} (r_1 - r_1 - \Delta r_{Gas}) + \Delta m_{Messung}\, r_2 = 0 \tag{2.10}$$

$$-\Delta m_{Gas}\, \Delta r_{Gas} + \Delta m_{Messung}\, r_2 = 0 \tag{2.11}$$

$$\Delta m_{Gas} = \frac{r_2}{\Delta r_{Gas}}\, \Delta m_{Messung} \tag{2.12}$$

Mittels Gleichung 2.12 kann aus veränderten Messwerten der Waage die Masse an in die Gasphase übergehenden Stoffen ermittelt werden. Der Umrechnungsfaktor $r_2/\Delta r_{Gas}$ ist dabei lediglich von Konstruktionsmerkmalen der HTGW abhängig. Aus der ermittelten Masse an Gas kann über die ideale Gasgleichung der in der Ampulle herrschende Gesamtdruck ermittelt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings die Kenntnis der molaren Masse und somit der genauen Zusammensetzung der Gasphase.

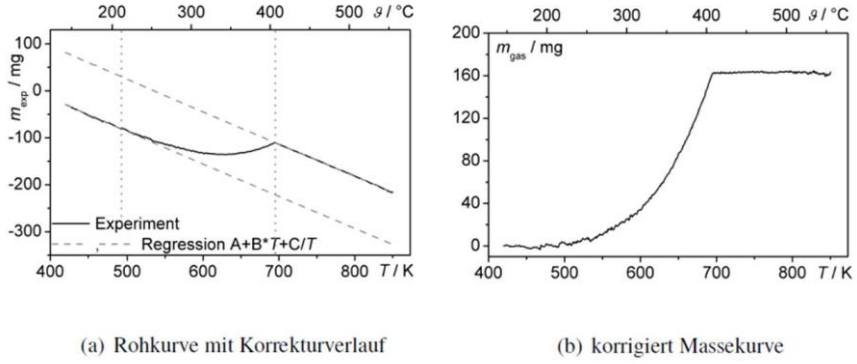
$$p\, V = n\, R\, T \tag{2.13}$$

$$p_{ges} = \frac{\Delta m_{Gas} \cdot R \cdot T}{M_{Gas} \cdot V} \tag{2.14}$$

Da die Ampulle während der Messung allerdings einem Temperaturprogramm ausgesetzt wird, dürfen verschiedene thermische Effekte nicht außer Acht gelassen werden:

- Ausdehnung des Hebelarms durch Erhöhung der Temperatur
- veränderter Auftrieb der Ampulle im Ofen

Da nur der Teil des Hebelarms innerhalb des Ofens eine thermische Ausdehnung erfährt, vergrößert sich die Hebellänge nur auf der linken Seite. Dadurch wächst die linksseitige Belastung des Hebels und der Messwert auf der Waage verringert sich dementsprechend. Eine Erhöhung der Temperatur verursacht zudem eine Erniedrigung der Dichte der Atmosphäre innerhalb des Ofenrohres, was ein verändertes Auftriebsverhalten der Ampulle zur Folge hat. Weiterhin bewirkt der Temperaturgradient des Ofens eine Konvektion von Luft durch das Ofenrohr. Da alle diese thermischen Effekte das Messergebnis empfindlich beeinflussen können, muss die eigentliche Untersuchung des Stoffsystems durch eine Leermessung korrigiert werden. Dazu wird eine evakuierte Quarzglasampulle (Leerampulle) demselben Temperaturprogramm ausgesetzt werden und der Verlauf der Masse in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst [9].



(a) Rohkurve mit Korrekturverlauf (b) korrigiert Massekurve

Abbildung 2.4: Demonstration der Untergrundkorrekur aus der Rohkurve am Beispiel der Sublimation von Quecksilber [2]

Eine andere Möglichkeit zur Korrektur kann aus der Messung selbst erfolgen. Dies ist möglich, sofern Temperaturbereiche existieren, in denen keine der oben genannten erfassbaren Prozesse innerhalb der Ampulle stattfinden und somit keine Massenänderung zwischen Gasphase und Bodenkörper zu verzeichnen sind. In diesem Fall sind die zu beobachtenden Masseänderungen nur auf die oben

beschriebenen thermischen Effekte zurückzuführen. Die Anwendung dieser Untergrundkorrektur wurde bereits durch *Schöneich* am Beispiel der Sublimation von Quecksilber beschrieben [6]. Dabei können der Anfangs- und Endbereich der Rohkurve für die Korrektur verwendet werden. Der Verlauf dieser beiden Bereiche wird dabei einer Regression unterzogen und auf den Temperaturbereich, in dem die Sublimation beobachtet wird, extrapoliert (Abbildung 2.4a). Nach erfolgreicher Korrektur zeigen Anfangs- und Endbereich konstante Massen (Abbildung 2.4b). Für diese Anpassung wurde daher eine Funktion gewählt, die die oben genannten ausschlaggebenden physikalischen Effekte mit einbezieht. Da diese Effekte die Kraftwirkungen auf den Hebelarm beeinflussen, lässt sich folgender Ansatz formulieren:

$$F_{korr.} = F_{Auftrieb} + F_{Ausdehnung} \tag{2.15}$$

Die Auftriebskraft $F_{Auftrieb}$ resultiert aus der Verdrängung von Luft durch die Ampulle und den Hebelarm. Der temperaturabhängige und damit ausschlaggebende Parameter ist die Dichte der umgebenden Luft $\rho(T)$. Daraus ergeben sich die folgenden Beziehungen:

$$F_{Auftrieb}(T) = \rho(T) \cdot V \cdot g \tag{2.16}$$

$$\rho(T) = \frac{M_0 \cdot p_0}{R \cdot T} \tag{2.17}$$

$$F_{Auftrieb}(T) = \frac{M_0 \cdot p_0}{R \cdot T} \cdot V \cdot g \quad \rightarrow \quad F_{Auftrieb}(T) \propto T^{-1} \tag{2.18}$$

Für die thermische Längenausdehnung des Hebelarms gilt dabei folgender Zusammenhang:

$$\Delta r(T) = r_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \tag{2.19}$$

Der Einfluss einer Änderung der Hebellänge wurde bereits oben beschrieben. Somit lässt sich analog Gleichung 2.12 folgende Beziehung aufstellen:

$$\Delta F = \frac{\Delta r(T)}{r_2} \cdot F_0 \quad \rightarrow \quad F_{Ausdehnung}(T) \propto T \tag{2.20}$$

Aus den Gleichung 2.15, 2.18 und 2.20 lässt sich nach *Schöneich* die Funktion für die Anpassung ableiten [6].

$$F_{korr.} = F_{Ausdehnung}(T) + F_{Auftrieb}(T^{-1}) \tag{2.21}$$

$$m_{korr.} = m_{Ausdehnung}(T) + m_{Auftrieb}(T^{-1}) \tag{2.22}$$

$$m_{korr.} = A + B \cdot T + \frac{C}{T} \tag{2.23}$$

2.4 Vorausgegangene Optimierung der Hochtemperaturgasphasenwaage

Obwohl die Hochtemperaturgasphasenwaage bereits für viele Problemstellungen Anwendung findet [6, 7, 9, 10], ist eine weitere Optimierung der Methode lohnenswert. Besondere Aufmerksamkeit sollte dabei dem Einfluss der von außen einwirkenden Effekten zukommen, wie beispielsweise Erschütterungen oder Luftbewegungen. Durch *Gerasch* und *Hohlfeld* wurden solche Effekte vermehrt beobachtet. Solche Einflüsse führen zu unerwarteten sprunghaften Änderungen der Messwerte. Desweiteren treten auch kleinere Schwankungen („Rauschen“) auf, wobei die Optimierungsversuche maßgeblich auf die Verminderung und im Idealfall eine Beseitigung dieser Effekte abzielten. Als mögliche Lösungen für diese Probleme wurden mehrere Konzepte vorgeschlagen und teilweise auch getestet:

- Variation der Hebelarmkonstruktion
- Variation des Hebelarmmaterials
- Schwingungsentkopplung der Waage

Der erste Versuch, die Konstruktion vor Erschütterungen und Vibrationen zu schützen bestand darin, die Analysenwaage auf einer Granitplatte zu platzieren, um zunächst die Analysenwaage selbst sowie den Stempel von den Schwingungen des Gebäudes zu entkoppeln. Im Zuge der Verbesserung der Hebelarmkonstruktion wurden durch *Gerasch* und *Schöneich* zwischen einem massiven Rohr und zwei dünnen Stäben verglichen (Abbildung 2.5) [6, 10].

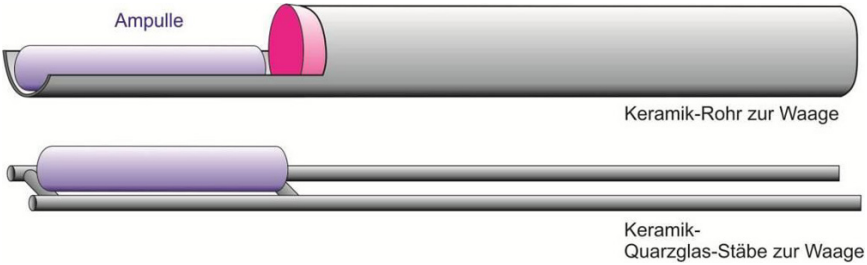


Abbildung 2.5: schematische Darstellung der verwendeten Hebelarm-konstruktionen, entnommen aus [10]

Bei letzterem wurden Stäbe aus Korund und Stäbe aus Quarzglas miteinander verglichen, für die andere Konstruktion wurde ein massives Rohr aus Korund verwendet. Desweiteren fanden für die jeweiligen Hebelarmkonstruktionen zwei verschiedene Auflagekonzepte Verwendung (Abbildung 2.6). Das Korundrohr wurde durch zwei beidseitig angeordnete Stahlkeile gehalten, die auf einem kreisrunden Lagerbock platziert wurden. Hier war bereits im Vorfeld festzustellen, dass die Keile innerhalb des Lagerbocks verschiebbar sind, sich hier allerdings der Vorteil ergibt, dass ein seitliches Kippen nicht möglich ist [10].

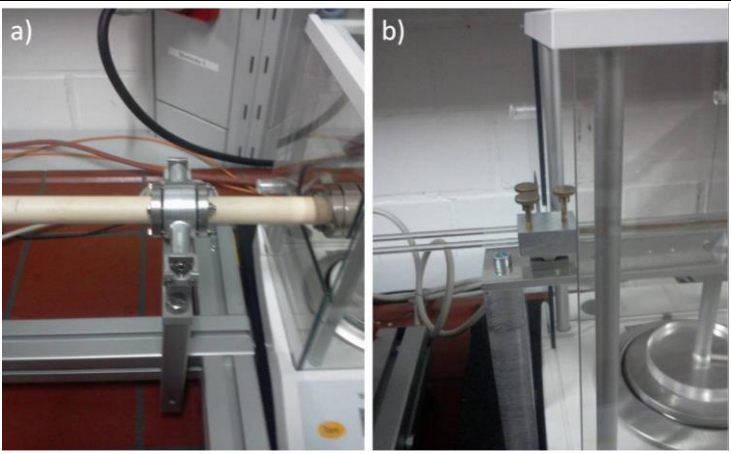


Abbildung 2.6: Auflagekonzepte für die HTGW, a) Auflage für das Korundrohr, b) Auflage für die Stabkonstruktion [10]

Für die Stabkonstruktion war ein breiterer Keil unterhalb der Stäbe angeordnet, welcher in einem keilförmigen Lagerbock platziert war. Der Vorteil ist der geringe Spielraum, mit dem sich der Hebelarm auf der Auflage verschieben kann, wobei die Konstruktion anfälliger gegen seitliches Kippen ist. Dabei war die Auflage der Hebelarmkonstruktionen bestehend aus zwei dünnen Stäben zusätzlich zu der Analysenwaage entkoppelt, die Auflage des massiven Rohrs allerdings nicht [10].
In einem Experiment, bei dem die Analysenwaage, ohne Stempel und ohne Hebelarm, einmal direkt auf dem Tisch und einmal auf der Granitplatte platziert wurde, zeigte sich, dass ohne Entkoppelung die Gebäudeschwingung zu Ausschlägen in den Messwerten führte. Nach Platzierung der Waage auf der Granitplatte war dies nicht mehr zu beobachten. Sobald allerdings Stempel und Hebelarm in die Konstruktion eingeführt wurden, konnten wieder vermehrt starke Störungen der Messkurven, wie z.B. spontanes Springen der Messwerte oder eine langsame kontinuierliche Änderung („Driften“) des Messwertes beobachtet werden. Bei Vergleich der beiden Konstruktionskonzepte erwiesen sich die Stab-Konstruktionen als besonders störungsanfällig (Abbildung 2.7). Zwar war auch beim Korundrohr in den isothermen Bereichen ein unerwartetes „Driften“ der Messwerte zu beobachten, allerdings in einem weitaus geringeren Maße als bei der Stabkonstruktion. Spontane Sprünge blieben beim Korundrohr aus [10]. Bei *Schöneich* finden solche Effekte weder bei der Stabkonstruktion noch bei den Rohrkonstruktionen Erwähnung [6].

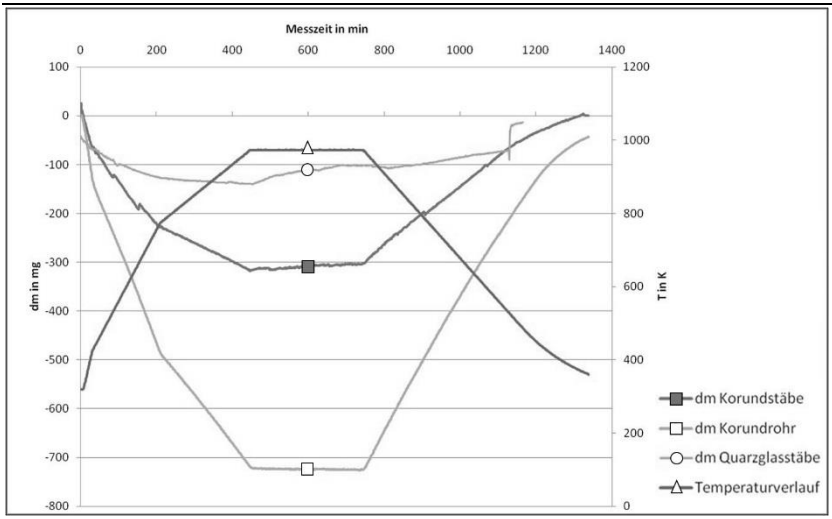


Abbildung 2.7: Vergleich der Konstruktionen beim Aussetzen eines definierten Temperaturprogrammes [10]

Der auftretende „Drift“ der Messwerte ist durch die vom Ofen verursachte Luftströmung in Richtung Auflage zu begründen, welche die Auflage selbst und die Gegengewichte erwärmt und deren Auftriebsverhalten ändert. Das spontane Springen der Messwerte ist durch Luftströmungen zu erklären, die die Position des Hebelarms auf der Auflage verändert. Obwohl das Korundrohr bei der Verschiebung auf dem Lagerbock einen größeren Spielraum hat, treten die Sprünge nur bei der Stabkonstruktion auf. Begründet wird dies durch die geringere Masse der Stabkonstruktion, was sich in anderen Punkten wiederum als Vorteil erweist. Die in Folge der oben beschriebenen temperaturabhängigen Längenausdehnung auftretende Masseänderung tritt hier im geringeren Maße auf als beim Korundrohr [10].
Zur Verbesserung des Rauschverhaltens existieren allerdings zwei verschiedene Ansichten. Die durch *Schöneich* angestellten Untersuchungen ergaben zunächst ein besseres Rauschverhalten bei der Stabkonstruktion, wobei allerdings zwischen einer Stabkonstruktion mit und einer Rohrkonstruktion ohne Schwingungsdämpfung verglichen wurde (Abbildung 2.8) [6].

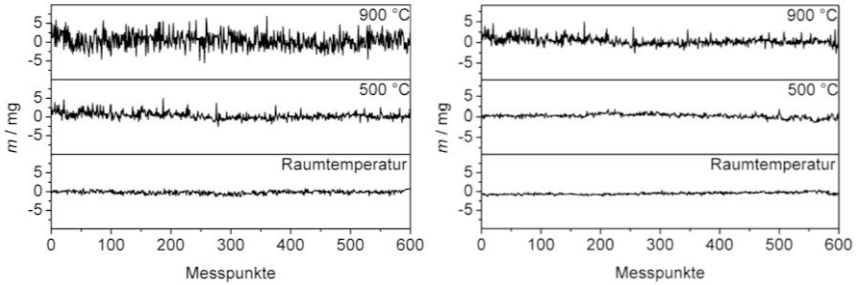


Abbildung 2.8: Schwingungsverhalten bei verschiedenen Temperaturen, links: Rohrkonstruktion ohne Schwingungsdämpfung, rechts: Stabkonstruktion mit Schwingungsdämpfung [6]

Bei *Gerasch* konnte dies wiederum nicht bestätigt werden, wobei sein experimenteller Aufbau sich von *Schöneich*‘s dadurch unterschied, dass beide Konstruktionen entkoppelt waren. Hier wurde ein deutlich schlechteres Schwingungsverhalten für die Stabkonstruktion festgestellt (Abbildung 2.9).

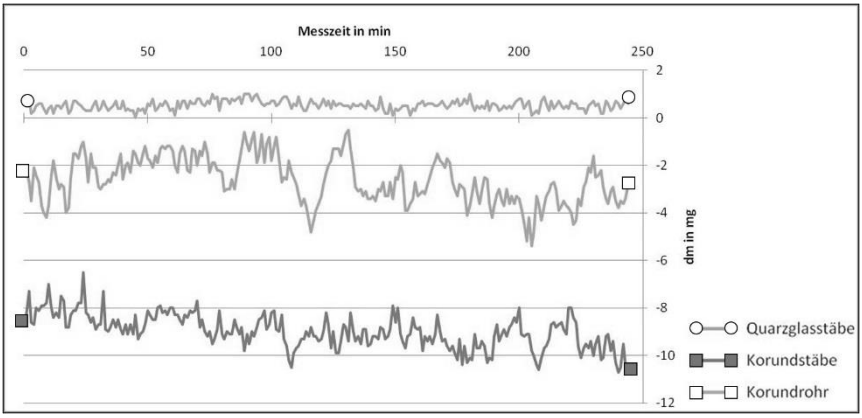


Abbildung 2.9: Vergleich des Schwingungsverhaltens des Korundrohrs und der Stabkonstruktionen bei Raumtemperatur

Die Schwingungen der Konstruktionen werden zum einen durch Vibrationen innerhalb des Gebäudes verursacht, die allerdings weitestgehend durch die Entkoppelung des Aufbaus verhindert werden sollte. Zum anderen wird vor allem aufgrund der deutlichen Temperaturabhängigkeit der Schwingung (Abbildung 2.8) die Konvektion von Luft durch den Ofen als Ursache in Betracht gezogen, da mit steigender Ofentemperatur eine höhere Schwingung einhergeht. Eine direkte Erklärung lässt sich für die Anfälligkeit der beiden Konzepte nicht finden. Zum einen bietet die voluminösere Rohrkonstruktion gegenüber der Stabkonstruktion der Luftbewegung eine höhere Angriffsfläche, allerdings ist letztere aufgrund ihrer geringeren Masse einfacher in Schwingung zu versetzen [6, 10].
Eine weitere von *Schöneich* vorgeschlagene Optimierung der HTGW beinhaltet die Kopplung mit einem DTA-Signal. Dazu werden bei der Stabkonstruktion unterhalb der Ampulle zwei Thermoelemente angebracht (Abbildung 2.10).

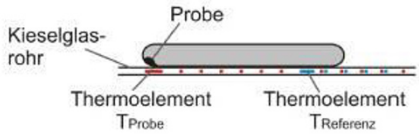


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des von *Schöneich* vorgeschlagenen Konzepts zur Kopplung mit einem DTA-Signal [6]

Dabei erfasst das Thermoelement auf der Seite des Bodenkörpers durch Reaktionen oder Phasenübergänge auftretende thermische Effekte, wobei das zweite Thermoelement auf der anderen Seite der Ampulle als Referenz dient. Die Anwendung dieser unterstützenden Technik steigert den Informationsgehalt der Messung. Des Weiteren dient es als Lösung eines von *Schöneich* aufgezeigten Problems. Da die im Ofen herrschende Temperatur und die der Probe doch eine beträchtliche Differenz aufweisen, hilft die Kopplung mit einem DTA-Signal die Probentemperatur genauer zu bestimmen [6].

2.5 Das System Ge-I

Das System Germanium-Iod wurde in der Vergangenheit bereits häufig untersucht. Die existierenden Bodenkörper- und Gasphasenspezies sind bekannt und ihre Stoffdaten weitgehend konsistent. Es eignet sich daher in besonderer Weise als Bezugsystem für die Etablierung der HTGW als Methode zur Untersuchung von heterogenen Bodenkörper-Gasphasen-Gleichgewichten.
In der Literatur werden zwei Iodide des Germaniums beschrieben. Zum einen existiert das Germanium(II)-Iodid (GeI_2), das bei Raumtemperatur orangegelbe Kristalle bildet und bei 448 °C schmilzt und zum anderen das Germanium(IV)-Iodid (GeI_4), welches als orangeroter Feststoff auskristallisiert und sich bei 146 °C verflüssigt [3]. Zum Übergang der Germaniumiodide in die Gasphase wurden bereits 1983 Untersuchungen durch *Oppermann* angestellt. Dieser bestimmte mittels Druckmessungen Daten für die Verdampfung und die Zersetzung von GeI_2 und GeI_4. Beim Übergang von GeI_4 in die Gasphase sind dabei folgende Prozesse und Reaktionen möglich:

$$GeI_4(l) \rightleftharpoons GeI_4(g) \tag{2.24}$$

$$GeI_4(g) \rightleftharpoons GeI_2(g) + I_2(g) \tag{2.25}$$

Laut *Oppermann* ist der dabei gemessene Zersetzungsdruck von I_2 bzw. GeI_2 am Siedepunkt von GeI_4 (356 °C) mit unter 10^{-3} atm so gering, dass der Übergang in die Gasphase praktisch zersetzungsfrei von statten geht und somit die Verdampfung (Gleichung 2.24) das dominierende Gleichgewicht darstellt [11].

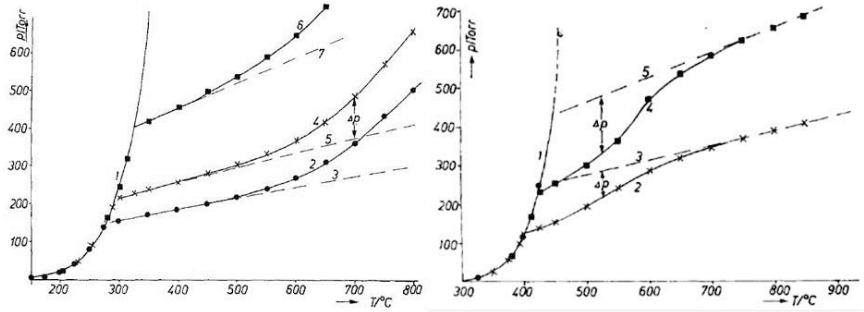


Abbildung 2.11: Gesamtdruck von verschiedenen Mengen an Bodenkörper, links: über GeI_4, rechts: über GeI_2 nach *Oppermann* [11]

Ab 450 °C ist eine deutliche Drucksteigerung (Abbildung 2.11 links) über die reguläre Gasausdehnung von GeI_4, unabhängig von der vorgegebenen Menge an GeI_4 im Bodenkörper, hinaus festzustellen. Der Druckverlauf ist dabei so zu interpretieren, dass mit steigender Temperatur das Zersetzungsgleichgewicht von GeI_4 zu GeI_2 und I_2 (Gleichung 2.25) zunehmend Einfluss auf die Zusammensetzung der Gasphase hat und somit die Partialdrücke an GeI_2 und I_2 steigen. Desweiteren ist die in diesen Temperaturbereich einsetzende Dissoziation von I_2 zum atomaren Iod bereits messbar [11].
Für GeI_2 Als Bodenkörper werden folgende Reaktionen und Prozesse beschreiben:

$$GeI_2(s) \rightleftharpoons GeI_2(g) \tag{2.26}$$

$$2\,GeI_2(s) \rightleftharpoons GeI_4(g) + Ge(s) \tag{2.27}$$

$$GeI_4(g) + Ge(s) \rightleftharpoons 2\,GeI_2(g) \tag{2.28}$$

Dabei ergaben die Druckmessungen von *Oppermann*, dass bei Vorlage von GeI_2 als Bodenkörper oberhalb von 300 °C vornehmlich die Zersetzungsreaktion (Gleichung 2.27) dominiert (Abbildung 2.10 rechts, Kurve 2 u. 4). Eine Bestimmung des Sublimationsdruckes von GeI_2 ist somit nur möglich, wenn die Gasphase bereits mit GeI_4 gesättigt ist. Die zusätzliche Drucksteigerung über den GeI_4 hinaus ist gasförmigem GeI_2 zuzuschreiben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass unabhängig vom Bodenkörper die Gasphase zunächst mit GeI_4 gesättigt wird, wobei man bei Erhöhung der Temperatur weiter in den Existenzbereich von $GeI_2(g)$ eindringt [11].

Werden GeI_2 bzw. GeI_4 und reines Germanium im Bodenkörper vorgegeben, verläuft unabhängig vom Bodenkörper der Gesamtdruck entlang der Sättigungslinie (Abbildung 2.10 rechts, Kurve 2 u. 4). Beim Abknickpunkt von der Sättigungslinie liegen in der Gasphase $GeI_4(g)$ und $GeI_2(g)$ vor. Steht im Bodenkörper noch reines Germanium zur Verfügung, stellt sich zwischen diesem und der Gasphase zusätzlich noch das Gleichgewicht 2.28 ein. So steigt bei höheren Temperaturen der Partialdruck an $GeI_2(g)$ weiter an, bis dieser schließlich das Doppelte des maximal (bezüglich der Bodenkörpermenge) möglichen Druckes an $GeI_4(g)$ erreicht. Nach *Oppermann* ergeben sich angesichts der Druckverläufe die in Tabelle 2.1 angegebenen Bildungsenthalpien und Standardentropien der Bodenkörper- und Gasphasenspezies im System Ge-I [11].

Tabelle 2.1: Bildungsenthalpien und Standardentropien der Bodenkörper- und Gasphasenspezies im System Ge-I bei 298 K nach *Oppermann* [11]

Stoff	Bildungsenthalpie [kJ/mol]	Standardentropie [J/(K·mol)]
$GeI_2(s)$	-92,0	146,5
$GeI_2(g)$	51,0	334,0
$GeI_4(s)$	-152,3	256,5
$GeI_4(l)$	-135,6	308,8
$GeI_4(g)$	-67,8	428,9

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden erste Untersuchungen zu diesem Stoffsystems mittels Hochtemperaturgasphasenwaage durch *Hohlfeld* [9] durchgeführt. Dabei wurde der Verlauf des Druckes an entstehenden Gasspezies in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Bodenkörperzusammensetzungen untersucht. Werden 31,2 mg Germanium und 108,7 mg Iod vorgelegt, sind im Druckverlauf drei Anstiege zu beobachten (Abbildung 2.12). Dabei wurden über thermodynamische Berechnungen (über die TRAGMIN-Software) die theoretischen Druckkurven für die einzelnen in Frage kommenden Gasspezies ermittelt und mit den gemessenen Verläufen verglichen.

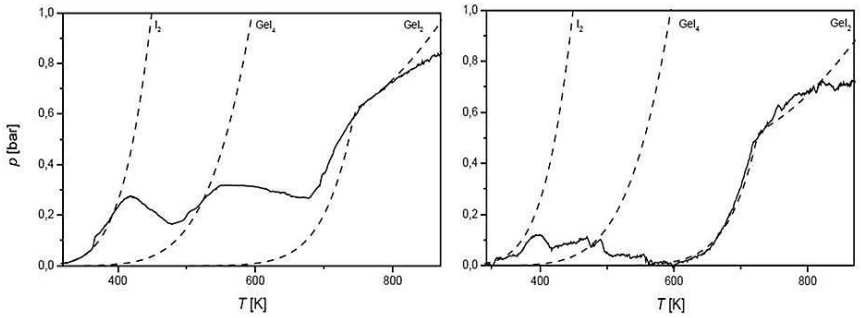


Abbildung 2.12: Gesamtdruck über Bodenkörpern aus Germanium und Iod, links: 31,2 mg Ge und 108,7 mg I_2, rechts: 622,5 mg Ge und 108,7 mg I_2 [9]

Dadurch lassen sich die einzelnen Anstiege den entsprechenden Gasspezies und den somit vorherrschenden chemischen Gleichgewichten zuordnen. Der erste Anstieg (330 – 410 K) gilt dabei der Sublimation des Iods. Das anschließende Abfallen des Druckes ist auf eine Reaktion des in der Gasphase befindlichen Iods mit dem Germanium im Bodenkörper nach Gleichung 2.29 zurückzuführen.

$$2\,I_2(g) + Ge(s) \rightarrow GeI_4(l) \tag{2.29}$$

Der zweite zu beobachtende Anstieg (490 – 550 K) ist der Verdampfung von GeI_4 zuzuordnen, wobei diese bereits einsetzt, bevor das gesamte Iod abreagiert ist. Mit weiter steigender Temperatur (ab 550 K) beginnt der Druck wieder leicht zu sinken. Hierbei kommt es zur Entstehung von festem GeI_2, wobei das gasförmige GeI_4 mit dem Germanium im Bodenkörper entsprechend Gleichung 2.27 reagiert. Bei Vorlage von 622,5 mg Germanium und der oben beschriebenen Menge Iod im Bodenkörper fallen die ersten beiden Druckanstiege deutlich kleiner aus (Abbildung 2.12). Es wird davon ausgegangen, dass unter diesen Umständen kein GeI_4 in der Gasphase existiert. Kleine Mengen an entstehendem gasförmigen GeI_4 würden sofort mit dem Germanium im Bodenkörper reagieren, weshalb der zweite Druckanstieg, der der Verdampfung von GeI_4 gilt, nahezu nicht vorhanden ist. Der dritte Druckanstieg gilt einer Kombination verschiedener chemischer Gleichgewichte zwischen Gasphase und Bodenkörper (Gleichungen 2.25, 2.26, 2.28), die bereits oben erwähnt wurden. Daher zeigt sich hier ein anderer Druckverlauf, als es bei der bloßen Sublimation von GeI_2 zu erwarten wäre. Von 600 bis 720 K verläuft der Druck entsprechend der von *Oppermann* beschriebenen Zersetzung von GeI_2 entsprechend Gleichung 2.27.

Die Änderung des Anstiegs ab 720 K lässt darauf schließen, dass sich das Gleichgewicht zwischen gasförmigem GeI_4, gasförmigem GeI_2 und dem Germanium im Bodenkörper entsprechen Gleichung 2.28 stärker in den Vordergrund drängt und somit zu einer weiteren Drucksteigerung führt, obwohl an diesem Punkt der Sättigungsbereich des GeI_4 verlassen wurde [9].
Aus diesen Voruntersuchungen ließen sich die Bedingungen für einen chemischen Transport von Germanium mit Iod ableiten. Da ab einer Temperatur von ca. 700 K das Gleichgewicht 2.28 einen großen Einfluss hat, ist dieser Temperaturbereich prädestiniert für einen erfolgreichen Transport von Germanium. Durch Transportversuche in Bereichen von 660 bis 710 K und 600 bis 650 K konnte dies bestätigt werden. Während von 710 nach 660 K Germanium transportiert wird, scheidet sich von 650 nach 600 K lediglich festes Germanium(II)-Iodid ab [9].

2.6 Das System Ge-Te-I

Wird das System Ge-I um die Komponente Tellur erweitert, müssen weitere mögliche Spezies innerhalb des Bodenkörpers und der Gasphase betrachtet werden. So wurden bereits mehrere kondensierte und gasförmige Verbindungen zwischen Tellur und Iod sowie zwischen Germanium und Tellur in Publikationen bestätigt. Im Bodenkörper konnten dabei die Verbindungen $TeI(s)$, $TeI_4(s,l)$ [3] und $GeTe(s,l)$ [12] sowie in der Gasphase $TeI_2(g)$, $TeI_4(g)$ [13], $GeTe(g)$ und $GeTe_2(g)$ [14] nachgewiesen werden. Eine eingehende Untersuchung des Systems Ge-Te-I wird durch *Bosholm* [15] geliefert. Dieser zeigte durch seine Gesamtdruckmessungen von GeI_4 über einem GeTe-Bodenkörper die Anwesenheit von $TeI_2(g)$, dessen Existenz neben $TeI_4(g)$ bereits vorher von *Oppermann* nachgewiesen wurde. Oberhalb des Sättigungsbereiches von GeI_4 tritt eine erhebliche Drucksteigerung auf (Abbildung 2.13, Kurve 3), die neben der oben bereits erwähnten Zersetzung von GeI_4 (nach Gleichung 2.25) auf eine Reaktion mit dem GeTe-Bodenkörper nach Gleichung 2.30 schließen lässt.

$$GeTe(s) + 2\,GeI_4(g) \rightleftharpoons 3\,GeI_2(g) + TeI_2(g) \tag{2.30}$$

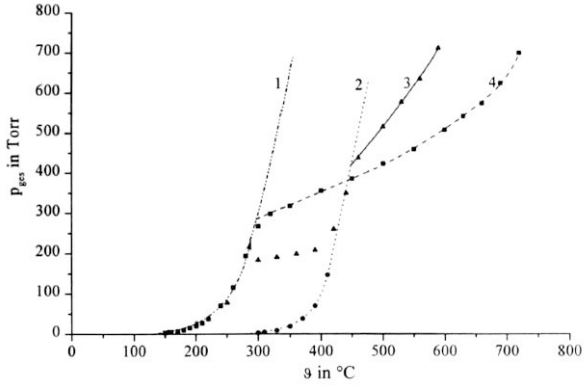


Abbildung 2.13: Gesamtdruck über einem Bodenkörper aus: 3 GeTe und GeI_4, 4 GeI_4; 1 Sättigungsdruck von GeI_4, 2 Sättigungsdruck von GeI_2 [15]

Auch hier wurde ausgehend von Gleichung 2.30 der Temperaturbereich für einen chemischen Transport auf 700 bis 500 °C und bei niedrigen Transportmitteldrücken bis 400 °C festgelegt und der Transport erfolgreich durchgeführt [15].

http://www.springer.com/978-3-658-16793-6

Anwendung der Hochtemperaturgasphasenwaage zur Untersuchung der Phasenbildung

Heinemann, R.

2017, XVII, 94 S. 70 Abb., Softcover
ISBN: 978-3-658-16793-6