

**CHEMISCHER TRANSPORT  
OXIDISCHER MISCHPHASEN  
MIT ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UND TiO<sub>2</sub> ALS WIRTSGITTER**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
Zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Sonja Locmelis**

geboren am 29.04.1959 in Hannover

Dezember 1998

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.1999

## Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit werden chemische Transportreaktionen zur Bildung von Mischphasen der 3d-Metalloxide theoretisch behandelt und Transportexperimente beschrieben. Sämtliche Transportprodukte werden im Temperaturgefälle bei der niedrigeren Temperatur  $T_1$  bei gleichem Transportmitteldruck abgeschieden. Mit Hilfe thermodynamischer Modellrechnungen können die zu erwartenden Transportraten, Gasphasenspezies oder Löslichkeiten der jeweils eingesetzten Metalloxide ermittelt werden. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen berechneten Werten und experimentellen Aussagen spricht für eine zutreffende Interpretation der Transportbeobachtungen.

Transportexperimente, ausgehend vom Bodenkörper  $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}$  mit dem Transportmittel HCl, belegen die lückenlose Mischbarkeit dieser Oxide. Es werden Produkte mit der Zusammensetzung  $(\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y})\text{O}$ , mit  $y > x$  erhalten. Die Darstellung von Mischphasen der Oxide zweiwertiger 3d-Metalle mit Zink(II)-oxid als Wirtsgitter ist durch die Methode des chemischen Transports leicht möglich. So können mit dem Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Vanadium(II)- oder Chrom(II)-oxid dotierte ZnO-Kristalle erhalten werden. Mit dem Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HCl oder  $\text{Cl}_2$  gelingt es, feste Lösungen von MnO, FeO, CoO, NiO und CuO im Wirtsgitter des ZnO darzustellen. Die Präparation der Lösungen von ZnO in diesen Oxiden gelingt jedoch nicht im Falle des MnO und CoO.

Das Löslichkeitsverhalten ausgewählter zweiwertiger 3d-Metalloxide, wie MnO, FeO, CoO und NiO in Gallium(III)-oxid wird mit unterschiedlichen Transportmitteln im Hinblick auf deren Oxidationsstufen untersucht. Die Darstellung dotierter Gallium(III)-oxidkristalle mit den Oxiden der zweiwertigen Metalle Mangan und Cobalt ist unter Verwendung der Transportmittel  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  oder HCl darstellbar. Im System ZnO/ $\text{Ga}_2\text{O}_3$  können durch Variation der Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  die zwei möglichen Misch- und die Spinellphase abgeschieden werden.

Untersuchungen zum chemischen Transport einiger dotierter Rutilmischphasen mit CoO, FeO, MnO und NiO zeigen, daß die zusätzliche Verwendung von Ladungskompensatoren, wie z. B. Wolfram(VI)-oxid notwendig ist. Mit  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und NiO werden vergleichbar hohe Löslichkeiten im Rutil erreicht.

### Schlagworte

Chemischer Transport

3d-Metalloxide

Modellrechnungen

## Abstract

Chemical transport experiments leading to the formation of mixed phases containing 3d transition metal oxides are described in this work. A theoretical discussion of all experiments is given. All transport products are deposited at lower temperatures in a temperature gradient while the pressure of the transport agent is kept constant. The thermodynamic modelling provides the transport rates, gaseous species and solubilities of the metal oxides to be expected. Experimental and theoretical results are in good agreement and the interpretation of all experiments is consistent with theoretical considerations.

The complete miscibility of CoO and NiO is shown by experiments with HCl as transport agent and  $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}$  as source material. Deposited products are of the composition  $(\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y})\text{O}$  with  $y > x$ . Chemical transport reactions are a suitable pathway to the preparation of mixed phases of the 3d transition metal oxides with zinc oxide as host material. Doped ZnO crystals containing  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{V}^{2+}$  can be prepared using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  as transport agent. Solid solutions of MnO, FeO, NiO and CuO in ZnO can be deposited with three suitable transport agents:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , HCl and  $\text{Cl}_2$ . However, this method does not provide solid solutions of ZnO in MnO and CoO.

The solubility of selected 3d metal oxides (MnO, FeO, CoO, NiO) in gallium oxide is investigated with respect to their oxidation states. Crystals of gallium oxide doped with  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  can be obtained *via* chemical transport reactions using  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  or HCl as transport agent. In the  $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cl}_2$  system all existing phases can be prepared selectively by using source materials with various compositions.

The chemical transport behaviour of rutile doped with FeO, CoO, MnO and NiO shows that chemical transport can only be achieved when oxides like  $\text{WO}_3$  are added to the source material in order to balance the total charge of the products. The solubilities of NiO and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in rutile are of the same order of magnitude.

**Keywords**      chemical vapor transport      3d metal oxides      model calculation

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Juli 1996 bis Dezember 1998 unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. M. Binnewies für die Vergabe des Themas und die immer freundschaftliche Betreuung während der Promotionszeit;

meinen Kollegen Andrea, Andreas, Christian, Greta, Jörg, Nicola, Stefanie, Thorsten: Diese Arbeitsgruppe zeichnet sich durch ihre besondere Diskussions- und Hilfsbereitschaft aus, z. B. bei der Aufnahme von Pulveraufnahmen, Reparaturen am Rasterelektronenmikroskop und anderen Geräten, Aufbau und Betreuung von Geräten, wie z. B. Transportwaage, Poliermaschine oder Digitalkamera, Lösung von für mich unüberwindlichen Computerproblemen, beim Korrekturlesen dieser Arbeit und der guten Atmosphäre während der gemeinsamen Zeit;

Annette Becker (Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Urland in Hannover) für die Durchführung der magnetischen Messungen und hilfsbereiter Unterstützung zur Auswertung;

Silke Straßburg (Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Wünsch in Hannover) für die Ausführung der ICP-MS-Messungen und der guten Zusammenarbeit während des gemeinsamen Studiums;

Andreas Glaue und Ralph Jäger (Arbeitsgruppe Prof. Dr. P. Behrens in Hannover) für die UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen;

Dirk Niemeier (Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. Becker in Braunschweig) für die Messungen und interessanten Diskussionen zur Mössbauerspektroskopie;

der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von U. Löhr und den Glasbläsern C. Düngefeld und G. Scholz für ihre ständige Bereitschaft unsere Aufträge schnell und gewissenhaft zu erledigen;

und

meinem Freund Heinz, meinen Kindern Nadine und Heinz und meinen zukünftigen Schwiegereltern H. und R. Renziehausen für die fortlaufende Ermunterung und oft notwendige Geduld während der Promotionszeit.

# Inhaltsverzeichnis

## **Teil I: Einführung**

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Einleitung und Zielsetzung               | 1  |
| 2     | Die Oxide der 3d-Elemente                | 4  |
| 2.1   | Die Monoxide der 3d-Elemente             | 4  |
| 2.2   | Titandioxid                              | 8  |
| 2.3   | Gallium(III)-oxid                        | 8  |
| 3     | Der Chemische Transport (CVT)            | 9  |
| 3.1   | Anwendungsbeispiele                      | 9  |
| 3.2   | Das Prinzip des Chemischen Transports    | 10 |
| 3.3   | Das einfache Transportmodell             | 11 |
| 3.4   | Das komplexe Transportmodell             | 11 |
| 3.5   | Das erweiterte Transportmodell           | 12 |
| 3.6   | Berechnung isothermer Gleichgewichte     | 12 |
| 3.6.1 | Berechnung nach dem Massenwirkungsgesetz | 13 |
| 3.6.2 | Berechnung nach der GMIN-Methode         | 14 |

## **Teil II: Analytische Methoden und experimentelle Durchführung**

---

|     |                                     |    |
|-----|-------------------------------------|----|
| 4   | Röntgenographische Analysenmethoden | 15 |
| 4.1 | Rasterelektronenmikroskopie         | 15 |
| 4.2 | Röntgenpulverdiffraktometrie        | 16 |
| 5   | Ergänzende Analysenmethoden         | 18 |
| 5.1 | ICP-Massenspektrometrie             | 18 |

|  |   |    |
|--|---|----|
| 5.2  | UV / Vis-Spektroskopie                                  | 19 |
| 5.3  | Mössbauerspektroskopie                                  | 20 |
| 5.4  | Magnetische Messungen                                   | 23 |
| 6  | Allgemeine Versuchsdurchführung                         | 25 |
| 6.1  | Apparative Möglichkeiten und Geräte                     | 25 |
| 6.2  | Darstellung der verwendeten Chemikalien                 | 26 |
| 6.3  | Der chemische Transport der binären Oxide               | 28 |
| <b>Teil III: Experimentelle Aspekte und Auswertung</b> |   |    |
| 7  | Das lückenlos mischbare System CoO / NiO                | 36 |
| 7.1  | Experimentelle Auswertung                               | 36 |
| 7.2  | Diskussion  | 37 |
| 8  | Mischphasen von ZnO mit den 3d-Metalloxiden des Typs MO | 41 |
| 8.1  | Das System „TiO“ / ZnO                                  | 42 |
| 8.1.1  | Experimentelle Auswertung                               | 42 |
| 8.1.2  | Diskussion  | 43 |
| 8.2  | Das System „VO“ / ZnO                                   | 44 |
| 8.2.1  | Experimentelle Auswertung                               | 44 |
| 8.2.2  | Diskussion  | 45 |
| 8.3  | Das System „CrO“ / ZnO                                  | 47 |
| 8.3.1  | Experimentelle Auswertung                               | 47 |
| 8.3.2  | Spektroskopische Befunde                                | 48 |
| 8.3.3  | Diskussion  | 50 |
| 8.4  | Das System MnO / ZnO                                    | 51 |
| 8.4.1  | Experimentelle Auswertung                               | 52 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 8.4.2 | Spektroskopische Befunde   | 54 |
| 8.4.3 | Fakten zur magnetischen Suszeptibilitätsmessung  | 55 |
| 8.4.4 | Diskussion   | 59 |
| 8.5   | Das System „FeO“ / ZnO   | 62 |
| 8.5.1 | Experimentelle Auswertung  | 62 |
| 8.5.2 | Aussagen zur mössbauerspektroskopischen Untersuchung                                       | 64 |
| 8.5.3 | Diskussion   | 67 |
| 8.6   | Das System CoO / ZnO   | 69 |
| 8.6.1 | Experimentelle Auswertung  | 69 |
| 8.6.2 | Diskussion   | 71 |
| 8.7   | Das System NiO / ZnO   | 72 |
| 8.7.1 | Experimentelle Auswertung  | 72 |
| 8.7.2 | Spektroskopische Befunde   | 74 |
| 8.7.3 | Diskussion   | 77 |
| 8.8   | Das System CuO / ZnO   | 79 |
| 8.8.1 | Experimentelle Auswertung  | 79 |
| 8.8.2 | Spektroskopische Befunde   | 81 |
| 8.8.3 | Massenspektrometrische Untersuchungen  | 83 |
| 8.8.4 | Diskussion   | 84 |
| 9     | Transportexperimente von Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Oxiden zweiwertiger 3d-Metalle | 86 |
| 9.1   | Dotierung von Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Oxiden zweiwertiger 3d-Metalle            | 86 |
| 9.1.1 | Experimentelle Auswertung  | 86 |
| 9.1.3 | Diskussion   | 92 |
| 9.2   | Das System Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZnO  | 96 |

|                                      |   |     |
|--------------------------------------|---|-----|
| 9.2.1                                | Experimentelle Auswertung   | 96  |
| 9.2.2                                | Diskussion  | 100 |
| 10                                   | Dotierung von TiO <sub>2</sub> mit Oxiden zweiwertiger 3d-Metalle | 103 |
| 10.1                                 | Experimentelle Auswertung   | 104 |
| 10.2                                 | Diskussion  | 107 |
| 11                                   | Zusammenfassung und Ausblick                                      | 110 |
| <b>Teil IV: Literaturverzeichnis</b> |   | 113 |
| <hr/>                                |   |     |
| <b>Teil V: Anhang</b>                |   |     |
| <hr/>                                |   |     |
| Anhang A:                            | Verwendete Chemikalien  | 120 |
|                                      | Benutzte Geräte   | 121 |
|                                      | Thermodynamischer Daten der gasförmigen Spezies                   | 122 |
|                                      | Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen                   | 126 |
|                                      | Abschätzung der thermodynamischen Daten für Gasphasenkomplexe     | 128 |
|                                      | Abschätzung der thermodynamischen Daten für Galliumspinelle       | 129 |
| Anhang B:                            | Verzeichnis der benutzten Abkürzungen                             | 130 |
|                                      | Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen                  | 131 |
|                                      | Abbildungsverzeichnis   | 132 |
|                                      | Tabellenverzeichnis   | 135 |
| Anhang C:                            | Programme   | 136 |
| Anhang D:                            | Datenanhang   | 153 |

---

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Festkörper bieten aufgrund definierter mechanischer, elektrischer und magnetischer Eigenschaften eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in der Physik, Festkörperchemie und in den Werkstoffwissenschaften. Dieses breite Interesse hat dazu geführt, daß eine große Zahl von Methoden zu ihrer Herstellung entwickelt worden sind. Die Synthese eines Festkörpers wird nicht nur von der Zusammensetzung der betreffenden Verbindung beeinflusst, sondern auch von der vorgesehenen Verwendung dieses Stoffes. Einige Methoden sind besonders nützlich für die Synthese von Festkörpermodifikationen, die unter gewöhnlichen Bedingungen nicht stabil sind. Andere Verfahren wählt man, um große Einkristalle herzustellen, oder, um ungewöhnliche Oxidationsstufen eines Elements zu erhalten. Zudem ist es wichtig, die Stabilität der Verbindung unter den Reaktionsbedingungen zu betrachten und nicht nur unter Standardbedingungen. Weiterhin ist zu überlegen, in welcher Form das Reaktionsprodukt anfallen soll. Es ist auch zu prüfen, welche Ausgangsstoffe verfügbar sind und welche Reinheitsanforderungen zu erfüllen sind.

Kristalle zeichnen sich durch die regelmäßige periodische Ordnung ihrer Bestandteile aus. Tatsächlich weist ein realer Kristall viele Baufehler auf, und zwar umso mehr, je höher die Temperatur ist. Atome können fehlen oder falsch plaziert sein. Eine thermodynamisch instabile Struktur kann existieren, wenn ihre Umwandlung in eine andere Struktur mit vernachlässigbar geringer Geschwindigkeit abläuft. Wie groß der Einfluß der Struktur auf die Eigenschaften eines Stoffes sein kann, illustriert der Vergleich von Graphit und Diamant. Zwei isotyp kristallisierende Verbindungen bilden Mischkristalle, wenn der Austauschprozeß der Atome tatsächlich kontinuierlich ausgeführt werden kann. Begrenzte Mischkristallbildung tritt dann auf, wenn beide Komponenten unterschiedliche Strukturen haben, wie z. B. NiO und ZnO. Mischkristalle aus viel NiO und wenig ZnO liegen in der Kochsalzstruktur vor, solche aus wenig NiO und viel ZnO in der Wurtzitstruktur. Dadurch können ungewöhnliche Koordinationszahlen für die jeweiligen Komponenten erreicht werden.

Der chemische Transport findet in der Forschung häufig dann Anwendung, wenn es darum geht, Festkörper herzustellen, die durch einfaches Tempern nicht phasenrein oder einkristallin synthetisiert werden können. Bei der Methode des chemischen Transports wird ein Festkörper bei einer Temperatur  $T_1$  mit Hilfe eines (oder mehrerer) Gase in eine (oder mehrere) flüchtige Verbindungen umgesetzt. Die entstehende Gasmischung, deren Zusammensetzung dem hete-

---

rogenen Gleichgewicht bei  $T_1$  entspricht, wird an einen Ort der Temperatur  $T_2$  überführt. Dort folgt Wiederabscheidung des Festkörpers entsprechend der Gleichgewichtsverhältnisse bei  $T_2$ . Bei geschickter Steuerung des Prozesses (kleine Übersättigungen, genaue Temperaturkontrolle) können Einkristalle beachtlicher Größe erhalten werden.

Auf diese Weise sind im Arbeitskreis BINNEWIES Einkristalle intermetallischer Phasen präpariert worden, deren Systeme hohe [1-01] bis sehr hohe Schmelzpunkte [1-02] aufweisen, oder intermetallische Verbindungen mit einer edelmetallhaltigen Komponente [1-03]. Zuverlässige Messungen der elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften von Festkörpern erfordern Einkristalle. Durch chemischen Transport erhaltene Einkristalle, die mit klassischen Verfahren nicht zugänglich sind, liefern geeignetes Material für solche Untersuchungen.

So erwiesen sich ternäre Chalkogenidkristalle des Typs  $AB_2X_4$  als empfindliche Photoleiter [1-04]. Bei der Dotierung mit Kupfer fluoreszieren diese Verbindungen unter Anregung mit Ultraviolett-, Röntgen- oder Kathodenstrahlen [1-05]. Aus der Analyse von Einkristallen der Sulfide, Selenide und Telluride des Ti, Zr und Hf konnten GREENAWAY und NITSCHKE [1-06] Rückschlüsse auf den Leitungscharakter dieser Verbindungen ziehen. Einkristalle sind auch von Bedeutung für grundlegende magnetische und magneto-optische Untersuchungen. HAUPTMANN [1-07] züchtete als erster größere Magnetit-Kristalle. KLEINERT [1-08] zeigte die Möglichkeit auf, Ferrit-Einkristalle, die bisher nur durch Verneuil- oder Lösungszucht aus  $PbO/PbF_2$ - Schmelzen zugänglich waren, aus der Gasphase darzustellen. Wesentliche Fortschritte in der Supraleitertechnik sind der Anwendung von Transportreaktionen zu verdanken. Die Verbindung  $Nb_3Ge$  war lange Zeit der Supraleiter mit der höchsten Sprungtemperatur (23,2 K). Auch auf dem Gebiet der Halbleiterphysik und -technologie haben Transportreaktionen eine außerordentlich vielseitige Anwendung gefunden.

Die chemischen Prozesse in oxidischen Übergangsmetallverbindungen sind seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Diese werden einerseits durch technische Anwendungen bedingt, zum anderen aber durch ihre grundsätzliche Bedeutung für das Verständnis der in den Kristallen ablaufenden atomistischen Prozesse. Vor allem handelt es sich dabei um Leitfähigkeitsmessungen, Relaxationsmessungen, Entmischungsexperimente im elektrischen Feld [1-09], thermische und elastisch-plastische Experimente. Die Reaktionen sind von der Vorbehandlung des Kristalls und von Zustandsgrößen, wie z. B. Temperatur oder Druck abhängig, so daß sich ein komplexes Verhalten einstellt. Die Übergangsmetalloxide der

---

3d-Periode stellen wichtige Modellsysteme dar, die auch geeignet sind, zu einem Verständnis komplizierter Materialien mit technischer Bedeutung zu gelangen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, am Beispiel der Dreistoffsysteme (M / M' / O) in der 3d-Periode zu untersuchen, ob es möglich ist, durch chemischen Transport gezielte, thermodynamisch stabile Phasen oder Phasengemische von quasibinären Systemen (unabhängig vom Sauerstoffpotential) entsprechend bekannter oder möglicher Zustandsdiagramme abzuscheiden. Hierzu wird die Zusammenstellung verschiedener Kriterien betrachtet:

1. Die Darstellung einer lückenlosen Mischkristallreihe zweier isotyp kristallisierender 3d-Metalloxide am Beispiel CoO / NiO.
2. Das Verhalten zweier nicht isotyp kristallisierender Oxide zweiwertiger 3d-Metalle am Beispiel „TiO“, „VO“, „CrO“, MnO, FeO, CoO, NiO und CuO mit ZnO, die eine breite Mischungslücke aufweisen sollten. Außerdem ist es interessant zu klären, ob sich die unter Normalbedingungen nicht existente Phase „CrO“ in einer Zinkoxidmatrix stabilisieren läßt.
3. Die Dotierung von Gallium(III)-oxid mit MnO, FeO, CoO, NiO und die Darstellung der jeweiligen Rand- und Spinellphase im ZnO / Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-System.
4. Die Dotierung von Titan(IV)-oxid mit MnO, FeO, CoO, NiO und ZnO unter Einbeziehung eines Ladungskompensators.

Das jeweilige Transportverhalten ausgewählter Experimente wird ergänzend mit thermodynamischen Modellrechnungen verglichen.

---

## 2 Die Oxide der 3d-Elemente

### 2.1 Die Monoxide der 3d-Elemente

Die Monoxide der ersten Übergangsmetallreihe zeigen große systematische Änderungen in ihren elektrischen und magnetischen Eigenschaften bei Änderung der Ordnungszahl bzw. der Zahl der d-Elektronen. Von den 3d-Elementen Ti, V, Mn, Fe, Co und Ni werden Oxide des Typs MO mit Kochsalzstruktur gebildet, von Cu mit PtS-Struktur und von Zn mit Wurtzitstruktur (Hochdruckmodifikation mit Kochsalzstruktur). Durch die Symmetrie der Kochsalzstruktur sind drei von den fünf d-Orbitalen befähigt, mit den Orbitalen weiterer Metall-Atome zu überlappen. Da diese Atome keine nächsten Nachbarn sind, ist die Überlappung aber geringer als in reinen Metallen, und die entstehenden Bänder sind schmaler.

Bei **TiO** und **VO** überlappen sich die d-Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  der  $M^{2+}$ -Ionen stark und bilden das  $t_{2g}$ -Band. Dieses Band ist nur teilweise mit Elektronen gefüllt. TiO und VO haben annähernd metallische Leitfähigkeit. Innerhalb der Reihe der 3d-Elemente nimmt mit zunehmender Kernladungszahl die Ausdehnung der Orbitale ab. Deshalb verringert sich die gegenseitige Überlappung der d-Orbitale, und das 3d-Band wird dadurch schmaler. Die d-Elektronen werden fester an das jeweilige Atom gebunden. MnO, FeO, CoO und NiO sind Halbleiter. Die Leitfähigkeit steigt häufig, wenn das Übergangselement in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt.

Gemäß der Klassifikationen der Halbleiterphysik kann man die Oxide in:

1. n-Typ (Sauerstoffunterschub)
  2. p-Typ (Sauerstoffüberschub)
  3. i-Typ (stöchiometrisch)
- einteilen.

Grundlage für diese Einteilung bilden Abweichungen von der angegebenen stöchiometrischen Zusammensetzung und das Auftreten verschiedener Oxidationsstufen. Verknüpft mit der Sauerstoffbilanz ist das Auftreten von freien Elektronen bzw. Defektelektronen.

**Nickeloxid** kann, wie z. B. auch die Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO u. a., beim Tempern in Sauerstoffatmosphäre überstöchiometrisch Sauerstoff in das Kristallgitter aufnehmen. Dadurch bilden sich Nickel-Leerstellen und  $Ni^{3+}$ , d. h.  $Ni^{2+}$ -Ionen, an denen Defektelektronen lokalisiert sind. Wie durch Selbstdiffusionsuntersuchungen von MOORE et al.

[2-01] festgestellt wurde, befinden sich Ionenleerstellen praktisch nur im Kationenteilgitter, während das Sauerstoffteilgitter fast ungestört ist. Metallunterschub beschreibt diese Fehlordnung also besser als Sauerstoffüberschub.

Der **Wüstit** (FeO) ist eines der am stärksten fehlgeordneten p-leitenden Oxide. Dessen Kationengitterplätze können bis zu einem Anteil von 11 At% unbesetzt sein, mit einer Defektstellenelektronen- bzw. Fe<sup>3+</sup>-Ionenkonzentration von bis zu 20 At%, wie von HAUFFE und PFEIFFER [2-02] nachgewiesen werden konnte. In ähnlicher Weise wie beim FeO wurde von DAVIES und RICHARDSON [2-03] die Abweichung des **Mangan(II)-oxids** von der stöchiometrischen Zusammensetzung untersucht. Bei 1650 °C erreicht das MnO Störstellengehalte, die etwa denen des FeO bei 900 °C entsprechen.

**Kupferoxid** (CuO) ist ein stöchiometrisch zusammengesetzter Ionenkristall ohne nennenswerten Überschub an Metall oder Sauerstoff. Das Charakteristische dieses Oxids ist seine Elektroneneigenfehlordnung, wie man sie durch folgende symbolische Gleichung wiedergeben kann [2-04, 2-05]:



Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit von CuO, im Gegensatz zu den bisherigen Elektronendefektleitern, insbesondere in höheren Temperaturbereichen, praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck.

**Zinkoxid** ist, wie wohl zuerst von WAGNER [2-06] durch Leitfähigkeits- und Thermo-kraftmessungen nachgewiesen wurde, ein Elektronenüberschubleiter (n-Typ). Nach der vorherrschenden Meinung [2-07] entstammen die Ladungsträger im Zinkoxidgitter der Dissoziation von auf Zwischengitterplätzen befindlichen Zinkatomen. Zinkoxid sollte daher einen gewissen Zinküberschub gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis aufweisen. Versuche zur analytischen Bestimmung dieses Zinküberschusses sind verschiedentlich vorgenommen worden [2-08 bis 2-10]. Die gefundenen Werte sind sehr niedrig ( $10^{19}$  Atome / cm<sup>3</sup>) und bewegen sich an der unteren Erfassungsgrenze der Analysenmethoden. Sie dürften daher kaum mehr als eine ungefähre Aussage über die Größenordnung der Überschubzinkkonzentration zulassen. Diese Ergebnisse korrespondieren jedoch in etwa mit der aus elektrischen Messungen abgeleiteten Ladungsträgerkonzentration im Zinkoxid.

Nach bekannten theoretischen Vorstellungen [2-11] läßt sich der Fehlordnungszustand eines Halbleiters und damit dessen Leitfähigkeit durch den Einbau von Kationen abweichender Oxidationsstufe beeinflussen. Bei einem Überschubleiter wie dem Zinkoxid ist demnach

---

zu erwarten, daß beim Einbau höherwertiger Kationen im Gitter die elektrische Leitfähigkeit zunimmt, beim Einbau niederwertiger Kationen hingegen sollte eine Erniedrigung zu erwarten sein. Tatsächlich konnte im Falle des Zinkoxids bereits früher nachgewiesen werden [2-12], daß eine Dotierung mit Aluminiumoxid oder Gallium(III)-oxid zu einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führt, eine Dotierung mit Lithiumoxid hingegen die gegenteilige Wirkung ausübt.

Obwohl Chrom(II)-salze von fast allen wichtigeren Säuren ausführlich untersucht sind, sind eine vergleichbare Analysenmethoden im Falle des **Chrom(II)-oxids** nicht möglich. Zuerst entdeckte FÉRÉE [2-13], daß sich Chromamalgam bei längerem Stehen an der Luft mit einer schwarzen Masse bedeckt, deren Chromgehalt der Formel CrO entspricht. Diese Angaben wurden von DIECKMANN und HANF [2-14] bestätigt, die zugleich ein rascheres Verfahren zur Darstellung des schwarzen Produktes angaben. Die amorphe Substanz, deren Homogenität nicht mit Sicherheit erwiesen werden konnte, ging beim Verreiben an der Luft unter Aufglühen in grünes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über. Durch Zusammenschmelzen von NaF mit Zusätzen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 1050 °C konnten LUX und PROESCHEL [2-15] ein ziegelrotes, in hexagonalen Plättchen kristallisierendes, Zwischenprodukt abscheiden, das sie als CrO beschrieben. Diese rote Substanz ist während der Isolierung äußerst empfindlich gegen Sauerstoff, läßt sich jedoch in trockenem Zustand an der Luft verreiben, auf 100 °C erhitzen oder mit Wasser befeuchten, ohne ihre Farbe sichtbar zu verändern. Beim Glühen entsteht grünes Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Oxide MO zeigen ebenfalls ein interessantes magnetisches Verhalten, deren Verlauf dem elektrischen Verhalten vergleichbar ist. Eine Zusammenfassung der beschriebenen Eigenschaften gibt die folgende Tabelle wieder.

**Tab. 2.1** Eigenschaften der Monoxide der 3d-Metalle Ti bis Zn

| Ion              | Elektronenkonfiguration | typische Koordinationszahlen [2-16] und Bindungslängen [pm] Metall-Sauerstoff | Struktur des Defektoxydes   | elekt. Leitf. der nichtstöchiometrischen Verbindung | magnetische Eigenschaften bei Zimmertemperatur [2-17]    |
|------------------|-------------------------|---|---|---|--|
| Ti <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>2</sup>    | Ti – O (6) 226  | Ti <sub>1-δ</sub> O mit Ti-Vakanzen;<br>Scherstrukturen von TiO <sub>1,00</sub> und TiO <sub>1,25</sub> | metallisch  | diamagnetisch  |
| V <sup>2+</sup>  | (Ar) 3d <sup>3</sup>    | V – O (6) 219   | ähnlich wie TiO   | metallisch  | diamagnetisch  |
| Cr <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>4</sup>    | unbekannt   |   |   | diamagnetisch  |
| Mn <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>5</sup>    | Mn – O (6) 210  | Mn <sub>1-δ</sub> O mit Mn-Vakanzen   | p-Halbleiter  | paramagnetisch (antiferromag., T <sub>N</sub> = -153 °C) |
| Fe <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>6</sup>    | Fe – O (6) 218  | Fe <sub>1-δ</sub> O mit Fe-Vakanzen in Defektclustern   | p-Halbleiter  | paramagnetisch (antiferromag., T <sub>N</sub> = -75 °C)  |
| Co <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>7</sup>    | Co – O (6) 205-214  | Co <sub>1-δ</sub> O mit Co-Vakanzen   | p-Halbleiter  | antiferromagnetisch,<br>T <sub>N</sub> = -2 °C           |
| Ni <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>8</sup>    | Ni – O (6) 210  | Ni <sub>1-δ</sub> O mit Ni-Vakanzen   | p-Halbleiter  | antiferromagnetisch,<br>T <sub>N</sub> = +250 °C         |
| Cu <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>9</sup>    | Cu – O (6) 197-266  |   | i-Halbleiter  |  |
| Zn <sup>2+</sup> | (Ar) 3d <sup>10</sup>   | Zn – O (4) 200<br>Zn – O (6) 215  | Zn <sub>1+δ</sub> O mit Zn auf Zwischen-gitterplätzen   | n-Halbleiter  |  |

## 2.2 Titandioxid

Von den Oxiden des Übergangsmetalls Titan existiert das in der höchsten Oxidationsstufe vorliegende Titandioxid in den Modifikationen Brookit, Anatas, Rutil und einer Hochdruckmodifikation. Praktische Bedeutung haben davon nur Rutil und Anatas als Pigment, Füllstoff und Katalysator. Dabei werden chemische Stabilität, hoher Brechungsindex, relativ geringes spezifisches Gewicht und Halbleitereigenschaften ausgenutzt. Titandioxid ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) gehört wie Zinkoxid in die Gruppe der n-Halbleiter. Eine ausführliche Zusammenstellung der Untersuchungen wurde von GRANT [2-18] veröffentlicht.

Die gemessenen Umwandlungsenthalpien für die Anatas-Rutil-Umwandlung hängen sowohl von der Temperatur als auch von den experimentellen Bedingungen ab [2-19]. Generell wird aber Rutil als die thermodynamisch stabilere Modifikation eingestuft. Die Umwandlung setzt wegen der notwendigen Veränderung der Oktaederverknüpfungen die Bewegung von Sauerstoff- und Titanionen voraus [2-20]. Die angegebenen Umwandlungstemperaturen in der Literatur liegen häufig oberhalb 600 °C [2-21, 2-22], in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen, der Dotierung und den Verunreinigungen aber auch erheblich darunter [2-23 bis 2-25]. Kommt es zur Umwandlung, so werden Reaktionen gemäß erster [2-26] oder zweiter Ordnung [2-27] bezüglich des Ausgangsphasenanteils angegeben. Einige Autoren [2-25, 2-26, 2-28] berichten über Veränderungen der Gitterkonstanten vor oder während der Umwandlung.

## 2.3 Gallium(III)-oxid

Gallium(III)-oxid schmilzt bei ungefähr 2000 K [2-29] und dissoziiert erst bei hohen Temperaturen [2-30]. Es existiert in fünf Modifikationen:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [2-31]. Die stabilste Modifikation ist das monokline  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [2-32]. Es existiert in einer Phasenbreite von  $\text{Ga}_2\text{O}_{3,000}$  bis  $\text{Ga}_2\text{O}_{2,992}$  [2-33]. Bei Raumtemperatur ist Gallium(III)-oxid ein elektrischer Isolator, während bei hohen Temperaturen Halbleitereigenschaften auftreten. Die starke Abhängigkeit dieser Halbleitereigenschaften von der Temperatur wurde an Einkristallen [2-34] und an polykristallinem Material [2-35] untersucht. Die Proben lagen in der Hochtemperaturmodifikation, als monoklines  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , vor. Die n-Typ-Halbleitereigenschaft ist abhängig vom Sauerstoffdefizit bei hohen Temperaturen.

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  wird zur Herstellung von Gd-Ga-Granat-Einkristallen für Magnetblasenspeicher benutzt und kann aus Abfällen bei der Herstellung zurückgewonnen werden.

---

## 3 Der Chemische Transport

### 3.1 Anwendungsbeispiele

Chemische Transportreaktionen in der Natur sind durch vulkanische Exhalationen schon lange bekannt, wurden jedoch erstmals von VAN ARKEL und DE BOER genutzt und verstanden [3-01, 3-02]. Durch Pyrolyse von Metalliodiden gelang ihnen die Darstellung der reinen Metalle, eine Methode, die sich bis heute bewährt.

Verfahren zur Abscheidung von Festkörpern aus der Gasphase, zu denen auch der chemische Transport zählt, werden in der Technik in hohem Maße angewendet. Die Halbleitertechnik bedient sich dieser Methode zur Darstellung hochreiner, speziell dotierter Materialien bzw. Epitaxieschichten aus z. B. Silizium [3-03 bis 3-05] oder Germanium [3-06, 3-07]. Zusammenfassend wird in [3-08, 3-09] über diese Verfahren berichtet.

Formteile aus hochschmelzenden Metallen wie W [3-10], Re [3-11], Cr [3-12], B [3-13], C [3-14] oder Keramiken auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  [3-15, 3-16],  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [3-17], die üblicherweise nur sintertechnisch hergestellt werden können, lassen sich wesentlich leichter und zum Teil mit deutlich besseren Eigenschaften durch Abscheidung auf vorgeformten Substraten herstellen.

Die Synthese von Verbundwerkstoffen gelingt ebenfalls mit dieser Methode. In einem zweistufigen Prozeß [3-17] wird zunächst ein Whisker-Netz aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufgebaut, um dann bei veränderten Abscheidungsbedingungen die Zwischenräume aufzufüllen und so Verbundwerkstoffe herzustellen.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist das Aufbringen von Schutzschichten, z. B. Verschleißschutzschichten aus TiC [3-18], TiN [3-19] oder HfC [3-20] auf spanabhebende Werkzeuge, die Beschichtung von Turbinenschaufeln oder chemischen Apparaturen mit Si [3-21], Al [3-22], Ni [3-23] oder Ta [3-24] gegen Korrosion. Die Moderatorschichten aus Kohlenstoff auf Kernbrennstäben werden ebenfalls mit diesem Verfahren aufgebracht.

Interferenzpigmentschichten aus  $\text{TiO}_2$ , eventuell in Kombination mit einem weiteren Oxid, sind ebenfalls durch Abscheidung aus der Gasphase, ausgehend von  $\text{TiCl}_4$ , Wasserdampf und Glimmerplättchen, zugänglich [3-25]. Diese Darstellungsweise bietet eine gute Alternative zu den üblichen naßchemischen Verfahren, weil die Farbe über die Dicke der Oxidschichten besser steuerbar ist.

### 3.2 Das Prinzip des chemischen Transports

Unter dem chemischen Transport versteht man die reversible Reaktion einer festen oder flüssigen Phase mit einem Transportmittel, wobei gasförmige Reaktionsprodukte entstehen, die in einem Temperaturgefälle von einer Zone 2 mit der Temperatur  $T_2$  zu einer Zone 1 mit der Temperatur  $T_1$  wandern. Vorwiegend werden als Transportmittel solche Reagenzien benutzt, die mit der immobilen Phase leicht flüchtige Verbindungen wie Carbonyle oder Halogenide bilden.



Einen umfassenden Überblick über die Theorie und Anwendung von chemischen Transportreaktionen gibt SCHÄFER in seiner Monographie [3-26]. Darin legt er folgende Bedingungen für den chemischen Transport zugrunde:

1. Der Massetransport erfolgt durch einen stationären Gasstrom zwischen zwei Gleichgewichtsräumen (geschlossenes System).
2. Die Gasbewegung erfolgt nur aufgrund von Diffusion und laminarer Strömung (keine Konvektion oder Thermodiffusion).
3. Die Diffusion stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.
4. Die Differenz der zwischen den beiden Gleichgewichtsräumen ausgetauschten Gasflüsse entspricht der Stöchiometrie des abgeschiedenen Bodenkörpers.
5. Für alle Gasteilchen gilt ein mittlerer Diffusionskoeffizient.
6. Die Transportreaktion muß reversibel sein.
7. Gleiche Bodenkörper und damit gleiche Anzahl von Freiheitsgraden sind in beiden Subräumen vorgegeben.

### 3.3 Das einfache Transportmodell

Legt man bei chemischen Transportreaktionen für den Masseaustausch zwischen den Subräumen über der Gasphase ausschließlich die Diffusion zugrunde ( $0,1 \text{ atm} < \Sigma p < 3 \text{ atm}$ ), so kann folgende Gleichung von SCHÄFER für die Berechnung der Transportrate herangezogen werden [3-26]:

$$n_{AB} = n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p_D}{p_{Ges}} \cdot \frac{\bar{T}^{0,8} \cdot q \cdot t \cdot D}{s} \quad [\text{Mol}] \quad (3.2)$$

|              |   |
|--------------|---|
| $n_A$        | transportierte Bodenkörpermenge                             |
| $i, j$       | Koeffizienten der Gleichung (3.1)                           |
| $\Delta p_D$ | Partialdruckdifferenz der Gasspezies D                      |
| $p_{Ges}$    | Gesamtdruck [atm]   |
| $\bar{T}$    | mittlere Temperatur der Diffusionsstrecke [K]               |
| $q$          | Rohrquerschnitt [ $\text{cm}^2$ ]                           |
| $s$          | Diffusionsweg [cm]  |
| $t$          | Transportdauer [h]  |
| $D$          | Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] |

der unter den gegebenen Bedingungen mit  $0,025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  angesetzt wird [3-27]. Die quantitative Bestimmung des Transporteffektes erfolgt über  $\Delta p_D$ .

### 3.4 Das komplexe Transportmodell

Wird das gesamte Transportgeschehen von mehreren Reaktionen gleichzeitig bestimmt, sind die  $\Delta p_D$  nur noch bedingt geeignet, den Bodenkörpertransport zu erfassen. Eine von der Gleichgewichtsberechnung unabhängige Bestimmung der Transportrate gelingt über das Konzept der „Löslichkeit“ des Bodenkörpers in der Gasphase [3-28 bis 3-31]. Die Löslichkeit  $\lambda$  des Bodenkörpers wird nach SCHÄFER durch den Quotienten aus der Bodenkörpermenge in der Gasphase und der Lösungsmittelmenge bestimmt. Die Löslichkeitsdifferenzen  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1)$ ) werden dann zur Berechnung des Bodenkörpertransports herangezogen.

### 3.5 Das erweiterte Transportmodell

Für den Fall der inkongruenten Auflösung eines Bodenkörpers  $AB_x$ , der zur Abscheidung eines in der Stöchiometrie veränderten Bodenkörpers  $AB_{x-\delta}$  in Abhängigkeit vom Partialdruck  $p_B$  führt, wird zur Behandlung des Transportphänomens die Einführung von Beziehungen  $\varepsilon$  nach KRABBES, OPPERMAN und WOLF [3-32 bis 3-35] der allgemeinen Form

$$\lambda_{B,T_2} - x_{T_1} \cdot \lambda_{A,T_2} = \lambda_{B,T_1} - x_{T_1} \cdot \lambda_{A,T_1} \quad (3.3)$$

erforderlich, die die Gasphasenlöslichkeiten und die Bodenkörperzusammensetzungen im Auflösungs- und Abscheidungsraum miteinander verbinden. Über die  $\varepsilon$ -Beziehungen wird durch die Gasphasenlöslichkeit bei  $T_2$  die Abscheidung der Bodenkörperzusammensetzung  $x_{T_1}$  bei einem endothermen Transport festgelegt, d. h. die An- oder Abreicherung der Komponente B im abgeschiedenen Bodenkörper wird beschreibbar. Das einfache und das komplexe Transportmodell werden im Erweiterten mit eingeschlossen und können als Spezialfälle dieser umfassenden Modellierung des chemischen Transports angesehen werden.

Auf Transportmodelle wie das kooperative Transportmodell (GRUEHN, SCHWEITZER [3-36]), das Flußfunktionsmodell (RICHARDSON und NOLÄNG [3-37, 3-38]) und das Vierstufenmodell von PIEKARCZYK sei an dieser Stelle nur verwiesen [3-39].

### 3.6 Berechnung isothermer Gleichgewichte

Bei der Berechnung von Transportsystemen hat die Bestimmung der Gleichgewichtszustände in den Gleichgewichtsräumen bei  $T_2$  und  $T_1$  besondere Bedeutung. Mangelnde Übereinstimmung von Experiment und Modellrechnung ist dann zu befürchten, wenn die Berechnungsmethode das Reaktionsverhalten eines Systems nur bedingt erfassen kann.

Gleichgewichtszustände werden charakterisiert durch:

- ein Minimum der freien Reaktionsenthalpie
- definierte Massenrelationen in der Gasphase (abgeschlossenes System!)
- definierte Phasenverhältnisse (Phasenregel).

Prinzipiell sind zwei Methoden zur Berechnung von Gleichgewichtszuständen möglich:

- a) Berechnungen nach dem Massenwirkungsgesetz. Alle Reaktionen, die für das betrachtete Reaktionssystem sinnvoll erscheinen und simultan ablaufen können, werden berücksichtigt. Die Lösung erfolgt in der Regel über ein nichtlineares Gleichungssystem.

- b) Berechnung des Minimums der freien Reaktionsenthalpie. Dabei werden alle Teilchen berücksichtigt, die aus den Komponenten des Systems entstehen können. Auch hierbei erhält man ein Gleichungssystem, dessen Lösung zur Gleichgewichtszusammensetzung führt.

Beide Verfahren zur Berechnung isothermer Gleichgewichtszustände müssen nicht zwangsläufig zu identischen Ergebnissen führen. In den folgenden Abschnitten wird erläutert, unter welchen Bedingungen übereinstimmende Ergebnisse zu erwarten sind und welche Methode generell vorzuziehen ist.

### 3.6.1 Berechnung nach dem Massenwirkungsgesetz

Mit Hilfe der Programmiersprache „turbo basic“ [3-40] kann zur Berechnung der Löslichkeiten in der Gasphase ein Computerprogramm herangezogen werden, wie es von BINNEWIES [3-41] allgemein für thermodynamische Gleichgewichte beschrieben wird. Dem verwendeten Programm liegt die  $K_p$ -Methode zu Grunde, bei der jede in der Gasphase vorliegende Verbindung und alle Bodenkörper betrachtet werden. Bei der Berechnung nach diesem Verfahren müssen folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

1. Die Zahl der Gleichgewichtsphasen muß bekannt sein, d. h., es werden sinnvoll erscheinende Phasenverhältnisse angenommen. Die tatsächlichen Gegebenheiten können jedoch nur in wenigen Fällen mit Sicherheit im voraus bestimmt werden.
2. Die Partialdrucke der Gasphasenspezies werden einerseits durch die Bodenkörper und deren thermodynamischer Aktivität und andererseits durch die beteiligten chemischen Gleichgewichte und deren Thermodynamik bestimmt.
3. Mit zunehmender Zahl der notwendigen Stoffmengenbilanzen eines Systems wird es schwieriger das Gleichungssystem iterativ zu lösen.

### 3.6.2 Berechnung nach der GMIN-Methode

Alle für ein betrachtetes System sinnvoll erscheinenden Verbindungen, die aus den vorhandenen Komponenten oder Elementen gebildet werden können, werden bei diesem Verfahren berücksichtigt. Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ist nicht an Reaktionsgleichungen, die mögliche Vorgänge im System beschreiben, geknüpft, sondern vollzieht sich ausschließlich nach den Kriterien des Energieminimums.

Das in dieser Arbeit verwendete Programm CVTrans [3-42] berechnet Gleichgewichte chemischer Systeme nach dieser Methode. Die Berechnungen beruhen bei vorgegebenen  $T$ ,  $\Sigma p$  und  $n_{i,j}$  auf den thermodynamischen Werten  $\Delta_B H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$  und den Koeffizienten der  $c_p$ -Funktion der einzelnen Komponenten. Bei der Eingabe der thermodynamischen Daten können auch die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien aller zu erwartenden relevanten Stoffe berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zur  $K_p$ -Methode wird in diesem Programm nichtstationär gerechnet, d. h. die unterschiedlichen Bedingungen wie Stoffmenge, Temperatur und Partialdruck an Quellen- und Senkenbodenkörperseite werden mit in die Rechnung einbezogen.

---

## 4 Röntgenographische Analysemethoden

### 4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der erhaltenen Kristalle wurde primär ein Rasterelektronenmikroskop (REM) in Kombination mit einer Röntgenstrahlmikrosonde (EDS) verwendet. Bei der Gerätekombination von REM und EDS dient das erste zur Lokalisierung und bildlichen Darstellung des zu untersuchenden Probenbereichs, das zweite zur Identifizierung der Elemente und ihrer Konzentration im abgebildeten Mikrobereich [4-01].

Im Hochvakuum werden die durch thermische Elektronenemission aus einer Wolfram-Haarnadelkathode austretenden Elektronen durch eine zwischen der Kathode und einer Lochanode angelegte Hochspannung beschleunigt. Zum Fokussieren und Strahljustieren dienen Systeme aus elektromagnetischen und teilweise elektrostatischen Linsen und strahlbegrenzenden Blenden. Bei der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche werden die Primärelektronen z. T. reflektiert, z. T. entstehen energieärmere Sekundärelektronen. Sie erzeugen in einem Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher) ein Signal, das verstärkt wird und zur Helligkeitssteuerung einer Bildröhre dient.

Da die Primärelektronen neben den Sekundärelektronen auch Röntgenstrahlen erzeugen, nutzt man diese zur element-charakteristischen Analyse aus. Bei dem verwendeten energiedispersiven System gelangt die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung direkt in einen Si(Li)-Halbleiter-Detektor. In diesem Halbleiter werden durch die einfallende Röntgenstrahlung freie Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare) erzeugt, die durch eine angelegte Spannung konzentriert und nachfolgend verstärkt werden. Der Si(Li)-Halbleiter muß dauernd mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, damit sowohl Diffusion des Lithiums in dem Siliciumkristall als auch thermische Spannung des Kristalls vermieden werden können.

Die Röntgenstrahlung gelangt durch ein Berylliumfenster zum Detektor. Niederenergetische Röntgenstrahlung mit Energien kleiner als ca. 0,9 keV wird von Beryllium absorbiert. Dadurch sind nur die Elemente von Na bis U ( $Z = 11$  bis 92) nachweisbar, während man bei fensterlosen Detektoren auch noch C ( $Z = 6$ ) nachweisen kann.

Im Gegensatz zu elektrisch leitenden Proben zeigen Nichtleiter störende Aufladungerscheinungen. Diese können vermieden werden, indem man die Proben mit einem ca. 100 nm

dünnen Film bedampft. Zur Beschichtung eignen sich Kohlenstoff und Metalle, die nicht als Analyseelemente erwartet werden, z. B. Au.

## 4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie findet für die Untersuchung von Feststoffen Anwendung in vielen Bereichen. Insbesondere in den Materialwissenschaften, der Mineralogie und in der anorganischen Chemie wird diese schnelle, zerstörungsfreie Methode häufig verwendet. Im Gegensatz zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse stellt die Pulverdiffraktometrie geringere Anforderungen an die zu untersuchende Probe. Es genügt ein feines Kristallpulver, das mit einem normalen Mörser schnell herzustellen ist. Die Notwendigkeit zur Züchtung von Einkristallen entfällt, da viele Substanzen nur als Pulver vorliegen. Die getemperten Edukte in der Transportampulle liegen häufig nur als Pulver vor oder das Transportprodukt fällt polykristallin an wodurch es daher nicht mit Einkristallmethoden untersuchbar ist.

Die erhaltenen Informationen sind naturgemäß nicht so aussagekräftig wie die aus Einkristallexperimenten gewonnenen. Lediglich bei hochsymmetrischen Gittern ist eine Gitterkonstantenbestimmung nur aus Pulverdaten möglich, wie z. B. die Gitterkonstantenbestimmungen der einfachen Wurtzit-, Kochsalz-, Rutil- und Korundstrukturen dieser Arbeit. Der Zeitaufwand ist für Pulvermessungen mit einigen Minuten bis wenigen Stunden unvergleichlich geringer.

Theorie und Praxis der Röntgenpulverdiffraktometrie sind ausführlich z. B. in [4-02] dargestellt. Aus diesem Grund sollen im Folgenden nur die Grundlagen vorgestellt werden.

Fällt ein paralleles Bündel monochromatischer Röntgenstrahlen unter dem Glanzwinkel  $\Theta$  auf eine Kristalloberfläche, so tritt eine Beugung an den einzelnen Gitterpunkten (d. h. Atomen) auf. Konstruktive und destruktive Interferenz führt zur Auslöschung aller gebeugten Röntgenstrahlen, die nicht der Bragg'schen Gleichung gehorchen:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \Theta \quad (4.1)$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $n$  die Ordnung der Reflexion,  $\lambda$  die Wellenlänge der Strahlung,  $d$  den Netzebenenabstand und  $\Theta$  den Beugungswinkel. Für eine Beugung erster Ordnung entspricht der austretende Röntgenstrahl einer Reflexion des auftreffenden Röntgenstrahls. Es herrscht näherungsweise umgekehrte Proportionalität zwischen  $d$  und  $\Theta$ , d. h.

---

großen Netzebenenabständen entsprechen kleine Winkel und umgekehrt. Aus dem gemessenen Winkel  $\Theta$  kann bei Kenntnis der Wellenlänge der Röntgenstrahlung der Netzebenenabstand bestimmt werden.

Die Beugung kann an allen im Kristall vorliegenden Netzebenen geschehen. Diese werden durch Millersche Indizes (hkl) gekennzeichnet, d. h. durch das Verhältnis der reziproken Achsenabschnitte. Da die Ordnung der Beugung im Allgemeinen nicht bekannt ist, wird der Faktor  $n$  mit in den  $d$ -Wert aufgenommen, d. h.

$$d_{hkl} = \frac{d}{n} \quad (4.2)$$

Die Messung der Winkel  $2\Theta$  kann mit Kameras nach Debye-Scherrer und Guinier oder mit Pulverdiffraktometern erfolgen. Die Kamera-Methoden sind zwar apparativ einfacher als die Diffraktometermethoden, die anschließende Entwicklung und besonders die quantitative Auswertung des Films sind jedoch zeitaufwendig. Aus diesem Grund bevorzugt man heutzutage für Routinemessungen Diffraktometer.

Die theoretisch möglichen Reflexpositionen im Diffraktogramm können bei Kenntnis der Parameter der Elementarzelle mit der vorhandenen Software WinX<sup>pow</sup> von STOE & CIE GmbH berechnet werden. Das entsprechende Index & Refine Modul umfaßt drei Routinen zum Indizieren und eine Möglichkeit, die Gitterparameter zu verfeinern. Die in dieser Arbeit verwendeten Indizierungsalgorithmen basieren auf Werners TREOR Programm [4-03] und Vissers ITO Routine [4-04].

---

## 5 Ergänzende Analysemethoden

### 5.1 ICP-Massenspektrometrie

In der anorganischen Spurenanalytik ist die Massenspektrometrie in Form der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse und in Verbindung mit einem induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasma eine wichtige analytische Anwendung. Bei der ICP-MS-Kopplungstechnik werden die im Plasma gebildeten Ionen in der „analytischen Zone“ mit Hilfe einer aus Metall bestehenden konusförmigen Lichtblende, dem Sampler, extrahiert [5-01]. Aus dem Sampler gelangt der Plasmastrahl zunächst in einem Zwischenraum und von dort zum Teil durch eine zweite Lochblende, den Skimmer, in das Massenspektrometer, ein Quadrupol-Gerät.

Das Plasma wird durch induktive Erhitzung in der Spule eines Hochfrequenz-Generators erzeugt. Im Gegensatz zu klassischen Anregungsquellen handelt es sich beim ICP um ein optisch dünnes Plasma, da das Proben-Aerosol in einem axialen Kanal mit relativ homogener Temperaturverteilung geführt wird. Selbstabsorption und Linienumkehr, die durch Aerosol-Teile in kühleren Randzonen bei anderen Plasmen hervorgerufen werden, treten beim ICP kaum auf.

Grundlage einer Interpretation von Massenspektren bilden die Kenntnisse über mögliche Fragmentierungsreaktionen. Massenspektrometrische Zerfallsreaktionen sind monomolekulare, endotherme Prozesse. Relative Bindungsstärke, sterische Faktoren und die Stabilität der in der Ionenquelle gebildeten Produkte beeinflussen die Wahrscheinlichkeit der Zerfallsreaktion. Vor allem der Energieinhalt des entstehenden Ions ist für den Ablauf der Fragmentierungsreaktion bestimmend. Im Hochvakuum liegen isolierte Ionen vor, bei denen eine Umwandlung elektronischer Energie in Schwingungsenergie erfolgt, die zur Spaltung von Bindungen herangezogen wird.

Die ICP-Massenspektrometrie hat die Vorteile der einfachen Probenezufuhr, der einfachen Kalibrierung mit Standardlösungen und die Möglichkeiten der schnellen Multielementbestimmung. Auch können bei der Massenspektrometrie nahezu alle Elemente bestimmt werden, die Nachweisempfindlichkeit ist hoch und die Nachweisgrenzen sind für die meisten Elemente etwa gleich.

## 5.2 UV / Vis-Spektroskopie

Spektralphotochemische Analysen beruhen auf der Messung der Lichtabsorption im Bereich sichtbarer (Vis-) und ultravioletter (UV-)Strahlung durch Stoffe in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die in dieser Arbeit aufgenommenen UV-Vis-Spektren wurden mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie aufgenommen. Sie analysiert die von einer beleuchteten Probe zurückgeworfene elektromagnetische Strahlung hinsichtlich Intensität, spektraler Zusammensetzung, Winkelverteilung und Polarisation [5-02]. Die hier angewandte diffuse Reflexion wird an matten Oberflächen, bei denen die Leuchtdichte des reflektierten Lichts nach allen Raumrichtungen gleich groß ist, durchgeführt.

Da das Licht innerhalb der Probe mehrfach gestreut und dabei zum Teil absorbiert wird, ergibt sich zwischen der Meßgröße des diffusen Reflexionsvermögens  $R_{diff}$  und den Stoffkonstanten des Absorptionskoeffizienten  $K$  und Streukoeffizienten  $S$  ein recht komplizierter Ausdruck. Hier wird nur die Lösung für eine dicke, lichtundurchlässige Schicht angegeben und wird durch die Kubelka-Munk-Funktion beschrieben.

$$\frac{(1 - R_{diff})^2}{2 \cdot R_{diff}} = \frac{K}{S} \quad (5.1)$$

Dieser Ausdruck ist dem Lambert-Beerschen-Gesetz für die Absorption nichtstreuender Proben vergleichbar. In beiden Fällen ist die aus der Meßgröße abgeleitete Beziehung proportional zum Absorptionskoeffizienten, und damit proportional zur Konzentration und Extinktionskoeffizienten des absorbierenden Stoffes. Allerdings ist die Proportionalitätskonstante in Reflexion meist unbekannt. Deshalb ermöglicht die Kubelka-Munk-Funktion z. B. keine absolute Konzentrationsbestimmung, es sei denn, man stellt vorher Eichkurven auf.

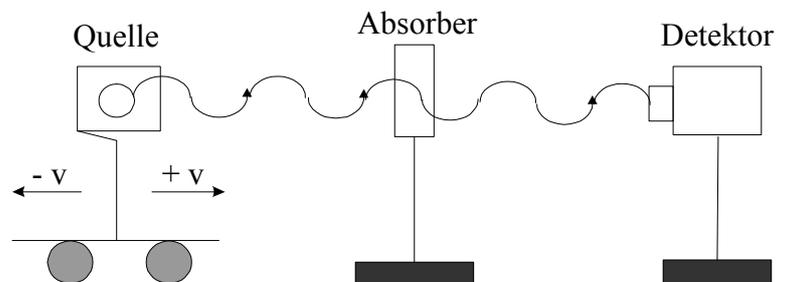
Die Lichtabsorption wird durch Elektronenübergänge zwischen verschiedenen Zuständen im Molekül hervorgerufen. Bei der UV / Vis-Spektroskopie (Elektronenspektroskopie) ergibt sich die Absorption elektromagnetischer Strahlung im UV- und sichtbaren Bereich aus der Anregung von Elektronen ausschließlich aus den äußeren Orbitalen – von nichtbindenden Elektronen, n-Bindungselektronen oder d-Elektronen des Zentralatoms. Im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich führt die Absorption elektromagnetischer Strahlung zu einem Elektronenübergang vom Grundzustand  $E_0$  zum angeregten Elektronenzustand  $E_1$  mit seinen verschiedenen Schwingungszuständen. Jedem Übergang ist ein bestimmter Energiebetrag und damit eine festgelegte Absorptionslinie zuzuordnen.

### 5.3 Mössbauerspektroskopie

Spektroskopische Untersuchungen, die auf Resonanzeffekten beruhen, werden schon lange in relativ niederfrequenten Spektralbereichen (optische, IR-Spektroskopie etc.) durchgeführt. Weit jenseits der Grenze des ultravioletten Lichts, im Frequenzbereich der niederfrequenten  $\gamma$ -Strahlung, schienen Resonanzexperimente lange Zeit nicht realisierbar zu sein. MÖSSBAUER konnte zeigen [5-03], wie unter bestimmten Bedingungen Resonanzeffekte bei Kern  $\gamma$ -Übergängen doch beobachtbar sein können.

Die von einem geeigneten Isotop ausgesendete  $\gamma$ -Strahlung (Quellenstrahlung) beim Übergang von einem angeregten in den Grundzustand kann von gleichartigen Kernen resonant absorbiert werden (Absorber) [5-04, 5-05]. Für mössbauerspektroskopische Untersuchungen dieser Art ist das Isotop  $^{57}\text{Fe}$  ein besonders geeigneter Absorber, dessen erster angeregter Zustand eine Lebensdauer von  $\tau = 1,41 \cdot 10^{-7}$  sec und eine Energiedifferenz zum Grundzustand von  $E_\gamma = 14,4$  keV besitzt. Der angeregte Zustand des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns in der Quelle wird am besten über den radioaktiven Zerfall von  $^{57}\text{Co}$ -Kernen erhalten, bei denen durch Elektroneneinfang aus der K-Schale des 136,4-keV-Niveaus des  $^{57}\text{Fe}$  zu fast 100 % erreicht wird.

Aus der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes folgt eine natürliche Linienbreite  $\Gamma_n$  der  $\gamma$ -Strahlung von  $\Gamma_n = 4,67 \cdot 10^{-9}$  eV, die um eine Zehnerpotenz kleiner ist als für optische Strahlungsübergänge. Das bedeutet, daß für Unterschiede in  $E_\gamma$  zwischen Kernen- und Absorberkernen in der Größenordnung von  $\Gamma_n$  eine Resonanzabsorption nicht mehr beobachtbar ist. Änderungen in  $E_\gamma$  sind jedoch infolge des Dopplereffekts durch thermische Bewegung sowie durch Rückstoßenergieübertragung zu erwarten.



**Abb. 5.1** Schematische Darstellung des Dopplereffekts bei der Mössbauerspektroskopie

Durch Bewegung der Quelle durch einen elektromagnetischen Antrieb, können Energieverschiebungen kontrolliert erzeugt werden:

$$E(v) = E(\gamma) \left( 1 - \frac{v}{c} \right) \quad (5.2)$$

Hierzu reichen Geschwindigkeiten von wenigen  $\text{mm s}^{-1}$  um „off-Resonanz“ zu erzeugen.

Wird das Absorberatom in einen Kristall eingebaut, so besteht eine starke Kopplung dieses Atoms an das Kristallgitter. Der mit der Aussendung des  $\gamma$ -Quants verbundene Rückstoßimpuls kann nur auf den gesamten Kristall übertragen werden. Die damit verbundene Rückstoßenergie, die vom Kristall als Translationsenergie aufgenommen wird, ist wegen der  $10^{23}$ -fach größeren Masse des Kristalls um diesen Faktor geringer als beim freien Atom und ist damit um viele Zehnerpotenzen kleiner als die Halbwertsbreite der  $\gamma$ -Strahlung. Erfolgt der Übergang nur auf diese Weise, so erhält man immer die sogenannte rückstoßfreie Absorptionsstrahlung.

Die energetische Lage, sowie die Aufhebung der Entartung der Kernniveaus ist abhängig von der umgebenden Atomhülle. Da insbesondere die s-Elektronendichte des Kerns nicht verschwindet, kommt es zu elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen und Momenten der Elektronen einerseits und des Kernes andererseits. Ist der Einfluß auf das Grundniveau und das angeregte Niveau unterschiedlich, so wird es Änderungen in der Übergangsenergie geben. Da die Verteilung der Elektronen eines Atoms wesentlich von den Bindungen zu den Nachbarn abhängt, kann der Mössbauereffekt unterstützend bei der Strukturanalyse genutzt werden.

Zu den elektrostatischen Wechselwirkungen gehören die Isomerieverschiebung  $\delta$  und die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$ . Bei der Isomerieverschiebung kommt es zu einer Verschiebung der Übergangsenergie; die Entartung der Niveaus wird dabei nicht aufgehoben. Die Größe der Isomerieverschiebung ist proportional zur relativen Änderung des mittleren Kernradius zwischen angeregtem Niveau (isomerer Zustand) und Grundniveau einerseits und zur Elektronendichte, die überwiegend von s-Elektronen am Kernort verursacht werden, andererseits. Ist die Dichte der s-Elektronen in der Quelle und im Absorber unterschiedlich, so bleibt eine Differenz zwischen beiden Übergangsenergien, die gemessen wird.

Beim Fe-Atom werden die inneren abgeschlossenen s-Schalen ( $1s^2$ ,  $2s^2$ ) durch chemische Bindung nicht beeinflusst. Dagegen spielt die Besetzung der 3d-Schale über den Abschirmungseffekt auf die ( $3s^2$ )-Schale eine große Rolle. Die Dichte der 3s-Elektronen am Kernort

---

sinkt, wenn die Abschirmung durch eine höhere Besetzung der 3d-Schale zunimmt. Die s-Elektronendichte am Kern wird also im wesentlichen durch Änderungen im 4s- und 3d-Band beeinflusst. Als allgemeines Ergebnis erhält man, daß eine Verringerung der Ladungsdichte am Kernort mit einer Zunahme der Isomerieverschiebung gegen positive Werte verknüpft ist, während eine größere Ladungsdichte eine Veränderung von  $\delta$  zu negativen Werten hin bedeutet. Der letzte Fall impliziert einen höheren Kovalenzgrad, denn je größer die Besetzung der 4s-Orbitale durch Kovalenz wird, desto größer wird auch die Ladungsdichte am Kernort. Dadurch können Abhängigkeiten von der Wertigkeit erkannt werden, da  $\delta(\text{Fe}^{3+}) < \delta(\text{Fe}^{2+})$  in der vergleichbaren Koordinationssphäre des ionischen Festkörpers ist.

Einen dazu konträren Einfluß haben die 3d-Orbitale. Je stärker diese besetzt sind desto mehr erhöht sich der mit ihnen verbundene Abschirmungseffekt – die Coulombwechselwirkung der 4s-Elektronen mit dem Kern wird damit geschwächt (das 4s-Orbital wird damit diffuser) und die Ladungsdichte am Kernort geringer; die Isomerieverschiebung verändert sich dann zu positiven Werten hin.

Die Quadrupolaufspaltung ist eine Folge von nicht kugelsymmetrischer Ladungsverteilung sowohl im Kern als auch in der Hülle. Für eine Kernspinquantenzahl  $I > \frac{1}{2}$  besitzt der Kern ein Quadrupolmoment, das mit dem elektrischen Feldgradienten derart zusammenwirkt, das die Entartung des 1. angeregten Niveaus im  $^{57}\text{Fe}$ -Kern teilweise aufgehoben wird. Es entstehen zwei Subniveaus, die um den Betrag der Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  voneinander getrennt sind. Dadurch sind zwei Übergänge in den Grundzustand möglich, wodurch ein entsprechendes Dublett im Spektrum zu erkennen sein wird.

## 5.4 Magnetische Messungen

Zunächst soll der einfachste Fall betrachtet werden, nämlich die Temperatur und Magnetfeldabhängigkeit freier (also nicht gebundener und nicht miteinander gekoppelter) Ionen bzw. Atome [5-06]. Für deren magnetisches Moment gilt:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g \mu_B \vec{J} \quad (5.2)$$

wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton  $e\hbar/2mc$  und  $g$  der Landé-Faktor ist, mit  $g = 2$  für elektronische Systeme.  $\hbar \vec{J}$  ist der Gesamtdrehimpuls  $\hbar (\vec{L} + \vec{S})$  mit  $\hbar \vec{L} =$  Bahndrehimpuls und  $\hbar \vec{S} =$  Spindrehimpuls.

In einem Magnetfeld wird die Entartung der Energieniveaus aufgehoben, wobei gilt ( $\vec{B} = B \parallel$  Orientierungsachse  $\parallel z$ ):

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_J g \mu_B B \quad (5.3)$$

für die Energie des Niveaus (Zeeman-Effekt).  $m_J$  ist die magnetische Quantenzahl, wobei für ein einfaches Zwei-Niveau-System (Spin ohne Bahndrehimpuls)  $m_J = \pm 1/2$  und  $U = \pm \mu_B B$  gilt.

Für  $\mu_B B < k T$  gilt die Hochtemperaturnäherung. Die Suszeptibilität beträgt dann:

$$\chi = M / B = N \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B T = C / T \quad (5.4)$$

Dies ist das bekannte Curiesche Gesetz mit  $C =$  Curie-Konstante  $= N p^2 \mu_B^2 / 3 k_B$  und  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{J(J+1)} g_J \mu_B = p \mu_B$  (effektives magnetisches Moment), wobei gilt:  $p =$  paramagnetische Magnetonenanzahl oder Anzahl Bohrscher Magnetone. Trägt man die reziproke Suszeptibilität gegen  $T$  auf, so läßt sich aus der Steigung der resultierenden Geraden die Curie-Konstante und damit das effektive magnetische Moment bestimmen.

Strenggenommen gilt die o. a. Formel nur für die Seltenerd-Ionen. Bei diesen ist die für den Paramagnetismus verantwortliche 4f-Schale durch 5s- und 5p-Orbitale stark von den Effekten des kristallelektrischen Feldes abgeschirmt; die Spin-Bahn-Kopplung wird dadurch nicht aufgehoben,  $J$  bleibt eine „gute“ Quantenzahl.

Bei den hier betrachteten 3d-Ionen ist dies anders: Die 3d-Schale hat teilweise Überlappung mit den Orbitalen der Nachbarionen, die Wirkung des Kristallfeldes führt dann zur Aufhebung der Kopplung zwischen  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  (es existieren keine bestimmten  $J$ -Werte mehr!). Zusätzlich kann die hier maßgebliche Entartung der  $(2L+1)$ -Unterniveaus durch das Kristall-

feld zusätzlich aufgehoben sein. Dies kann man sich anschaulich mit der Ausrichtung der  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -Orbitale ( $L = 1$ ) im axialsymmetrischen Feld zweier positiver Ionen in Richtung der  $z$ -Achse klarmachen: In diesem Fall hat das  $p_z$ -Orbital geringere Energie als  $p_x$  und  $p_y$ , weil die  $p_z$ -Ladungsverteilung in Richtung der Ionenladungen weist; die normalerweise bestehende Entartung der  $p$ -Orbitale ist also unvollständig aufgehoben;  $p_x$  und  $p_y$  bleiben entartet. Bei Kristallfeldern mit noch geringerer Symmetrie wird auch diese Festentartung noch aufgehoben. Die Aufspaltung verkleinert den Bahnmomentanteil des magnetischen Moments.

Nach der Quantenmechanik gilt für die Komponente  $L_z$  und für  $L^2$  Drehimpulserhaltung, d. h. sie sind konstant. Dies gilt allerdings nur für ein zentrosymmetrisches Feld; im nicht-symmetrischen Feld bleibt die Ebene der Bewegung nicht fest, die Drehimpulskomponenten variieren und können sich sogar ausmitteln. Es kann also eintreten, daß  $\langle L_z \rangle \sim \mu = 0$ . Man nennt diesen, für 3d-Ionen sehr oft realisierten, Fall „Auslöschung (Quenchen) des Bahndrehimpulses“.

Für die experimentell ermittelte Magnetonenzahl  $p$  verhält sich dann wie

$$p = g \sqrt{S(S+1)}, \text{ mit } g = 2 \quad (5.5)$$

Dies sollte natürlich für den reinen Spinmagnetismus gelten, also für Ionen wie  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Oftmals liegt der experimentelle Wert für  $p$  zwischen dem, den man für reinen Spinmagnetismus und dem, den man für vollständige Spin-Bahn-Kopplung erwartet. In diesen Fällen behandelt man die Spin-Bahn-Kopplung als Störung des Systems, wobei der Spin einen Teil des Bahndrehimpulses mit sich wegführt. Ist die Wechselwirkung so, daß  $\vec{L} \parallel \vec{S}$ , so wird das resultierende magnetische Moment größer als für den Spin allein und der  $g$ -Faktor größer als 2. Experimentell beobachtet man folgende Sachverhalte:

- $g > 2$ , wenn 3d-Schale mehr als halb voll;
- $g = 2$ , wenn 3d-Schale halb gefüllt;
- $g < 2$ , wenn 3d-Schale weniger als halb voll.

---

## 6 Allgemeine Versuchsdurchführung

### 6.1 Apparative Möglichkeiten und Geräte

Alle Transportexperimente dieser Arbeit wurden in abgeschlossenen **Ampullen** aus Quarzglas (Heraeus) mit einer Wandstärke von 1,5 bis 2,0 mm durchgeführt. Diese Wandstärken erwiesen sich als notwendig, da bei Transporttemperaturen von ca. 900 °C mit den zu transportierenden Bodenkörpern ein starker Quarzangriff zu erwarten ist. Die Experimente aus Kapitel 7 und 8 wurden in Ampullen mit einem Innendurchmesser von 25 mm und einer Länge von 150 mm durchgeführt, die Experimente aus Kapitel 9 und 10 in Ampullen mit einem Innendurchmesser von 16 mm und einer Länge von 200 mm. Der größere Durchmesser der Ampullen für die Versuche aus Kapitel 7 und 8 gewährleistet höhere Transportraten und liefert genügend Substanz für eine umfassende Analytik.

Die Transportampullen wurden ausschließlich mit dem Handgebläsebrenner bearbeitet und abgeschmolzen. Quarzglas enthält wechselnde Mengen gebundenes Wasser. Die Transportampullen wurden deshalb zusammen mit dem Ausgangsbodenkörper ca. 10 Minuten im Hochvakuum bei  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar mit dem Handgebläsebrenner ausgeheizt. Auch nach dem Ausheizen kann bei verschiedenen Quarzsorten die OH-Schwingungsbande im Infrarotspektrum beobachtet werden [6-01].

Die Transportexperimente wurden in **2-Zonen-Öfen** durchgeführt. Diese Öfen verfügen über zwei voneinander unabhängige Wicklungen aus Kanthaldraht. Die Temperatur wird mit Eurotherm-Regelgeräten oder CAL 3200 Autotune-Temperaturreglern gesteuert. Die Temperaturmessung wird mit Pt/Rh–Pt-Thermoelementen vorgenommen. Nach ROSENBERGER et al. [6-02] erweist es sich als vorteilhaft, die Ampullen nicht symmetrisch zum Ofenprofil einzulegen, da das Temperaturprofil des Ofens nicht immer mit dem der Ampulle übereinstimmt.

Vor Beginn der eigentlichen Transportexperimente wurde ein sogenannter Klartransport durchgeführt. Dadurch können beim Einfüllen auf der Abscheidungsseite verstreute Kristallkeime zum Ausgangsbodenkörper zurücktransportiert werden. Die Experimente wurden immer vor dem vollständigen Bodenkörpertransport abgebrochen. Die Transportrohre wurden in der Weise abgekühlt, daß die Gasphase auf der Ausgangsbodenkörperseite der Ampulle auskondensierte.

## 6.2 Darstellung der verwendeten Chemikalien

Mit Ausnahme des Zinkoxids und Kupfer(II)-oxids wurden die verwendeten 3d-Metall-oxide der Zusammensetzung MO zunächst synthetisiert. Die Darstellung der Oxide mit der Oxidationsstufe II des Titans und Vanadiums erfolgte in situ in den Transportampullen aus stöchiometrischen Mengen des entsprechenden höherwertigen Oxids mit dem dazugehörigen Metall nach folgenden Gleichungen:



Zur Darstellung der Mischkristalle mit Zinkoxid wurden diese, wie auch Chrom und Chrom(III)-oxid, in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen in den Transportampullen vorgegeben. Diese Ausgangsbodenkörper wurden in Gegenwart des Transportmittels bei mittlerer Transporttemperatur vor dem Klartransport zwei Tage getempert (zu den Versuchsbedingungen siehe Tabelle 6.2).

Die Darstellung der Monoxide von Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel erfolgte durch Zersetzung ihrer thermisch instabilen Salze bzw. ihrer höherwertigen Oxide. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Pulveraufnahmen. Der Vergleich mit den Literaturdaten ließ darauf schließen, daß die Reaktion vollständig verlief und die Metalle nicht in den höheren Wertigkeitsstufen vorlagen. Für die Darstellung diente ein Röhrenofen, in dem ein beidseitig geöffnetes Quarzglasrohr eingeschoben wurde. Die Edukte wurden in Korundschiffchen eingewogen und in der Mitte des Quarzglasrohres plaziert. Die Kontrolle des Reaktionsablaufes erfolgte über einen Blasenähler.

Darstellung von

- CoO Erhitzen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ca. 8 h in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre und anschließendes Abkühlen im  $\text{H}_2$ -Strom [6-03]
- FeO  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im  $\text{N}_2$ -Strom so erhitzen, daß die Temperatur in 4 h auf etwa  $520^\circ\text{C}$  steigt; dann 1 h Erhitzen bei  $900^\circ\text{C}$  [6-04]
- MnO Erhitzen von  $\text{MnCO}_3$  bei  $550^\circ\text{C}$  ca. 5 h in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre und anschließendes Abkühlen im  $\text{H}_2$ -Strom [6-05]
- NiO Erhitzen des basischen Nickelcarbonats ca. 4 h auf  $800^\circ\text{C}$  im  $\text{N}_2$ -Strom [6-06]

**Tab. 6.1** Gitterkonstanten der Zersetzungsprodukte

| Produkt | Gitterkonstanten a [pm] |               |
|---------|-------------------------|---------------|
|         | experimentell           | Literaturwert |
| CoO     | 426,74 (9)              | 425,40 [6-07] |
| FeO     | 430,17 (10)             | 427,70 [6-08] |
| MnO     | 444,35 (4)              | 444,50 [6-09] |
| NiO     | 417,68 (3)              | 420,50 [6-10] |

ZnO, TiO<sub>2</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden direkt vor der Verwendung zur Entfernung von Wasseranteilen bei 300 °C 24 h getempert. Das Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl wurde zur Trocknung mehrere Tage im Trockenschrank bei 90 °C aufbewahrt. HCl wurde in einer Kippschen Apparatur aus NH<sub>4</sub>Cl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konz.) entwickelt. Cl<sub>2</sub>-Gas wurde vor dem Einkondensieren in die Transportampullen durch eine Trocknungsapparatur aus Siccapent und konz. Schwefelsäure geleitet.

Bei allen Experimenten dieser Arbeit wurden ca. 2 g Ausgangsbodenkörper im definierten Mengenverhältnis eingesetzt. Nach dem Ausheizen wurde immer mit Argon belüftet. Die gasförmigen Transportmittel HCl und Cl<sub>2</sub> wurden über ein definiertes Volumenverhältnis in entsprechenden Mengen in die Transportampulle anschließend einkondensiert und im Vakuum abgeschmolzen. Der Transportmitteldruck betrug so bei allen Experimenten 0,6 bar, wodurch das Auskondensieren des korrespondierenden Metallhalogenids, insbesondere von ZnCl<sub>2,g</sub> und CuCl<sub>g</sub> bei den gewählten Versuchstemperaturen verhindert werden konnte. Außerdem sollte der Konvektionsanteil vor allem in den Ampullen mit 25 mm Durchmesser so gering wie möglich gehalten werden.

Bei Verwendung der bei Raumtemperatur festen Transportmittel konnte im Hochvakuum bei ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar abgeschmolzen werden. Um Vergleiche zu den Experimenten mit gasförmigem Transportmittel durchführen zu können und aus den beschriebenen Gründen wurde als Transportmitteldruck hier ebenfalls 0,6 bar bei Raumtemperatur gewählt. Die Versuchsdauer betrug nach zweitägigem Klartransport im Mittel 6 Tage.

### 6.3 Der chemische Transport der binären Oxide

Frühere Untersuchungen zum chemischen Transport der binären Oxide wurden vorwiegend unter präparativen Gesichtspunkten zur Darstellung gut kristallisierter Proben durchgeführt.

**Tab. 6.2** Transportexperimente der verwendeten binären Oxide

| Oxid                           | Transportmittel        |                    |                   |                   |                 |                                 |                   |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------------------------|-------------------|
|                                | HCl                    | NH <sub>4</sub> Cl | Cl <sub>2</sub>   | HgCl <sub>2</sub> | Br <sub>2</sub> | I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | TeCl <sub>4</sub> |
| „TiO“                          |                        | *                  |                   |                   |                 |                                 |                   |
| „VO“                           |                        | *                  |                   |                   |                 |                                 |                   |
| MnO                            | [6-11]                 | *                  | [6-11]            |                   |                 |                                 |                   |
| FeO                            | [6-11,<br>6-12]        | *                  | [6-11,<br>6-13]   |                   |                 |                                 |                   |
| CoO                            | [6-11]                 | *                  | [6-11]            |                   |                 |                                 |                   |
| NiO                            | [6-11, 6-<br>14, 6-15] | *                  | [6-11]            |                   | [6-15]          |                                 |                   |
| CuO                            | [6-17 bis<br>6-19]     | [6-18,<br>6-16]    | [6-18<br>6-19]    | [6-18,<br>6-19]   |                 |                                 |                   |
| ZnO                            | [6-11,<br>6-16] *      | [6-16] *           | [6-11,<br>6-16] * |                   | [6-16]          |                                 |                   |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | [6-21] *               |                    | [6-20] *          |                   | *               | [6-22]                          | [6-23]            |
| TiO <sub>2</sub>               | [3-26] *               |                    | [6-24] *          |                   |                 | [6-22]                          | [6-24]            |

\* eigene Arbeit (Tabelle 6.3)

Die Verwendung der unterschiedlichen Transportmittel bezüglich ihrer oxidierenden bis reduzierenden Eigenschaften ist im Hinblick auf die stöchiometrischen Abweichungen der entsprechenden Oxide sinnvoll (siehe Kapitel 2). So ist für den chemischen Transport von „TiO“, „VO“, MnO, FeO, CoO und NiO unter diesem Aspekt das reduzierende Transport-

mittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu wählen und für  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  das Transportmittel  $\text{Cl}_2$ . Desweiteren sind auch die in Tabelle 6.2 wiedergegebenen Transportmittel auf ihre Eignung für die entsprechenden Oxide überprüft worden. Die Berechnungen der Transportraten erfolgten mit Hilfe der  $K_p$ -Methode.

**Tab. 6.3** Durchgeführte Transportexperimente der binären Oxide

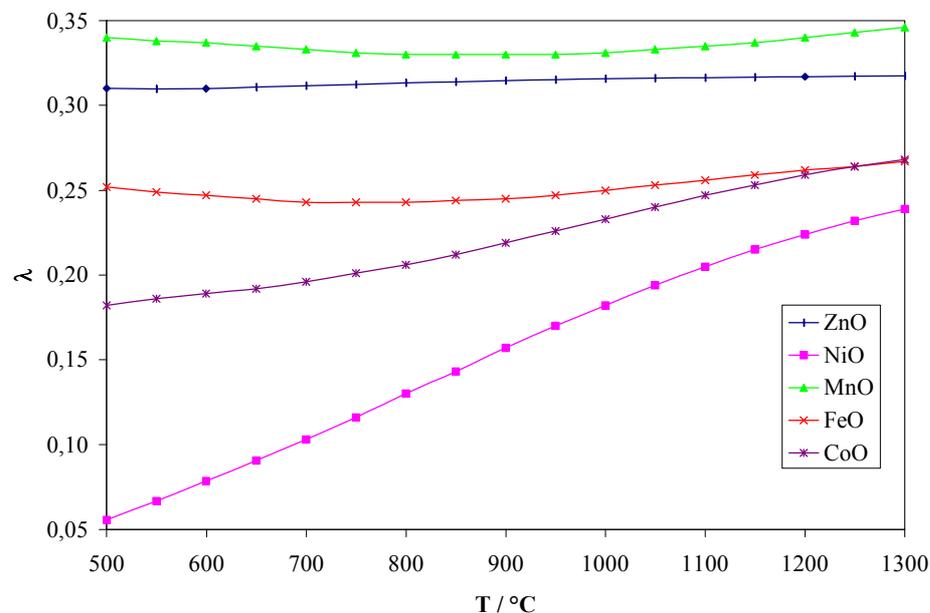
| Nr. | Oxid                    | Transportmittel        | Transporttemp. [°C] | Transportrate [ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$ ] |                      |
|-----|-------------------------|------------------------|---------------------|---|----------------------|
|     |                         |                        |                     | exp.  | ber.                 |
| 1   | „TiO“                   | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 0   | A                    |
| 2   |                         |                        | 1000 → 850          | 0   | A                    |
| 3   | „VO“                    | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 0,16  | A                    |
| 4   | MnO                     | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 0   | 0,02                 |
| 5   |                         | HCl                    | 900 → 750           | 0,11  | 0,02                 |
| 6   | FeO                     | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 0,09  | 0,02                 |
| 7   | CoO                     | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 0   | 0,16                 |
| 8   |                         | HCl                    | 900 → 750           | 0   | 0,15                 |
| 9   |                         | HCl                    | 800 → 650           | 0,17  | 0,11                 |
| 10  | NiO                     | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 0,69  | 0,36                 |
| 11  |                         | HCl                    | 800 → 650           | 0,68  | 0,52                 |
| 12  | CuO                     | $\text{Cl}_2$          | 900 → 800           | 2,36  | 0,55                 |
| 13  | ZnO                     | HCl                    | 900 → 750           | 2,56  | 0,03                 |
| 14  |                         | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 900 → 750           | 5,34  | 0,03                 |
| 15  |                         | $\text{Cl}_2$          | 900 → 800           | 4,87  | 0,15                 |
| 16  | $\text{Ga}_2\text{O}_3$ | HCl                    | 1000 → 900          | 0,08  | B                    |
| 17  |                         | $\text{Cl}_2$          | 1000 → 900          | 0,28  | 0,01                 |
| 18  |                         | $\text{Br}_2$          | 950 → 850           | 0,94  | B                    |
| 19  | $\text{TiO}_2$          | HCl                    | 1050 → 900          | 0,01  | B                    |
| 20  |                         | $\text{Cl}_2$          | 1050 → 900          | 0,01  | $2,14 \cdot 10^{-7}$ |

A aufgrund fehlender thermodynamischen Daten nicht berechnet

B in Kapitel 9 und 10 als Mischphasen berechnet

Experimente mit ähnlich reagierenden Transportmitteln (wie z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{HCl}$ , Tabelle 6.3 oder  $\text{Cl}_2$  ( $\text{HgCl}_2$ ), Tabelle 9.3) müssen nicht in unmittelbar vergleichbarer Weise ablaufen. Auch unter den übereinstimmenden Bedingungen (Temperatur, Molzahlen, Ampullenvolumen) sind aufgrund der unterschiedlichen chemischen Potentiale der Transportmittel keine identischen Gleichgewichtszustände zu erwarten. Folglich können bei Verwendung eines anderen Transportmittels andere Gleichgewichtsbodenkörper entstehen.

In Versuch 4 ist der Quarzangriff mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  so stark, daß kein kristallines  $\text{MnO}$  erhalten wird, während dieses mit  $\text{HCl}$  möglich ist. In Versuch 7 kann durch die reduzierende Wirkung des  $\text{NH}_3$  nur metallisches Cobalt erhalten werden, in Versuch 9 wird die Transporttemperatur aufgrund heftiger Quarzreaktion, wie sie in Versuch 8 eintrat, um  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gesenkt. Auch in Versuch 10 wird in Spuren metallisches Nickel abgeschieden, während diese Reduktion von  $\text{NiO}$  in Versuch 11 nicht zu beobachten ist. Die gesenkten Temperaturen bei diesem Ansatz sollen klären, ob sich  $\text{NiO}$  in Gegenwart von  $\text{CoO}$  überhaupt transportieren läßt. Dazu dient auch die geänderte Temperaturdifferenz in Versuch 15, die einen Vergleich zu Versuch 12 liefern soll.

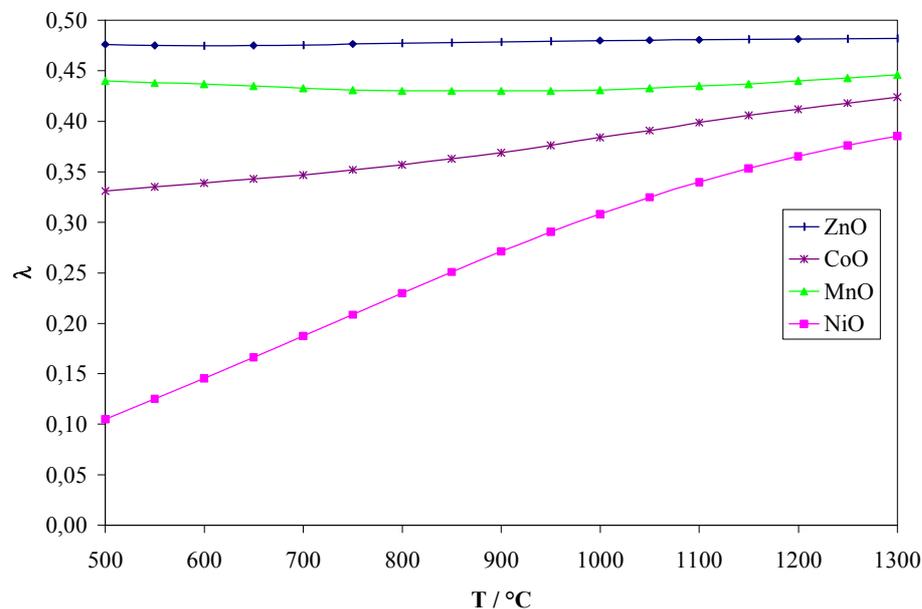


**Abb. 6.1** Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Funktion der Temperatur

Die thermodynamische Behandlung des Transportgeschehens der binären Oxide erfolgt auf der Basis des Massenwirkungsgesetzes (siehe Abschnitt 3.4). Für die Versuche 1-11 kommen als Transportgleichungen (am Beispiel MnO) im wesentlichen (6.4) und (6.5) in Betracht.



Abbildung 6.1 gibt das berechnete Transportverhalten der 3d-Monoxide mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wieder. Die dazugehörigen thermodynamischen Daten sind in den entsprechenden Tabellen im Anhang A zusammengestellt. Die durchgeführten Berechnungen bestätigen die Wahl der experimentell gewählten Transporttemperatur. So befindet sich das Löslichkeitsminimum des FeO genau bei  $750^\circ\text{C}$  für einen endothermen Transport von  $900^\circ\text{C}$ , was den gemeinsamen Transport mit ZnO vereinfacht. Ein ähnliches Löslichkeitsverhalten zeigt auch MnO, wobei hier wie auch für NiO, CoO und ZnO aus den erwähnten Gründen das Transportverhalten zusätzlich mit HCl untersucht wurde.



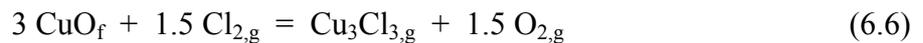
**Abb. 6.2** Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel HCl als Funktion der Temperatur

Die Löslichkeitskurve für MnO weist in Abbildung 6.2 (wie auch in Abbildung 6.1) bei  $900^\circ\text{C}$  ein Löslichkeitsminimum auf, wodurch ein möglicher gemeinsamer endothermer Transport mit ZnO nur höchstens bis zu dieser Temperatur  $T_1$  denkbar ist. Der Ersatz des

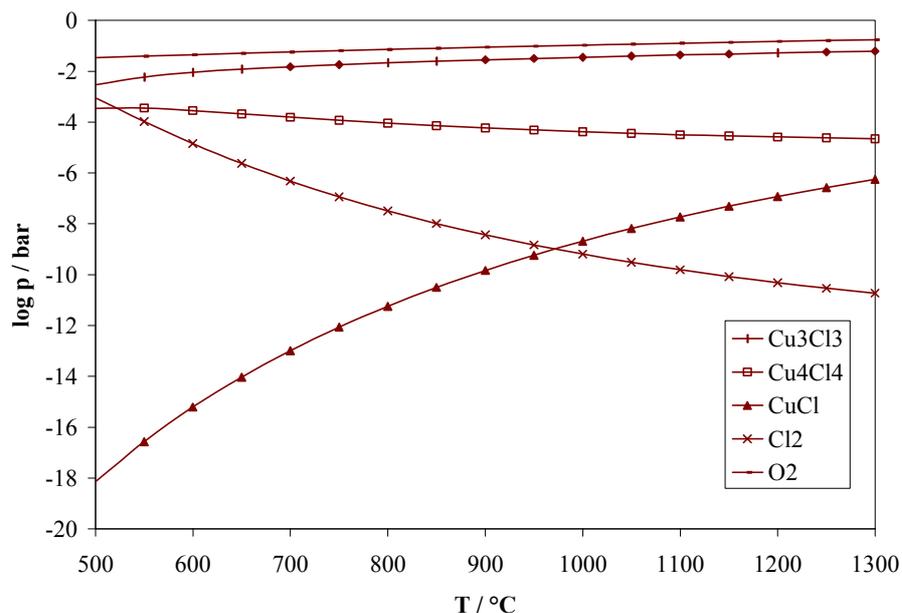
Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch  $\text{HCl}$  in der Rechnung erzeugt eine Verdopplung des effektiven Transportmitteldrucks von  $\text{HCl}$  und den Verlust des mutmaßlichen Inertgasdruckes  $\text{NH}_3$ . Dadurch werden die Gesamtlöslichkeiten der Oxide größer. Diese Löslichkeitserhöhung ist aber für die jeweiligen Oxide nicht gleich groß, wodurch mit dem Transportmittel  $\text{HCl}$  nun  $\text{ZnO}$  die maximale Gasphasenlöslichkeit aufweist.

Aus den Löslichkeitsdifferenzen im entsprechenden Temperaturgradienten (Tabelle 6.3) konnten für die jeweiligen Oxide nach Kapitel 3.4 die Transportraten berechnet werden. So zeigt der Transportratenvergleich mit den experimentellen und berechneten Werten der meisten Oxide gute Übereinstimmung, von  $\text{ZnO}$  jedoch eine Abweichung um den Faktor 100. Dieser Fehler kann nur mit dem möglichen Auftreten weiterer zinkhaltiger Gasspezies erklärt werden, die zusätzlich einen endothermen Transport begünstigen.

Für den chemischen Transport von  $\text{CuO}$  mit Halogenen  $\text{X}_2$  oder Halogeniden  $\text{HX}$  ist  $\text{Cu}_3\text{X}_3$  das transportbestimmende gasförmige Teilchen [3-27, 6-25, 6-26].



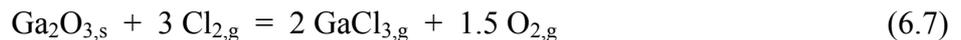
Daneben muß auch die Bildung des tetrameren und monomeren Kupferchlorids in Betracht gezogen werden. Bei Anwendung des reduzierend wirkenden Transportmittels  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist mit der Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  in der heißeren Zone zu rechnen [6-17].



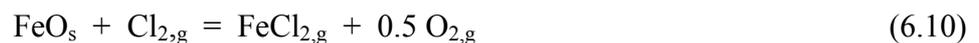
**Abb. 6.3** Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrucke im System  $\text{CuO}$  mit  $\text{Cl}_2$

Abbildung 6.3 verdeutlicht, daß das trimere Kupferchlorid die transportwirksamere Gaspezies im Vergleich zu  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  ist, welches stärker als  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  mit steigender Temperatur in das Monomere zerfällt.

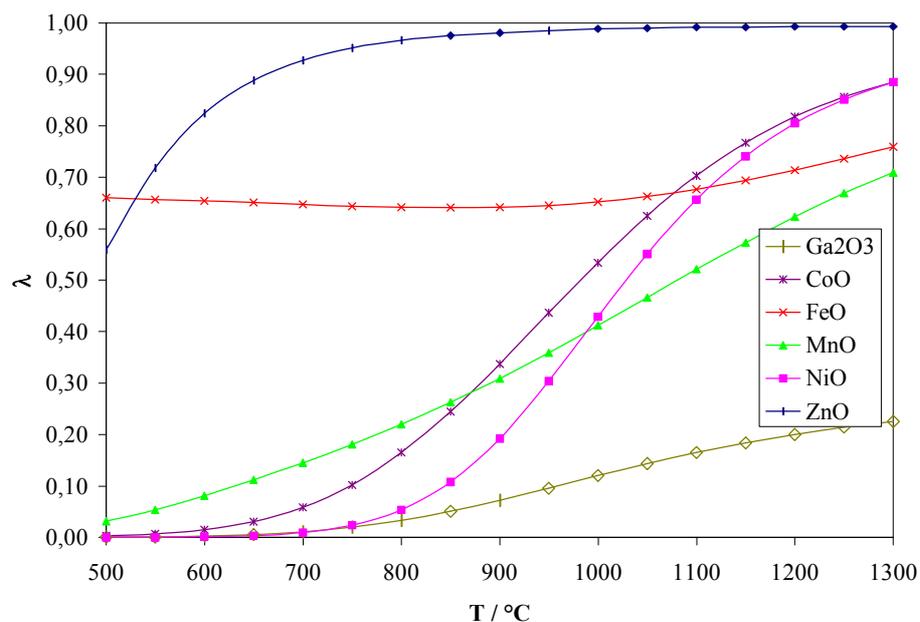
Für den chemischen Transport von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sind in Gegenwart von  $\text{Cl}_2$  drei thermodynamische Gleichgewichte von Bedeutung.



Für einen theoretischen Vergleich dienen die Berechnungen der 3d-Monoxide mit  $\text{Cl}_2$ , wobei aufgrund der oxidierenden Wirkung auch mit den Metallchloriden der Oxidationsstufe III gerechnet werden muß (für FeO formuliert).



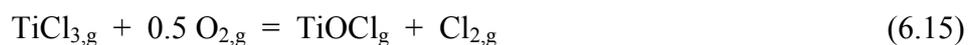
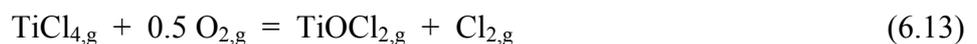
Daneben müssen auch die dimeren Metallchloride der Oxidationsstufen II und III in Betracht gezogen werden. Die thermodynamischen Daten der Gasspezies über dem QBK  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und der 3d-Monoxide mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  befinden sich in entsprechenden Tabellen im Anhang A.



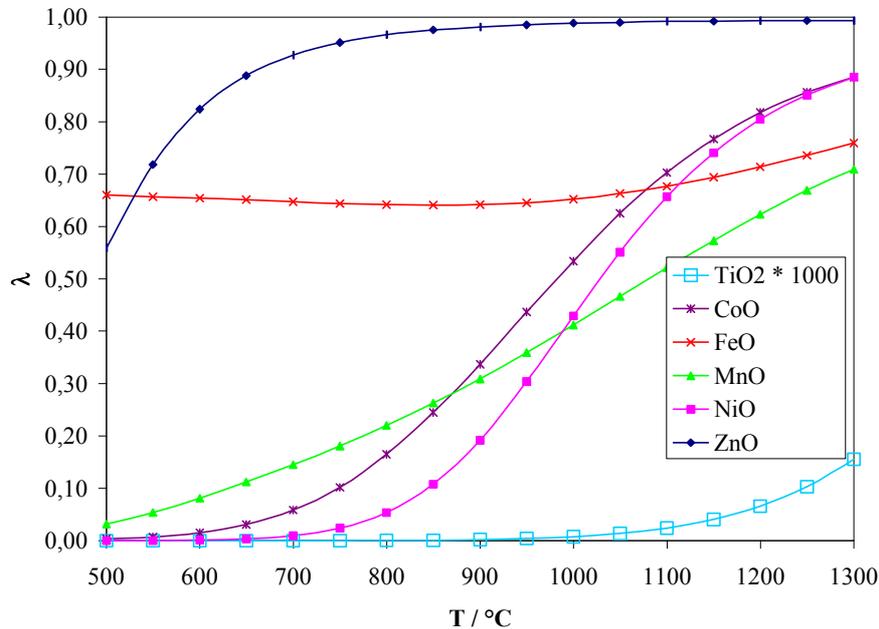
**Abb. 6.4** Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  als Funktion der Temperatur im Vergleich zu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

In Abbildung 6.4 fällt die geringe Löslichkeitsdifferenz im experimentell gewählten Temperaturbereich von 1000 °C nach 900 °C von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu einigen berechneten 3d-Metalloxiden der Oxidationsstufe II auf. Für die zweiwertigen Metalle des Eisens und Zinks läßt sich eine geringe Konzentration im Senkenbodenkörper voraussagen, mit Löslichkeitskurven ähnlicher Steigungen in diesem Temperaturbereich. Da aber keine Voraussage über die Produktzusammensetzung im Senkenbodenkörper mit Hilfe der  $K_p$ -Methode getroffen werden kann, erfolgt über die jeweiligen Löslichkeitsdifferenzen nur ein Hinweis zur Anreicherung auf der Senkenbodenkörperseite dieser binären Oxide Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO bzw. FeO nebeneinander. Die Berechnungen deuten darauf hin, daß sich CoO, NiO und MnO im Temperaturgradienten 1000 → 900 °C von der Quellenbodenkörperseite stärker abreichern als Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In einer komplexen Gasphase, wie sie sich beim chemischen Transport unterschiedlicher Oxide einstellt, kann es jedoch zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage kommen, so daß doch das gewünschte Konzentrationsverhältnis im Produkt erhalten wird.

Noch auffälliger ist der Vergleich der Gasphasenlöslichkeiten von TiO<sub>2</sub> mit den Oxiden der zweiwertigen 3d-Metalle. Für den chemischen Transport von TiO<sub>2</sub> mit Cl<sub>2</sub> sind fünf titanhaltige Gasspezies zu diskutieren.



Die thermodynamischen Daten dieser Gasspezies befinden sich ebenfalls in entsprechenden Tabellen im Anhang A.



**Abb. 6.5** Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  als Funktion der Temperatur im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$

Sowohl die Löslichkeitsdifferenzen im Temperaturgradienten von  $1050 \rightarrow 900 \text{ °C}$  (Abbildung 6.5) als auch ein Transportratenvergleich (Tabelle 6.3) von ZnO mit  $\text{TiO}_2$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ ) deuten darauf hin, daß eine weit geringere Anreicherung von  $\text{TiO}_2$  im Senkenbodenkörper zu erwarten ist als von den Oxiden der zweiwertigen 3d-Metalle. Für den chemischen Transport von ZnO mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  ist in Tabelle 6.3 die Transportrate für eine geringere Temperatur erfaßt, weil sie einen Vergleich für den Transport von CuO mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$  liefern soll. Aus Abbildung 6.5 geht jedoch hervor, daß eine um  $100 \text{ °C}$  höhere Transporttemperatur lediglich eine geringfügig kleinere Transportrate von ZnO hervorruft. In Kapitel 10 wird beschrieben, welche Aspekte überdacht werden müssen, um mit den Oxiden der zweiwertigen 3d-Metalle dotiertes kristallines Titandioxid zu erhalten.

---

## 7 Das lückenlos mischbare System CoO / NiO [7-01]

Das System der beiden isotypen Verbindungen CoO und NiO weist nach früheren Untersuchungen vollständige Mischbarkeit im festen Zustand auf [7-02]. Diese Tatsache soll gezielt mit Hilfe des chemischen Transports untermauert werden, wobei hier zwei Fragen von besonderem Interesse sind:

1. Ist es möglich, die Zusammensetzung der transportierten Phasen gezielt durch Variation der experimentellen Bedingungen zu beeinflussen?
2. Gelingt es, bezüglich ihrer Zusammensetzung homogene Mischphasen abzuscheiden?

In vorangegangenen Beispielen (Tabelle 6.3) wurden einige Möglichkeiten für den chemischen Transport von CoO und NiO genannt. Aufgrund der Eigenschaften des ausgewählten Systems sollte es möglich sein, diese Oxide gemeinsam unter Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe abzuscheiden.

### 7.1 Experimentelle Auswertung

Die experimentellen Grundbedingungen, wie z. B. Transportmitteldruck, Volumen der Ampulle oder Menge des Ausgangsbodenkörpers, sind in Kapitel 6.2 beschrieben. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse für den chemischen Transport von CoO (Tabelle 6.3) wurden für den gemeinsamen Transport von CoO und NiO die Transporttemperatur von 800 nach 650 °C gewählt.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, daß die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers ganz erheblich die des Quellenbodenkörpers beeinflusst. Es kommt während des chemischen Transportes zu einer Abreicherung des Nickels. Dieses ist sowohl anhand der EDX-Aufnahmen des Senkenbodenkörpers (Fehler  $\pm 3$  abs. %) als auch der Pulveraufnahmen des Senken- und Quellenbodenkörpers ersichtlich. Die Gitterkonstanten des Quellenbodenkörpers wurden stets nach dem Klartransport und in einem weiteren Versuch am Ende des Experimentes bestimmt. Da diese Werte weitgehend konstant blieben, sind sie in Tabelle 7.1 nicht mehr gesondert aufgeführt. EDX-Analysen an ausgewählten, angeschliffenen Kristallen zeigten innerhalb der Fehlerbreite stets homogene Verteilungen von Cobalt und Nickel.

**Tab. 7.1** Experimentelle Befunde beim chemischen Transport von CoO / NiO

| Nr. | Mol% NiO im<br>Gesamtbodenkörper |       | Transportrate<br>(Mischkristalle)<br>[mg · h <sup>-1</sup> ] | Gitterkonstante [pm] |             |
|-----|----------------------------------|-------|--|----------------------|-------------|
|     | Quelle                           | Senke |  | Quelle               | Senke       |
| 1   | 0                                | 0     | 0,17   | 426,74 (9)           | 426,78 (5)  |
| 2   | 10                               | 0,1   | 0,19   | 424,38 (8)           | 426,58 (9)  |
| 3   | 20                               | 2     | 0,02   | 423,29 (10)          | 425,56 (11) |
| 4   | 30                               | 6     | 0,10   | 422,39 (7)           | 425,22(8)   |
| 5   | 40                               | 8     | 0,32   | 422,28 (9)           | 424,54(3)   |
| 6   | 50                               | 15    | 0,30   | 422,19 (5)           | 423,89 (10) |
| 7   | 60                               | 20    | 0,61   | 421,58 (8)           | 423,24 (7)  |
| 8   | 70                               | 29    | 0,22   | 420,08 (9)           | 422,40 (12) |
| 9   | 80                               | 49    | 0,26   | 419,03 (8)           | 422,17 (8)  |
| 10  | 90                               | 73    | 0,29   | 418,27 (10)          | 419,55 (4)  |
| 11  | 100                              | 100   | 0,68   | 417,68 (3)           | 417,69 (2)  |

## 7.2 Diskussion

Basierend auf der Arbeit von SCHMALZRIED [7-03] wurde von KRABBES et al. [7-04] ein thermodynamisches Modell entwickelt, das zur Berechnung von quasibinären festen Lösungen geeignet ist. Im Modell der regulären Lösung ist die Mischungsenthalpie durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Delta H_M^0 = \Omega \cdot x \cdot (1 - x), \quad (7.1)$$

$x$  Stoffmengenanteil

$\Omega$  Wechselwirkungsparameter

Die Mischungsentropie wird berechnet nach:

$$\Delta S_M^0 = -[x \cdot R \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot R \cdot \ln(1 - x)]. \quad (7.2)$$

Die freie Mischungsenthalpie ist als Funktion von  $T$  und  $x$  berechenbar.

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T \cdot \Delta S_M^0 \quad (7.3)$$

Daraus können nach der Tangentenmethode [7-05] die thermodynamischen Aktivitäten von CoO und NiO, ( $a_{\text{CoO}}$ ,  $a_{\text{NiO}}$ ) berechnet werden. Zur Berechnung der Aktivität  $a$  von z. B. CoO muß dessen partielle Gibbs-Energie in der Mischung bekannt sein, wobei der Zusammenhang durch Gleichung 7.4 gegeben ist.

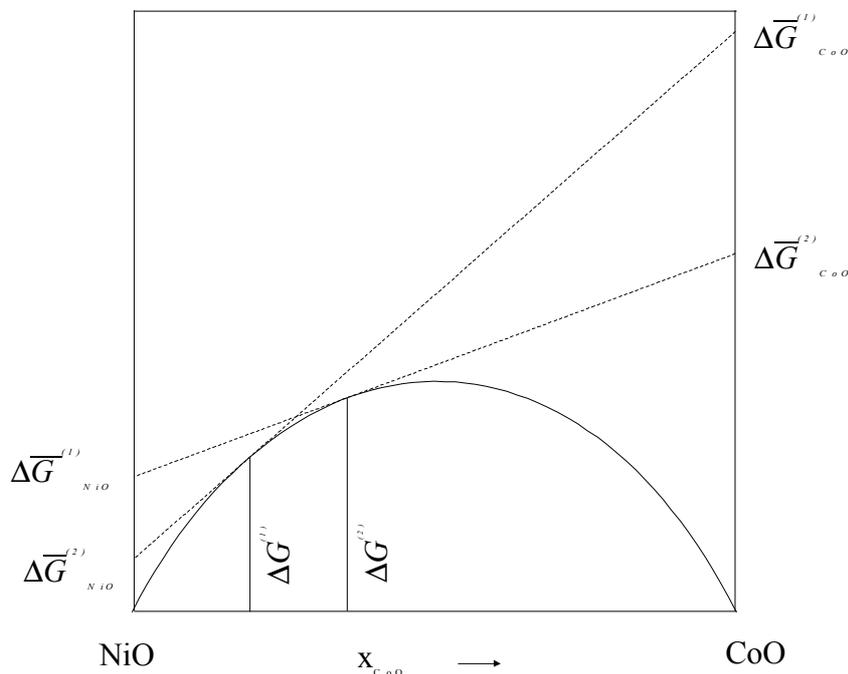
$$\Delta \bar{G}_{\text{CoO}}^E = \Delta \bar{G}_{\text{CoO}}^x - RT \cdot \ln x_{\text{CoO}} = -RT \cdot \ln a_{\text{CoO}} \quad (7.4)$$

$\Delta \bar{G}_{\text{CoO}}^E$  Exzess-Gibbsenergie von CoO im Mischkristall

$\Delta \bar{G}_{\text{CoO}}^x$  Partielle Gibbsenergie von CoO im Mischkristall

$x_{\text{CoO}}$  Stoffmengenanteil von CoO

Zur Berechnung der Aktivität  $a_{\text{CoO}}$  aus der Exzess-Gibbsenergie trägt man die integralen Gibbsenergien von CoO und NiO gegen den Stoffmengenanteil auf und legt Tangenten an die Kurve.

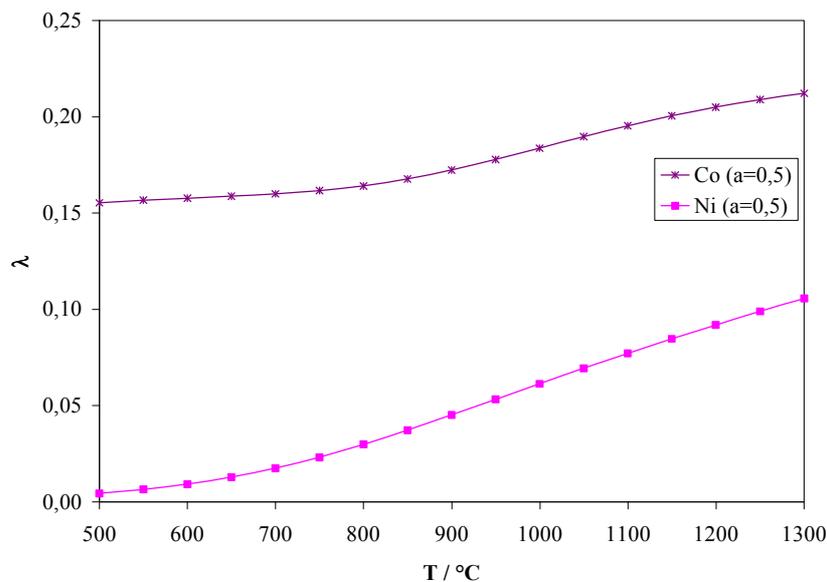


**Abb. 7.1** Zusammenhang zwischen integraler und partieller Exzess-Gibbsenergie im System CoO / NiO mit lückenloser Mischkristallbildung

Die Schnittpunkte mit den y-Achsen bei  $x_{\text{CoO}} = 0$  bzw. 1 kennzeichnen die partiellen Größen von CoO und NiO im Mischkristall der entsprechenden Zusammensetzung. Die Exzessenthalpie erhält man durch Subtraktion dieser Werte von denen der binären Oxide.

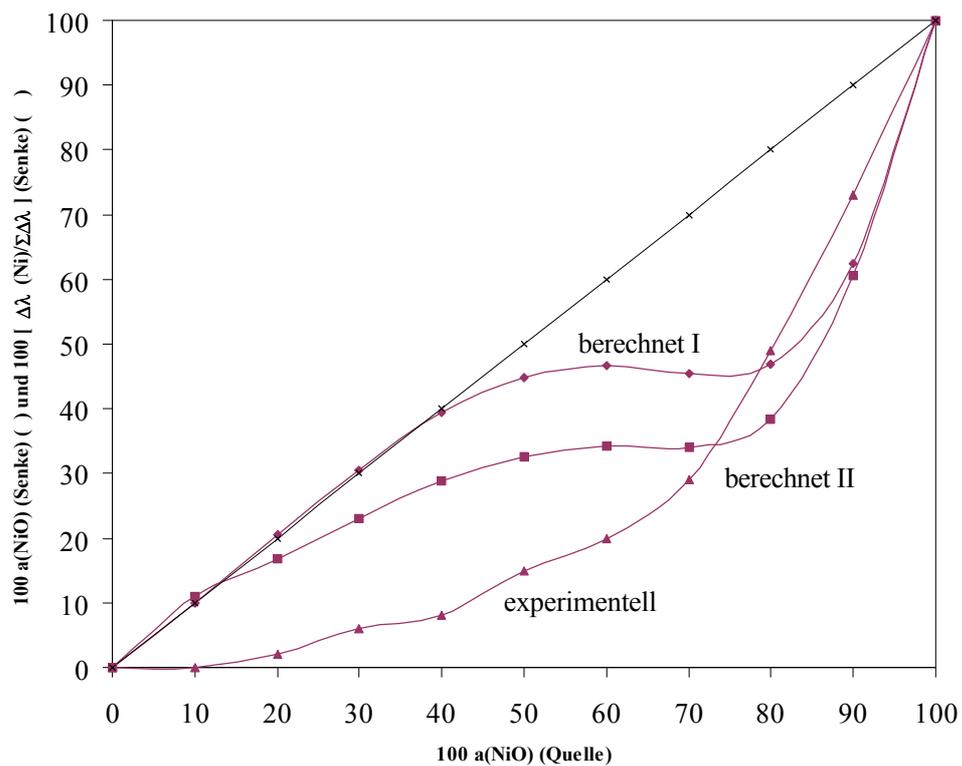
Im Falle einer festen Lösung zweier isotyper, chemisch sehr ähnlicher Verbindungen wie CoO und NiO kann man für den Wechselwirkungsparameter  $\Omega = 0$  annehmen (ideale Lösung). Für diesen Spezialfall sind die Aktivitäten beider Komponenten zahlenmäßig gleich deren Stoffmengenanteilen. Unter Berücksichtigung der so berechneten Aktivitäten und unter Einbeziehung der in Tabelle 7.2 aufgeführten Verbindungen und ihrer thermodynamischen Daten wird die Temperaturabhängigkeit der Gasphasenlöslichkeit von Ni und Co mit Hilfe der  $K_p$ -Methode berechnet.

Die folgende Abbildung zeigt die graphische Darstellung der Ergebnisse einer dieser Rechnungen. Es ist demnach für beide Oxide ein Transport von  $T_2$  nach  $T_1$  zu erwarten. Die Kurven weisen vergleichbare Steigungen auf, es ist folglich auch mit ähnlichen Transportraten zu rechnen. Eine gute Näherung für den zu erwartenden Stoffmengenanteil des NiO im Senkenbodenkörper ist der Quotient  $\Delta\lambda(\text{Ni}) / \Sigma\Delta\lambda$  ( $\Sigma\Delta\lambda = \Delta\lambda(\text{Ni}) + \Delta\lambda(\text{Co})$ ). Dieser ergibt sich für die Transporttemperaturen aus der beschriebenen Rechnung.



**Abb. 7.2** Gasphasenlöslichkeiten von Co und Ni als Temperaturfunktion ( $a_{\text{CoO}} = 0,5$  und  $a_{\text{NiO}} = 0,5$ )

Trägt man den NiO-Anteil im Quellenbodenkörper (Tabelle 7.1) gegen den NiO-Anteil im Senkenbodenkörper bzw. gegen den Quotienten  $\Delta\lambda(\text{Ni}) / \Sigma\Delta\lambda$  auf, sollten sich ähnliche Kurvenverläufe ergeben, wenn das verwendete Modell richtig ist.



**Abb. 7.3** Experimentelle Befunde und Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen  
(I:  $p^0(\text{HCl})_{298} = 0,6 \text{ bar}$ ; II:  $p^0(\text{HCl})_{298} = 0,3 \text{ bar}$ )

Abbildung 7.3 zeigt diesen Zusammenhang zwischen Bodenkörperzusammensetzung in Quelle und Senke graphisch. Es ist ersichtlich, daß die Rechnungen eine Abreicherung von NiO erwarten lassen, was experimentell auch gefunden wird. Bei geringer NiO-Aktivität im Quellenbodenkörper weisen die Experimente jedoch eine deutlich stärkere Abreicherung aus als es die Rechnung erwarten läßt. Dennoch ist die Übereinstimmung von Experimenten und Modellrechnung befriedigend.

---

## 8 Mischphasen von ZnO mit den 3d-Metalloxiden des Typs MO

Die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers hat einen direkten Einfluß auf das Transportgeschehen und kann gezielt die Zusammensetzung des gewünschten Produktes steuern. Die Aktivitäten der binären Oxide in deren ternären Verbindungen oder Mischoxiden beeinflussen über das Massenwirkungsgesetz die Gasphasenlöslichkeit des zu transportierenden Stoffes. Die Aktivitäten von zwei nicht isotypen Oxiden in einer Mischphase können sehr voneinander abweichen. Es ist möglich, Bodenkörper definierter Zusammensetzung durch Tempern der Edukte zu erhalten. Diese entsprechenden Mengen der jeweiligen binären Oxide können mit einer Phase oder Mischungslücke übereinstimmen. Bei Verwendung von heterogenen Bodenkörpern, deren Zusammensetzung einer Mischungslücke (Zweiphasengebiet) entspricht, stellen die Aktivitäten der binären Oxide eine Funktion der Zusammensetzung dar, und sie können während des gesamten Transportexperiments als konstant angenommen werden.

Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente ist, mit Hilfe des chemischen Transports sowohl die Oxide der zweiwertigen 3d-Metalle mit Kochsalzstruktur aus der oktaedrischen Sauerstoffkoordination in die tetraedrische Umgebung des Wurtzitgitters zu überführen, als auch  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in das oktaedrische Koordinationsgitter der 3d- $\text{M}^{2+}$ -Oxide. Darüber hinaus soll die Frage geklärt werden, welche wechselseitige Löslichkeit Zinkoxid und Kupfer(II)-oxid haben, d. h. wieviel Zinkoxid sich z. B. in eine quadratisch-planare Sauerstoffumgebung überführen läßt. Zu diesem Zweck werden Bodenkörperzusammensetzung, Transporttemperatur und gegebenenfalls das Transportmittel variiert. Ampullenvolumen, Bodenkörpergesamtmenge und Transportmitteldruck werden, wie in Kapitel 6 erläutert, konstant gehalten.

## 8.1 Das System „TiO“ / ZnO

Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, besitzt die Phase „TiO“ einen beträchtlichen Homogenitätsbereich ( $\text{TiO}_{1,20} - \text{TiO}_{0,85}$ ) [8-01]. Aus Tabelle 6.3 geht hervor, daß der Transport dieser Phase mit zwei unterschiedlichen Transporttemperaturen und dem reduzierenden Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht gelungen ist. Dieses ist sicher darauf zurückzuführen, daß das metallische Titan im Bodenkörper die Reaktion mit dem Ampullenmaterial  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  bevorzugt auftritt. Das Erscheinungsbild der Ampulle nach Beendigung der Versuche läßt entsprechende Rückschlüsse zu. Dennoch kann durch Hinzufügen eines weiteren Oxids die Veränderung der Aktivitäten der Ausgangssubstanzen erreicht werden, um eventuell doch die gewünschte Produktzusammensetzung zu gewährleisten.

### 8.1.1 Experimentelle Auswertung

**Tab. 8.1** Transportexperimente zum System „TiO“ / ZnO

| ZnO  | Einwaagen [mmol] |                  |                                | Transporttemperatur [°C] | Transportmittel    | Bemerkung  |
|------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------|--|
|      | Ti               | TiO <sub>2</sub> | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                          |                    |  |
| 14,3 | 5,5              | 8,8              | 0                              | 900 → 750                | NH <sub>4</sub> Cl | } nur Titan<br>(metallisch)<br>als Produkt;<br>Quarzangriff<br>über gesamte<br>Ampulle |
| 14,3 | 5,5              | 8,8              | 0                              | 1000 → 850               | NH <sub>4</sub> Cl |  |
| 17,9 | 1,4              | 2,2              | 0                              | 900 → 750                | NH <sub>4</sub> Cl |  |
| 14,1 | 3,6              | 0                | 10,5                           | 900 → 750                | NH <sub>4</sub> Cl |  |
| 14,3 | 5,5              | 8,8              | 0                              | 900 → 750                | HCl                |  |
| 14,1 | 3,6              | 0                | 10,5                           | 900 → 750                | HCl                |  |

---

### 8.1.2 Diskussion

Ein gleichzeitiger Transport aller im Bodenkörper vorkommenden Spezies ist unter den in Tabelle 8.1 angegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich. So kann eine um 100 °C höhere Transporttemperatur, Erhöhung des Zinkoxidanteils im Bodenkörper, Verwendung des weniger stabilen  $Ti_2O_3$  oder ein nicht reduzierendes Transportmittel, nicht verhindern, daß sich stets metallisches Titan in der gesamten Ampulle und im Senkenbodenkörper abscheidet. Zuverlässige thermodynamische Berechnungen konnten aufgrund nur vage abschätzbarer thermodynamischer Daten für zweiwertiges dimeres Titanchlorid  $Ti_2Cl_{4,g}$  und entsprechendes Titanzinkchlorid  $TiZnCl_{4,g}$  nicht durchgeführt werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß ein gemeinsamer Transport möglich wäre, wenn vorerst „TiO“ mit Hilfe des Sinterverfahrens aus den entsprechenden Oxiden dargestellt würde [8-02]. Bis zur Beendigung dieser Arbeit war es aber technisch nicht möglich, die dafür notwendige Temperatur von 1600 °C im Ofen unter Hochvakuum zu erreichen.

## 8.2 Das System „VO“ / ZnO

Wie „TiO“ existiert auch „VO“ mit einem breiten Homogenitätsgebiet, wobei dieses aus zwei benachbarten Phasen  $\text{VO}_{0,86} - \text{VO}_{0,91}$  und  $\text{VO}_{1,05} - \text{VO}_{1,25}$  besteht [8-03]. Die Darstellung von „VO“ kann ebenfalls sintertechnisch mit Vanadium und Vanadium(III)-oxid bei Temperaturen von 1200 bis 1600 °C im Vakuum oder unter Argon-Atmosphäre erfolgen [8-04]. Das Produkt aus Versuch 3 in Tabelle 6.3 konnte röntgenographisch nicht als „VO“ erkannt werden. Dennoch wird unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie für das „TiO“ / ZnO-System, überprüft, ob sich eine Mischphase mit Zinkoxid bildet und diese mit Hilfe des chemischen Transports als kristallines Produkt erhalten werden kann.

### 8.2.1 Experimentelle Auswertung

**Tab. 8.2** *Transportergebnisse zum System „VO“ / ZnO*

| ZnO  | Einwaagen [mmol] |                               | Transport-<br>temperatur [°C] | Transport-<br>mittel | Transportrate<br>[mg · h <sup>-1</sup> ] |
|------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|--|
|      | V                | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                               |                      |  |
| 13,8 | 3,5              | 10,3                          | 900 → 750                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 0,74                                     |
| 15,9 | 1,2              | 7,9                           | 900 → 750                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 0,59                                     |
| 9,1  | 4,0              | 11,9                          | 900 → 750                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 0,01                                     |
| 13,8 | 3,5              | 10,3                          | 900 → 750                     | HCl                  | 0  |

Zur exakten Bestimmung der Zusammensetzung der Mischkristalle wurden durch chemischen Transport dargestellte Kristalle aus dem gesamten Kapitel 8 ausgelesen, soweit notwendig, und in Salpetersäure gelöst, um die für die ICP-MS erforderlichen Lösungen zu erhalten. Es wurden etwa 5 bis 20 mg kristallines Material eingesetzt, in möglichst wenig Säure gelöst und auf ein Volumen von 50 ml mit entionisiertes Wasser aufgefüllt. Mittels EDX-Analyse erhält man übereinstimmend die Zusammensetzung 1 Mol% „VO“ und 99 Mol% ZnO. Die Gitterkonstantenbestimmung dieser Kristalle ergibt eine Verringerung um 0,13 pm in der a-Achse und 0,17 pm in der c-Achse im Vergleich zum reinen, unter gleichen Versuchsbedingungen transportierten Zinkoxid (a = 324,92 pm und c = 520,54 pm). Außerdem

läßt eine deutliche Farbänderung des Produkts auf eine Dotierung schließen. Reine Zinkoxidkristalle, die mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  transportiert wurden, weisen eine hellblaue Farbe auf, das erhaltene Produkt, unter gleichen Versuchsbedingungen dargestellt, dagegen einen dunkelgelben Farbton.



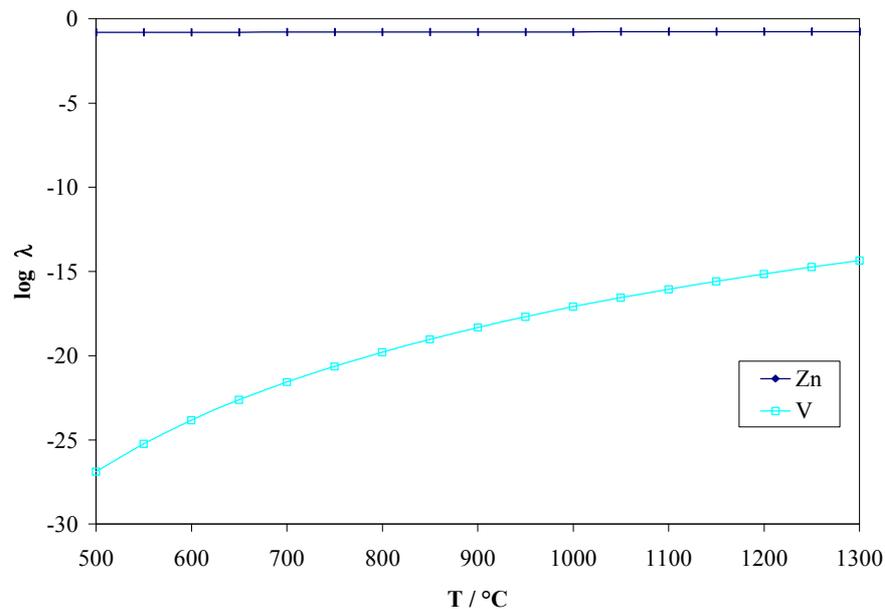
**Abb. 8.1** Digitalkameraaufnahme eines  $\text{ZnO}(„\text{VO}“)$ -Kristalls

### 8.2.2 Diskussion

Thermodynamische Modellrechnungen, sowohl mittels  $K_p$ -Methode als auch unter Verwendung von CVTrans, liefern vergleichbare Aussagen. So werden mit Hilfe der CVTrans-Rechnung Transportraten von  $2,76 \text{ mg h}^{-1}$  für die Zinkoxid- und nur ein Anteil von  $10^{-4}$  für die Transportrate der Vanadium(II)-oxidreichen Phase berechnet. Auch die Löslichkeitskurven, die mit Hilfe der  $K_p$ -Methode berechnet wurden, zeigen diesen deutlichen Unterschied. Die Gasphasenlöslichkeit für Zinkoxid nimmt mit der Temperatur zu. Aus dieser logarithmischen Auftragung in der folgenden Graphik wird dagegen die vergleichsweise sehr geringe Gesamtlöslichkeit für Vanadium mit dem Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  deutlich.

Dennoch sind diese Rechnungen unter Vorbehalt zu betrachten. Für die zweiwertigen vanadiumhaltigen Gasspezies gibt es nur für gasförmiges Vanadium(II)-chlorid definierte Standardbildungsenthalpie-, -entropiewerte und  $c_p$ -Funktionen aus der Literatur (siehe Anhang A). Für das dimere Vanadium(II)-chlorid können nur noch Literaturwerte für die Standard-

bilungsenthalpie gefunden werden. Der Entropiewert und die  $c_p$ -Funktionen sind Abschätzungen aus dem Vergleich mit den entsprechenden dimeren zweiwertigen  $\text{Mn}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Chloriden. Die thermodynamischen Daten von  $\text{VZnCl}_{4,g}$  beziehen sich ebenfalls auf Abschätzungen an Hand von Vergleichen mit dimeren Vanadium(II)- und Zinkchloriden.



**Abb. 8.2** Gasphasenlöslichkeiten im „VO“ / ZnO-System (Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

Die Berechnungen liefern nur dann verlässliche Ergebnisse, wenn hinreichend genaue thermodynamische Daten von allen im Gleichgewicht stehenden Gasphasenspezies mit festen Phasen zur Verfügung stehen. Dennoch ist hier ein aufschlußreicher Vergleich zwischen Experiment und Berechnungen möglich. Es werden ausschließlich nur mit Vanadium(II)-oxid dotierte Zinkoxidkristalle erhalten, was durch beide Berechnungen bestätigt werden kann. Eine vanadiumoxidreiche Phase kann im Produkt weder durch EDX-Analysen noch durch Pulveraufnahmen gefunden werden.

### 8.3 Das System „CrO“ / ZnO

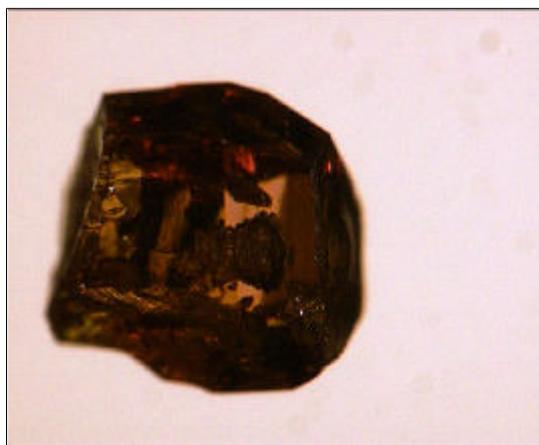
Zur Isolierung instabiler Molekülverbindungen bedient man sich in der Regel der Matrix-Technik. Der zu untersuchende Stoff wird dazu bei Temperaturen des flüssigen Argons, Stickstoffs oder Heliums in eine feste Matrix aus einem inerten Material eingebettet. Mit Hilfe des chemischen Transports soll zur Stabilisierung von festem Chrom(II)-oxid eine Mischphasenbildung ausgenutzt werden. Dazu eignet sich insbesondere Zinkoxid als Matrix, weil es aufgrund seiner abgeschlossenen d-Schale als zweiwertiges Oxid besonders stabil ist und die Ionenradien des  $\text{Cr}^{2+}$  oder  $\text{Zn}^{2+}$  ähnlich sind (73 pm für low-spin entartetes  $\text{Cr}^{2+}$  und 74 pm für  $\text{Zn}^{2+}$  (oktaedrische Umgebung) [2-16]).

#### 8.3.1 Experimentelle Auswertung

**Tab. 8.3** Transportergebnisse zum System „CrO“ / ZnO

| ZnO  | Einwaagen [mmol] |                                | Transport-<br>temperatur [°C] | Transport-<br>mittel | Transportrate<br>[mg · h <sup>-1</sup> ] |
|------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|--|
|      | Cr               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                               |                      |  |
| 13,7 | 3,5              | 10,3                           | 900 → 750                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 1,65                                     |
| 15,7 | 1,2              | 7,9                            | 900 → 750                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 1,21                                     |
| 9,1  | 4,0              | 11,9                           | 900 → 750                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 0,51                                     |
| 13,7 | 3,5              | 10,3                           | 900 → 850                     | NH <sub>4</sub> Cl   | 0,37                                     |

Aus allen Versuchen erhält man durch EDX- und ICP-MS-Analysen eine Zusammensetzung von 1,5 At% Chrom und 98,5 At% Zink, bezogen auf  $\Sigma(\text{Metall}) = 100\%$ . Unter Verwendung der Pulverdiffraktometrie erhält man Werte für  $a = 324,91$  pm und  $c = 520,60$  pm, was keine nennenswerte Volumenveränderung dieses Produkts gegenüber dem im Kapitel 8.2 angeführten reinen Zinkoxid bedeutet. Zur Stabilitätsüberprüfung des Produkts wird eine weitere Röntgenpulveraufnahme nach 33 h an der gleichen Probe durchgeführt, die aber zu keiner Veränderung des Röntgendiffraktogramms führt. Ein weiterer Hinweis, daß eine Dotierung des Zinkoxids stattgefunden hat, ist die auffällige Orangefärbung der würfelförmigen Kristalle.

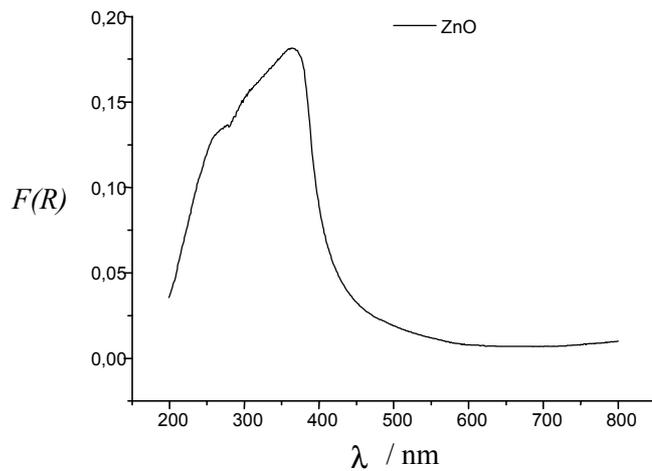


**Abb. 8.3** Digitalkameraaufnahme eines ZnO(„CrO“)-Kristalls

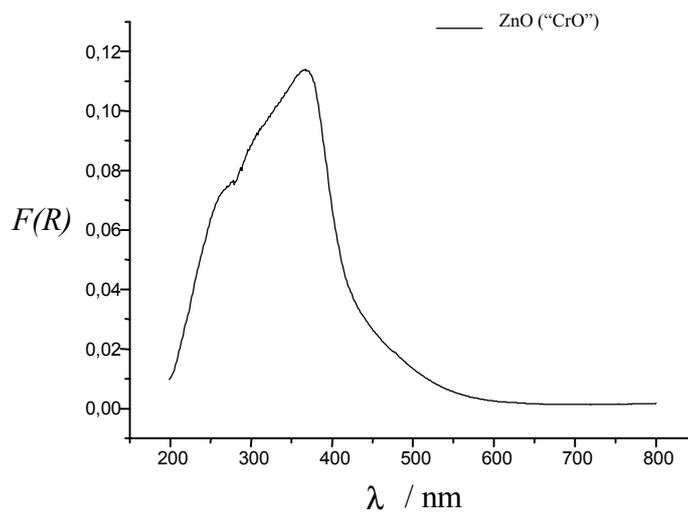
Da diese Färbung des Produkts auch vom Oxid des dreiwertigen Chroms verursacht sein könnte, ist ein Vergleichsversuch mit äquimolaren Mengen Zinkoxid und Chrom(III)-oxid unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen durchgeführt worden. Die so erhaltenen dünnblättrigen Kristalle haben eine schwach grünliche Färbung und enthalten 3 At% Chrom und 97 At% Zink, bezogen auf  $\Sigma(\text{Metall}) = 100\%$ .

### 8.3.2 Spektroskopische Befunde

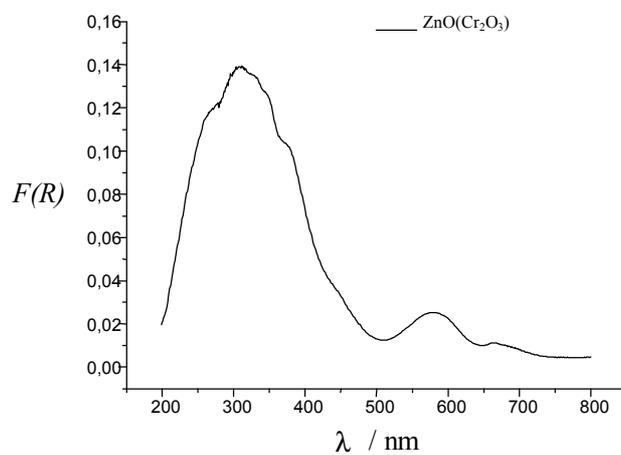
Zur weiteren Charakterisierung des Produkts wurden UV-Vis-Spektren beider unterschiedlich gefärbten Proben und ein Vergleichsspektrum von Zinkoxid aufgenommen, welches unter gleichen Versuchsbedingungen (Tabelle 6.3) transportiert wurde. Der senkrechte Sprung bei 280 nm in den abgebildeten Spektren ist gerätebedingt und stammt vom Wechsel der Strahlungsquelle (Wolfram-Glühbirne im Vis-, Deuterium-Lampe im UV-Bereich). Das Spektrum der ZnO(„CrO“)-Probe ist mit dem der reinen ZnO-Probe fast identisch. Dagegen ist der Hauptpeak der pulverisierten ZnO(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Kristalle geringfügig weiter in den langwelligeren UV-Bereich verschoben und weist einen kleineren Peak im 580 nm-Bereich auf. Diese Tatsache läßt deutlich darauf schließen, daß das Chrom in der ZnO(„CrO“)-Probe, wie in Abbildung 8.3 zu sehen, nicht dreiwertig vorliegt.



**Abb. 8.4** Remissionsspektrum von ZnO-Kristallen als Referenzprobe



**Abb. 8.5** Remissionsspektrum von ZnO(„CrO“)-Kristallen

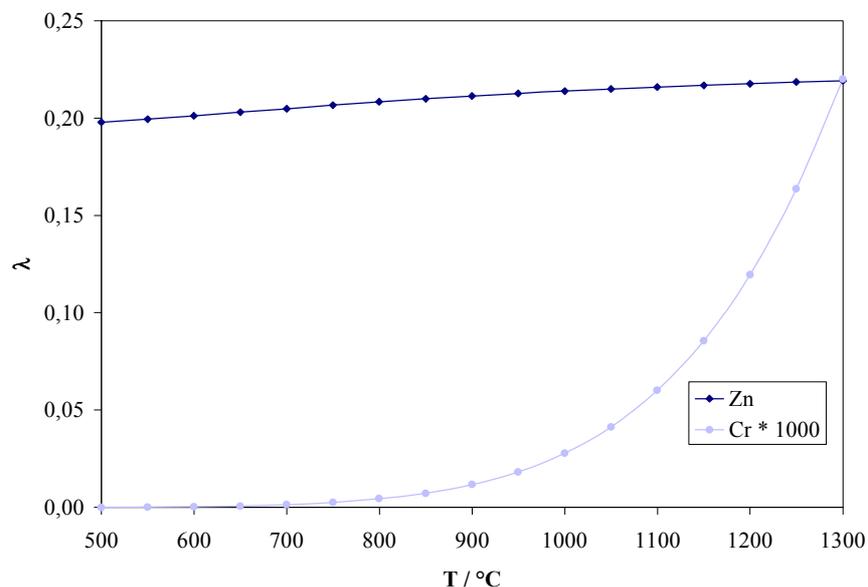


**Abb. 8.6** Vergleichsaufnahme eines Remissionsspektrums von ZnO(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Kristallen

### 8.3.3 Diskussion

Die thermodynamischen Daten für Chrom(II)-oxid (im Anhang A), sind von SHIROKOW [8-05] angegeben worden. Er berichtet, daß CrO lediglich in Spuren in flüssigen Schlacken nachgewiesen werden kann. Aufgrund der geringen Stabilität von CrO, die vergleichbar ist mit der von SiO, wurden diese Daten nur abgeschätzt. Diese Berechnung basiert auf einer Geradengleichung der Form von  $\Delta H_{II}^0 = A \cdot \Delta H_I^0 + B$  (analog für die Standardbildungsentropie). Für  $\Delta H_I^0$  und  $\Delta S_I^0$  verwendete er die Daten der zweiwertigen Verbindungen von Mn und Fe mit Cl, F, I, S und O und konnte so eine lineare Extrapolation für den Wert von CrO ziehen. Aus dem ungefähren Schmelzpunkt von CrO (1500 °C) konnten dann die Konstanten für die  $c_p$ -Funktion ermittelt werden.

Die folgende Graphik veranschaulicht die Löslichkeitskurven, die mit Hilfe der  $K_p$ -Methode berechnet werden konnten.

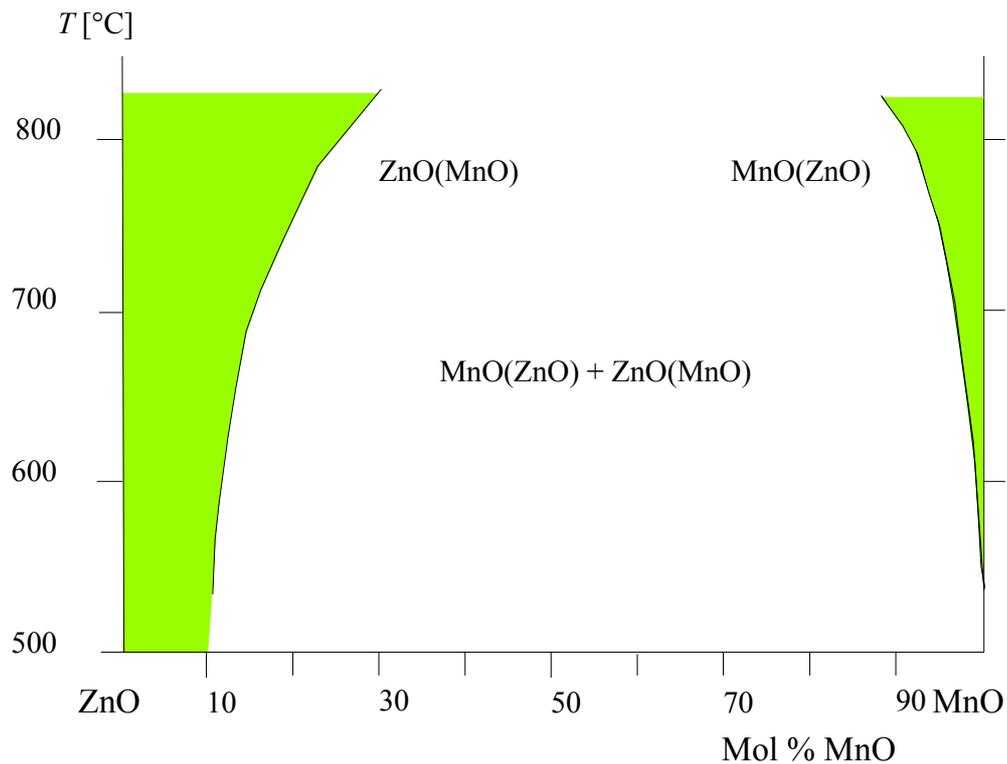


**Abb. 8.7** Gasphasenlöslichkeiten im CrO / ZnO-System (Transportmittel  $NH_4Cl$ )

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Löslichkeitsdifferenzen für den chemischen Transport von 900 → 750 °C von  $\Delta\lambda(Cr) = 9,1 \cdot 10^{-6}$  und  $\Delta\lambda(Zn) = 4,0 \cdot 10^{-3}$  kommt es zu einer starken Anreicherung von Zinkoxid in der Senke, was auch durch das Experiment bestätigt wird.

### 8.4 Das System MnO / ZnO

Zinkoxid kristallisiert bei Normalbedingungen im Wurtzit-Typ mit tetraedrischer Zn-Koordination, MnO hingegen im Kochsalztyp mit oktaedrischer Koordination. Das Phasendiagramm [8-06] weist eine breite Mischungslücke auf.



**Abb. 8.8** Phasendiagramm-Ausschnitt des Systems MnO / ZnO

Bei 750  $^{\circ}\text{C}$  beträgt die maximale Löslichkeit von MnO in ZnO ca. 20 Mol%, die von ZnO in MnO etwa 5 Mol%. Gelingt es, MnO und ZnO gleichzeitig zu transportieren, so sind aus thermodynamischer Sicht drei Fälle denkbar:

1. die Abscheidung von ZnO-reichen Mischkristallen bei variablen Konzentrationsverhältnissen (einphasiger Bodenkörper),
2. die Abscheidung von miteinander koexistierenden ZnO- und MnO-reichen Mischkristallen der jeweils maximalen Löslichkeit (zweiphasiger Bodenkörper),
3. und die Abscheidung MnO-reicher Mischkristalle variabler Konzentration (einphasiger Bodenkörper).

### 8.4.1 Experimentelle Auswertung

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Transportexperimente sind alle in einem Temperaturgradienten von 900 nach 750 °C mit NH<sub>4</sub>Cl als Transportmittel unter den in Kapitel 6 aufgeführten Versuchsbedingungen durchgeführt worden. In dieser Versuchsreihe wurde die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers systematisch variiert [8-07].

**Tab. 8.4** *Transportexperimente im System MnO / ZnO im Temperaturgradienten 900 → 750 °C*

| Nr. | QBK [Mol · 10 <sup>-3</sup> ] |       | SBK<br>(Phase)                          | TR<br>[mg h <sup>-1</sup> ] | Gitterkonstanten<br>[pm]       | V <sub>Zelle</sub><br>[pm <sup>3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ] | ΔV<br>[%] |
|-----|-------------------------------|-------|---|-----------------------------|--------------------------------|---|-----------|
|     | ZnO                           | MnO   |   |                             |                                |   |           |
| 1   | 0                             | 28,20 | MnO                                     | 0,11                        | a=444,32                       | 87,72   |           |
| 2   | 5,74                          | 22,56 | <i>kein Transport</i>                   |                             |                                |   |           |
| 3   | 11,28                         | 16,92 | ZnO(MnO)                                | 2,63                        | a=326,59 (3);<br>c=522,32 (9)  | 48,25   | 1,4       |
| 4   | 14,10                         | 14,10 | ZnO(MnO)                                | 2,87                        | a=325,95 (4);<br>c=521,95 (10) | 48,02   | 0,9       |
| 5   | 16,92                         | 11,28 | ZnO(MnO)                                | 2,81                        | a=326,22 (1);<br>c=521,99 (2)  | 48,11   | 1,1       |
| 6   | 22,56                         | 5,74  | ZnO(MnO)                                | 5,14                        | a=326,47 (2);<br>c=521,99 (4)  | 48,18   | 1,2       |
| 7   | 25,33                         | 2,87  | Mn <sub>0,07</sub> Zn <sub>0,93</sub> O | 5,27                        | a=326,52 (6);<br>c=522,08 (9)  | 48,20   | 1,3       |
| 8   | 26,76                         | 1,44  | Mn <sub>0,04</sub> Zn <sub>0,96</sub> O | 5,27                        | a=326,34 (2);<br>c=521,94 (4)  | 48,14   | 1,2       |
| 9   | 28,10                         | 0     | ZnO                                     | 5,34                        | a=324,92 (1);<br>c=520,54 (2)  | 47,59   |           |

In den Versuchen 3 bis 6 erhält man ausschließlich die ZnO-reiche Phase ZnO(MnO) als Senkenbodenkörper mit der maximalen Löslichkeit von 20 Mol% MnO im ZnO. Diese fällt in Form von transparenten, weinroten, bis zu 10 mm langen, hexagonalen Nadeln in besonders schöner Ausprägung an.



**Abb. 8.9** *Digitalkameraaufnahme eines ZnO(MnO)-Kristalls*

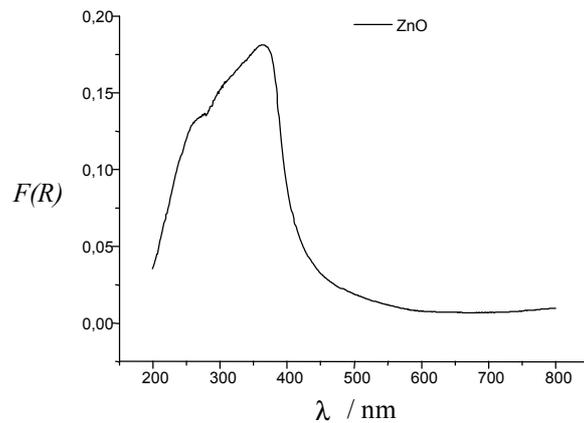
Auf der Quellenbodenkörperseite blieb die auskristallisierte grasgrüne MnO(ZnO)-Phase zurück. Die EDX-Analysen weisen auf eine maximale Löslichkeit des ZnO im MnO gemäß dem abgebildeten Phasendiagramm-Ausschnitt hin.

Variiert man die Zusammensetzung des QBK innerhalb des ZnO-reichen Homogenitätsgebietes, scheiden sich in der Senke ZnO-reiche Mischkristalle mit geringerem, reproduzierbar steuerbarem MnO-Gehalt ab (Versuche 7 und 8), deren Farbintensität einen geringeren MnO-Gehalt anzeigt. Die Analysen von Anschliffen ausgewählter Kristalle aller Versuche zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit eine homogene Verteilung der Metalle. Der Einbau von MnO in ZnO führt zu einer geringfügigen Aufweitung des Wurtzitgitters.

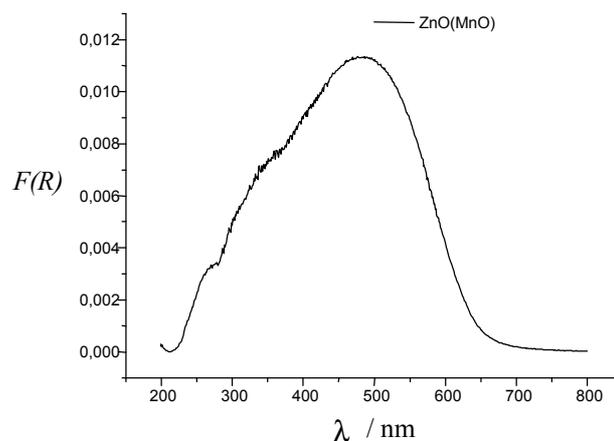
Aufgrund der Farbintensität des Produktes wurden daran UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion aufgenommen. Außerdem bieten sich an diesem Material magnetische Suszeptibilitätsuntersuchungen an. Zweiwertiges Mangan hat mit seiner high-spin Konfiguration den höchsten Wert des magnetischen Moments der 3d-Metallionen mit  $\mu = 5,92 \mu_B$ , der sich nach der Spin-Only-Formel berechnen läßt.

### 8.4.2 Spektroskopische Befunde

Die Bande im UV-Vis-Spektrum der ZnO(MnO)-Probe (Abb. 8.10) hat das Maximum bei 500 nm. Im Vergleich zum ZnO-Spektrum ist eine deutliche Verschiebung in den sichtbaren langwelligeren Bereich zu beobachten.



*Aus Abb. 8.4* Remissionsspektrum von ZnO-Kristallen als Referenzprobe

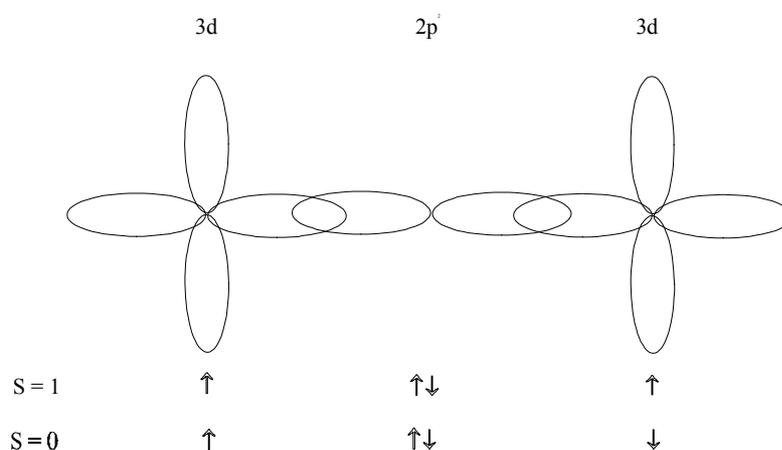


*Abb. 8.10* Remissionsspektrum von ZnO(MnO)-Einkristallen

Die intensiv rote Farbe der relativ großen Einkristalle ist nicht ohne weiteres verständlich. Eine mögliche Erklärung ist die, daß kleine Anteile an  $\text{Mn}^{3+}$  im Gitter vorhanden sind. Zwar lassen die präparativen Randbedingungen (es wurde stets unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet), keine Erklärung auf der Basis des üblichen Redox-Verhaltens  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$  zu, aber dieses Redox-Verhalten könnte in der Mischphase  $\text{ZnO}(\text{MnO})$  auch deutlich verändert sein: Der Einbau von  $\text{MnO}$  in  $\text{ZnO}$  führt zu einer Aufweitung des Wurtzit-Gitters. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen stehen gewissermaßen in einer zu kleinen Tetraederlücke unter dem „Druck“ der sie umgebenden vier Sauerstoffionen. Dieser „Druck“ wäre geringer bei den kleineren  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen. Es wäre also zu erwarten, daß eine Oxidation  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  in dieser Mischphase leichter erfolgen kann als im reinen  $\text{MnO}$ , gegebenenfalls auch unter den diesen präparativen Bedingungen. Eine andere, einfachere Erklärung für die Absorptionsbande bei 480 nm könnte ein charge-transfer vom Sauerstoff zum Mangan sein. Dieser hingegen führt zu einer Erniedrigung der Oxidationsstufe des Mangans und damit zu einer weiteren Vergrößerung des Mn-Radius.

#### 8.4.3 Fakten zur magnetischen Suszeptibilitätsmessung

In bestimmten Verbindungen beobachtet man starke Kopplungen zwischen magnetischen Momenten, deren Abstände voneinander zu groß sind, als daß Wechselwirkungen dafür in Frage kommen könnten. Als „Vermittler“ der Kopplung gelten dann allgemein die diamagnetischen Ionen zwischen den betrachteten Gitterbausteinen. Beim  $\text{MnO}$  befinden sich z. B. zwischen den  $\text{Mn}^{2+}$ -d-Orbitalen die p-Orbitale des  $\text{O}^{2-}$ -Ions.



**Abb. 8.11** Mögliche Spinkonfigurationen der  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen im  $\text{MnO}$  [8-08]

Liegen Anteile von kovalenter Bindung zwischen  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$  vor, bilden die drei Ionen ein Quasimolekül mit dem möglichen Gesamtspin  $S = 1$  (Triplettzustand) oder  $S = 0$  (Singulett). Je nachdem, welcher Zustand die kleinere Energie hat, erhält man ferromagnetische oder antiferromagnetische Ordnung (bei MnO antiferromagnetisch).

Die gemessenen Rohdaten (magnetisches Moment) beinhalten die diamagnetischen Beiträge der Durankapsel, sowie den diamagnetischen und paramagnetischen Anteil der Substanz. Die diamagnetischen Beiträge wurden mittels Eichmessungen im Arbeitskreis von Prof. Urland in Hannover die Suszeptibilitätsdaten ( $\chi_{g,\text{dia}}$ ) durch eine lineare Funktion der Form

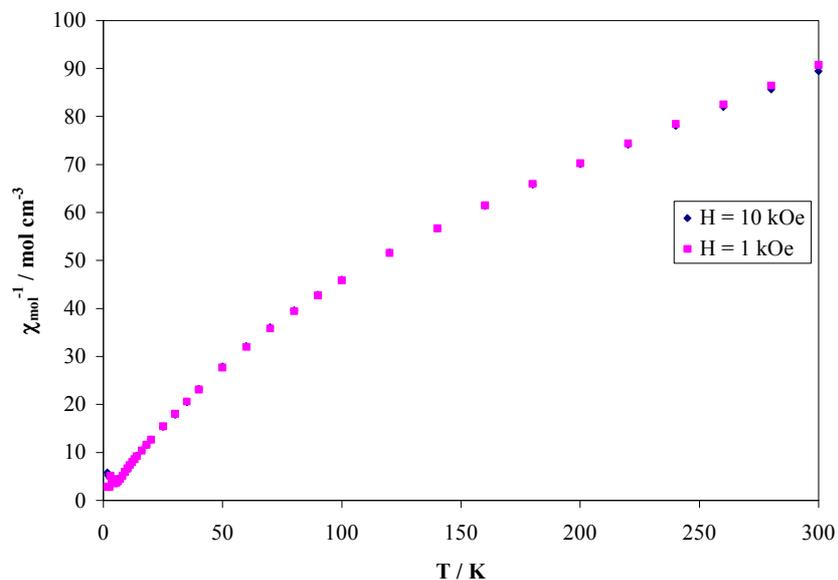
$$\chi_{g,\text{dia}} = \frac{1}{T} \cdot a + b \quad (8.1)$$

beschrieben. Bei einer Magnetfeldstärke von 1000 Oe ergibt sich für den Duranköcher somit einen Wert für die Steigung von  $a = 1,3773 \cdot 10^5$  und den Achsenabschnitt  $b = -1,8600 \cdot 10^7$ , für eine Magnetfeldstärke von 10000 Oe  $a = 1,3126 \cdot 10^5$ ,  $b = -1,6270 \cdot 10^7$ .

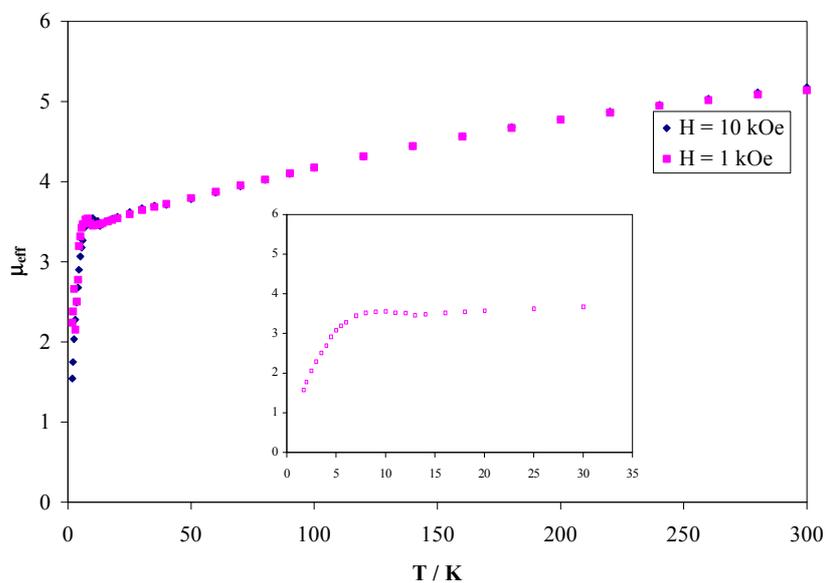
Analog zu dieser Funktionsgleichung, die sämtliche diamagnetischen Beiträge des Köchers erfaßt, wurden zunächst sogenannte „Matrixmessungen“ an diamagnetischen Pulverproben von ZnO durchgeführt und zu den diamagnetischen Werten des Duranköchers addiert. Diese und auch die Duranköcher-Messung wurden hinsichtlich einer möglichen Magnetfeldstärkeabhängigkeit im Temperaturbereich von  $1,7 < T < 300$  K bei zwei verschiedenen Feldstärken von  $H = 1$  und 10 kOe gemessen.

Daraufhin ergibt sich für  $a = 6,89036 \cdot 10^6$  und  $b = -1,24307 \cdot 10^7$  für  $H = 1000$  Oe, bzw. analog für  $H = 10000$  Oe eine Steigung von  $5,7180 \cdot 10^6$  und ein Achsenabschnitt von  $-2,55717 \cdot 10^7$ .

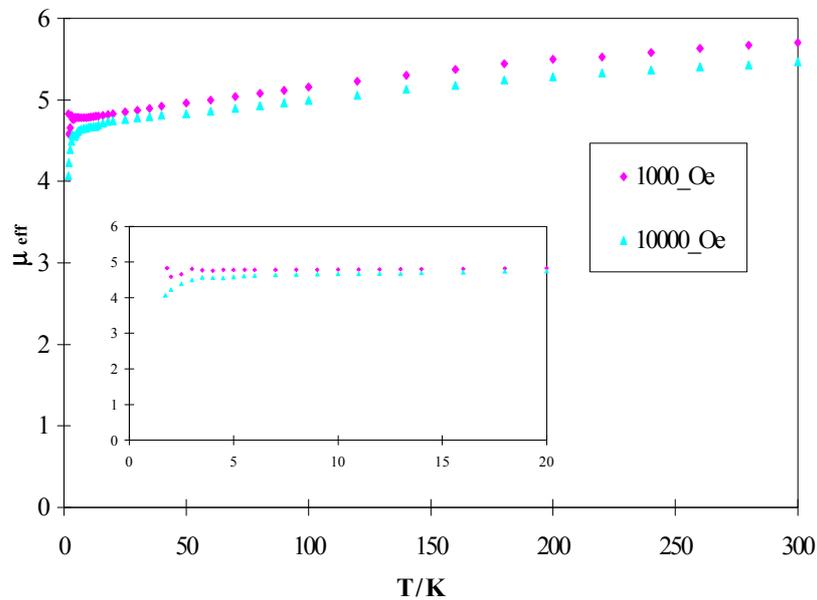
Die Werte der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen dieser „Eichmessungen“ wurden dann von den ZnO(MnO)-Proben subtrahiert. Um eine Aussage über die Wertigkeit des Mangans im Produkt oder über mögliche Kopplungen der MnO-Teilchen treffen zu können, sind in den angegebenen Feldstärken ZnO(MnO)-Proben mit zwei unterschiedlichen Mangangehalten im Zinkoxid gemessen worden: die Randphase mit 20 Mol% MnO und aus dem Homogenitätsgebiet mit 4 Mol% MnO.



**Abb. 8.12** Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  der  $Mn_{0,2}Zn_{0,8}O$ -Probe



**Abb. 8.13** Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$  mit Tieftemperatur-Ausschnitt der  $Mn_{0,2}Zn_{0,8}O$ -Probe



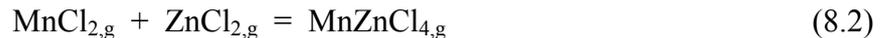
**Abb. 8.14** Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{eff}$  mit Tieftemperatur-Ausschnitt der  $Mn_{0,04}Zn_{0,96}O$ -Probe

Die Abbildungen 8.12 bis 8.14 geben die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen der gepulverten ZnO(MnO)-Einkristalle verschiedener MnO-Gehalte im ZnO in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes und der Temperatur wieder.

Reines MnO zeigt unterhalb der Néel-Temperatur von 122 K antiferromagnetisches Verhalten, oberhalb dieser Temperatur den erwarteten Paramagnetismus. Löst man MnO in der diamagnetischen Matrix ZnO, sollte es mit zunehmender MnO-Konzentration zu Übergängen zwischen dem magnetischen Verhalten isolierter  $Mn^{2+}$ -Ionen und den kooperativen Phänomenen des Antiferromagnetismus kommen, ggf. zu Paar- oder Clusterbildung sowie Überstrukturen.

#### 8.4.4 Diskussion

Zunächst wird eine thermodynamische Diskussion mit Hilfe der  $K_p$ -Methode repräsentiert [8-09]. Als Transportgleichungen kommt ergänzend zu den in Kapitel 6 aufgeführten Gleichungen (6.4) und (6.5) noch (8.2) in Betracht.



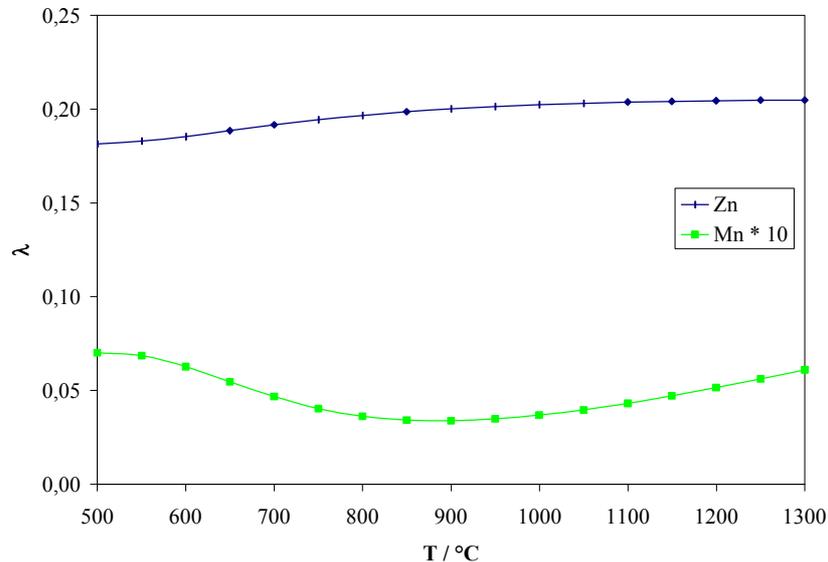
Die Berechnung wird für einen zweiphasigen Bodenkörper der jeweils maximalen Löslichkeiten beider Komponenten ineinander durchgeführt. Für eine Berechnung der Gasphasenlöslichkeiten werden die Aktivitäten von MnO und ZnO im Zweiphasengebiet benötigt. Da diese nicht bekannt sind, kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß diese den Stoffmengenanteilen von ZnO bzw. MnO (hier bei 750 °C) 0,80 bzw. 0,95 entsprechen ( $a(\text{ZnO}) = 0,80$ ;  $a(\text{MnO}) = 0,95$ ). Diese Werte werden an Stelle einer Aktivität von 1 für einen reinen festen Bodenkörper in die Massenwirkungsausdrücke der Reaktion (6.4) und der entsprechenden Reaktion für Zinkoxid eingesetzt.

Eine Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten kann wegen fehlender Daten nicht berücksichtigt werden.  $\text{NH}_3$ , das durch thermische Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entsteht, ist bei Transportbedingungen weitgehend zerfallen. Dieses Dissoziationsgleichgewicht wird bei den Rechnungen nicht berücksichtigt, ebenso nicht die mögliche Reduktion von MnO oder ZnO durch  $\text{H}_2$ . Die  $c_p$ -Funktionen, Bildungsenthalpien und Entropien in die Berechnung einbezogenen Verbindungen sind:  $\text{ZnO}_f$ ,  $\text{MnO}_f$ ,  $\text{HCl}_g$ ,  $\text{ZnCl}_{2,g}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Cl}_{4,g}$ ,  $\text{MnCl}_{2,g}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Cl}_{4,g}$  sowie die zu erwartende Gasspezies  $\text{MnZnCl}_{4,g}$ .

Die Transportraten von ZnO und MnO werden durch die Temperaturabhängigkeiten der Gasphasenlöslichkeiten von Zn und Mn beschrieben, die im folgenden diskutiert werden sollen. Zur Beschreibung des Transportgeschehens kann folgende Definition der Gasphasenlöslichkeiten verwendet werden:

$$\lambda(M) = \frac{[p(\text{MCl}_2) + 2 \cdot p(\text{M}_2\text{Cl}_4) + p(\text{MM}'\text{Cl}_4)]}{[p(\text{HCl}) + 2 \cdot p(\text{MCl}_2) + 4 \cdot p(\text{M}_2\text{Cl}_4) + 2 \cdot p(\text{M}'\text{Cl}_2) + 4 \cdot p(\text{M}'_2\text{Cl}_4) + 4 \cdot p(\text{MM}'\text{Cl}_4) + 2 \cdot p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{NH}_3)]} \quad (8.3)$$

Unter Einbeziehung der im Anhang aufgeführten thermodynamischen Daten sowie der oben angegebenen Aktivitäten ergeben sich die in der folgenden Abbildung dargestellten Verläufe der Gasphasenlöslichkeiten von Mangan und Zink.



**Abb. 8.15** Gasphasenlöslichkeiten im MnO / ZnO-System (Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

Für Zink berechnet man eine mit steigender Temperatur zunehmende Gasphasenlöslichkeit, jedoch existiert für Mangan bei 900 °C ein Löslichkeitsminimum. Es ist demnach nur für Zinkoxid bis zu dieser Temperatur ein Transport von  $T_2 \rightarrow T_1$  zu erwarten, und die MnO(ZnO)-Phase bleibt im Quellenbodenkörper zurück. Eine exakte Aussage über den zu erwartenden Bodenkörper kann hieraus nicht unmittelbar getroffen werden. Dies ist jedoch mit dem Computerprogramm CVTrans möglich.

Im Gegensatz zur  $K_p$ -Methode, bei der die thermodynamischen Aktivitäten der Festkörperkomponenten in die Rechnung einfließen, gehen bei der Methode der Minimierung der freien Enthalpie, die im Programm CVTrans Anwendung findet, Entropie- und Enthalpiewerte unmittelbar in die Rechnung ein. Notwendigerweise werden dafür auch die Daten für die beiden Mischphasen MnO(ZnO) und ZnO(MnO) benötigt, die aus der Literatur nicht bekannt sind und abgeschätzt werden müssen. Ein einfaches Modell ist das der regulären Lösung, daß schon im Kapitel 7 verwendet wurde. Es beinhaltet eine Mischungsenthalpie von Null sowie eine mit Hilfe der statistischen Thermodynamik zu berechnenden Mischungsentropien.

Für den Fall der nicht isotypen Verbindungen ZnO und MnO kann man formal unter Aufbringung der Umwandlungsenthalpie  $\Delta_{\text{u}}H_{298}^0$  aus ZnO (Wurtzittyp) die Hochdruckmodifika-

tion ZnO (Kochsalz-Typ) [8-09] erzeugen und dieses auf das Modell der regulären Lösung anwenden. Die Enthalpie der festen Lösung ergibt sich so als

$$\Delta H^{\circ}(\text{MnO}(\text{ZnO})) = \Delta H^{\circ}(\text{MnO}) - x \quad (8.4)$$

mit  $x = (1 - 0,95) \cdot [\Delta H^{\circ}(\text{MnO}) - \Delta H^{\circ}(\text{ZnO}) - \Delta_{\text{u}} H^{\circ}(\text{ZnO})]$ .

Mit den im Anhang A aufgeführten thermodynamischen Daten ergibt sich so für  $x$  ein Wert von  $38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und damit eine Standardbildungsenthalpie der Mischphase MnO (5 % ZnO) von  $-423,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Mischungsentropie von MnO(5 % ZnO) errechnet sich nach Gleichung (7.2) mit  $x = 0,95$  zu  $1,7 \text{ J} \cdot (\text{mol K})^{-1}$ . Daraus errechnet sich die Standardentropie der Mischphase aus

$$S^{\circ}(\text{MnO}(\text{ZnO})) = x S^{\circ}(\text{ZnO}) + (1-x) S^{\circ}(\text{MnO}) + \Delta S^{\circ}_M \quad (8.5)$$

zu einem Wert von  $60,6 \text{ J} \cdot (\text{mol K})^{-1}$ . Im folgenden Kapitel wird dieser Zusammenhang am Beispiel des Systems FeO / ZnO auch graphisch verdeutlicht.

Von den Oxiden der zweiwertigen 3d-Metalle, die in der Kochsalzstruktur kristallisieren, sind keine Umwandlungsenthalpien für den Übergang in die Wurtzitstruktur bekannt. Da aber Manganoxid zu 20 Mol% im Zinkoxid löslich ist, kann man auch nicht die Enthalpie- und Entropie des reinen Zinkoxids für die Mischphase ZnO(MnO) verwenden. Der Fehler dieser Werte sollte sich durch die Anwendung des Modells der regulären Lösung verringern lassen.

Mit Hilfe dieser berechneten Werte für beide Mischphasen lassen die Rechnungen dann bei jedem der betrachteten Quellenbodenkörper ein nichtstationäres Transportverhalten erwarten. Im Senkenbodenkörper treten je nach Quellenbodenkörperzusammensetzung nur reines ZnO und die Mischphase ZnO(MnO) auf. Bei Transportraten für die Mischphase von  $2,6 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  stimmt die Berechnung gut mit den Experimenten überein.

## 8.5 Das System „FeO“ / ZnO

Da Wüstit (der Einfachheit halber trotz der Nichtstöchiometrie im folgenden als FeO bezeichnet), wie MnO, auch in der Kochsalzstruktur mit oktaedrischer Sauerstoffkoordination kristallisiert, sollte im System FeO / ZnO ein dem MnO / ZnO-System ähnliches Phasendiagramm existieren (vgl. Abb. 8.8). In der Literatur ist dieses System noch nicht beschrieben worden. So kann nur die analoge Vermutung getroffen werden, daß sich auch hier die feste Lösung FeO / ZnO in zwei Randphasen FeO(ZnO) und ZnO(FeO) entmischt. Diese Annahme wird mit Hilfe des chemischen Transports untermauert und eine isotherme Phasenbreite ermittelt. Die thermodynamischen Betrachtungen sollen die Experimente untermauern. Ergänzend soll mittels Mössbauerspektroskopie der Gehalt an dreiwertigem Eisen aus einer ausgewählten Mischphase ermittelt werden.

### 8.5.1 Experimentelle Auswertung

Die folgende Tabelle gibt die experimentellen Befunde wieder. Diese Versuche wurden unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, wie in Kapitel 8.4 erläutert [8-08]. Aufgrund der EDX- und ICP-MS-Untersuchungen an ausgewählten Kristallen treten bei 750 °C eine ZnO-reiche Phase mit 11 Mol% FeO und eine FeO-reiche Phase mit 12 Mol% ZnO auf. Bei den Experimenten entstand stets deutlich mehr von der ZnO-reichen Phase als von der FeO-reichen Phase. Beide Mischphasen sind zwar tiefschwarz, die unterschiedlichen Phasen kann man dennoch optisch erkennen. Die FeO(ZnO)-Kristalle bilden Oktaeder, die ZnO(FeO)-Phase hexagonale Nadeln. Der Einbau von FeO in ZnO führt zu einer Aufweitung der Gitterkonstanten  $a$ , nicht jedoch der von  $c$ .

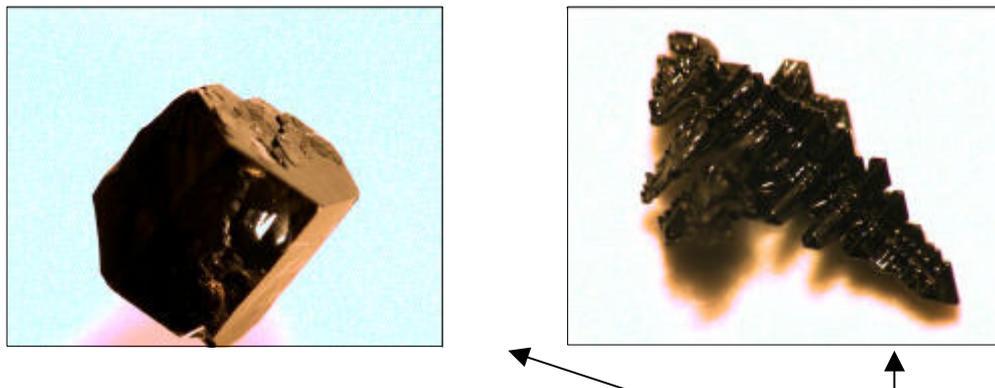


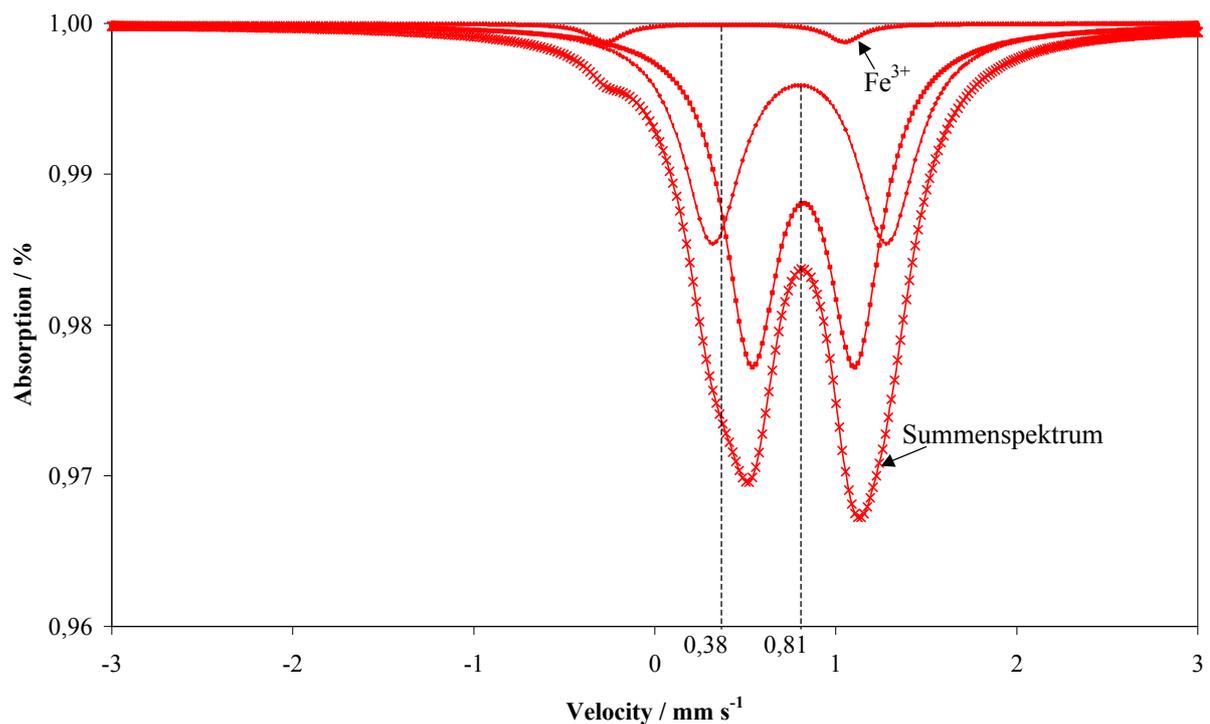
Abb. 8.16 a und b      Digitalkameraaufnahmen eines ZnO(FeO)- und FeO(ZnO)-Kristalls

**Tab. 8.5** Transportexperimente im System FeO / ZnO im Temperaturgradienten  
900 → 750 °C

| Nr | QBK<br>[Mol · 10 <sup>-3</sup> ] |       | SBK<br>(Phase) | TR<br>[mg h <sup>-1</sup> ] | Gitterkonstanten<br>[pm]    | V <sub>Zelle</sub><br>[pm <sup>3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ] | ΔV<br>[%] |
|----|----------------------------------|-------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------|
|    | ZnO                              | FeO   |                |                             |                             |   |           |
| 1  | 0                                | 27,84 | FeO            | 0,09                        | a=430,15 (1)                | 79,59   |           |
| 2  | 5,57                             | 22,27 | ZnO(FeO)       | 2,27                        | a=325,88 (1); c=520,61 (3)  | 47,88   | 0,6       |
|    |                                  |       | FeO(ZnO)       |                             |                             |   |           |
|    |                                  | Fe    |                |                             |                             |   |           |
| 3  | 11,13                            | 16,70 | ZnO(FeO)       | 3,74                        | a=325,86 (3); c=520,42 (7)  | 47,86   | 0,6       |
|    |                                  |       | FeO(ZnO)       |                             |                             |   |           |
|    |                                  | Fe    |                |                             |                             |   |           |
| 4  | 13,92                            | 13,92 | ZnO(FeO)       | 5,20                        | a=326,01 (6); c=520,41 (15) | 47,90   | 0,7       |
|    |                                  |       | FeO(ZnO)       |                             |                             |   |           |
|    |                                  | Fe    |                |                             |                             |   |           |
| 5  | 16,70                            | 11,13 | ZnO(FeO)       | 5,69                        | a=326,03 (6); c=520,41 (12) | 47,91   | 0,7       |
|    |                                  |       | FeO(ZnO)       |                             |                             |   |           |
|    |                                  | Fe    |                |                             |                             |   |           |
| 6  | 22,27                            | 5,57  | ZnO(FeO)       | 4,36                        | a=326,04 (2); c=520,41 (7)  | 47,91   | 0,7       |
|    |                                  |       | FeO(ZnO)       |                             |                             |   |           |
|    |                                  | Fe    |                |                             |                             |   |           |
| 7  | 26,70                            | 0     | ZnO            | 5,34                        | a=324,92 (1); c=520,54 (2)  | 47,59   |           |

### 8.5.2 Aussagen zur Mössbauerspektroskopischen Untersuchung

Die kristalline Phase ZnO(FeO), die bereits durch Röntgenbeugung und EDX-Analyse charakterisiert war wurde fein pulverisiert und zu einem Mössbauer-Absorber mit  $25 \text{ mg cm}^{-3}$  verarbeitet. Als Quelle wurde in Rh eingebettetes  $^{57}\text{Co}$  mit einer derzeitigen Aktivität von 25 mCi verwendet.  $^{57}\text{Co}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen auf ein angeregtes Niveau des  $^{57}\text{Fe}$  von  $I = 3/2$  auf  $I = 1/2$  und bildet den eigentlichen Mössbauer-Übergang. Das stabile Isotop  $^{57}\text{Fe}$  ist mit einer natürlichen Häufigkeit von etwa 2 % vertreten, was zur Messung des FeO / ZnO-Produkts ausgenutzt werden kann.

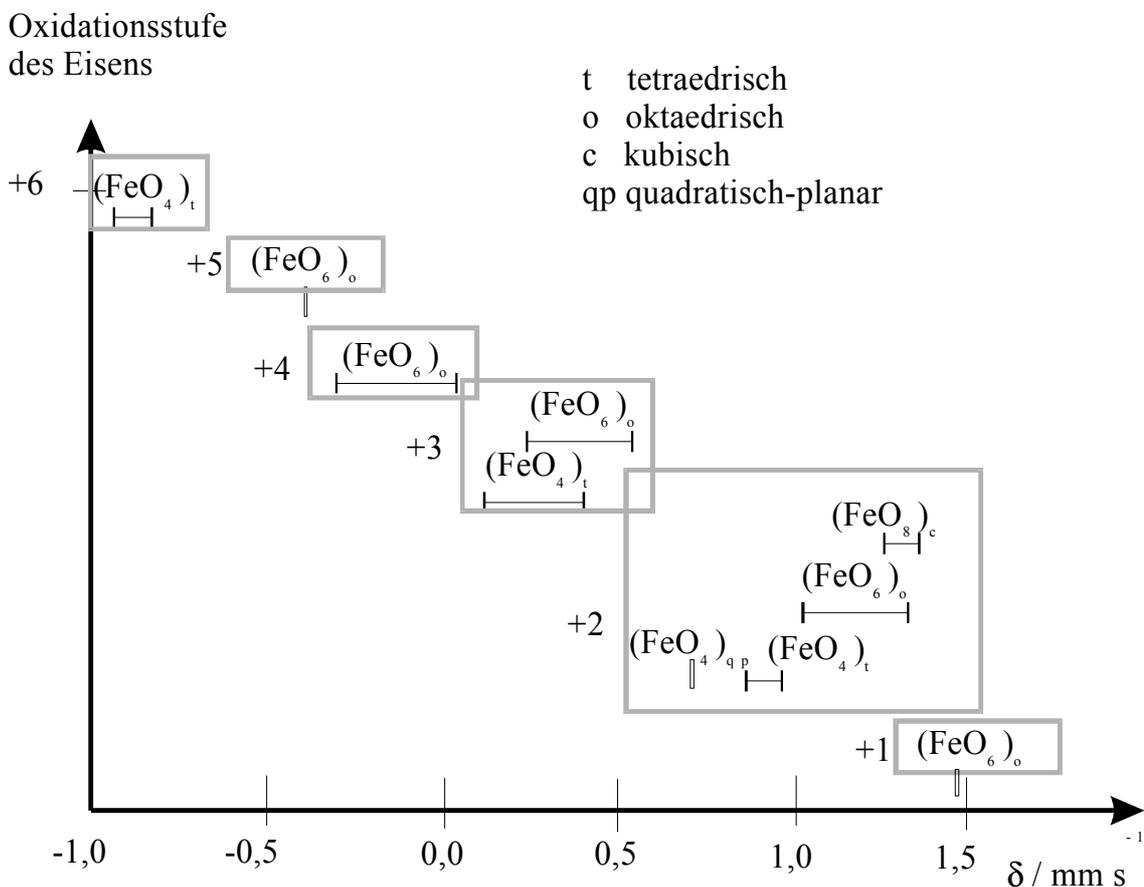


**Abb. 8.17** Mössbauerspektrum der ZnO(FeO)-Phase

Allgemein wurde die Isomerieverschiebung  $\delta$  schon in Kapitel 5.3 besprochen. Aus der dort aufgeführten Aussage wird klar, daß  $\delta$  eine lineare Funktion der Ladungsdichte im Absorber ist. Diese Ladungsdichte am Kernort wird durch die s-Orbitale hervorgerufen, die sowohl den vollbesetzten inneren Elektronenschalen als auch den teilweise besetzten Valenz-

zuständen zugehörig sind. Ein Elektron im s-Zustand hat die Drehimpulsquantenzahl  $l = 0$ ; dies schließt einen endlichen Linearimpuls nicht aus, d. h. das Elektron hat eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch im Kern. Daher kommt es, daß der Kern über diese s-Orbital-Kopplung auch Vorgänge in der Atomhülle „sieht“, wie z. B. Kovalenzeffekte (Delokalisierung der Valenzelektronen zwischen dem betrachteten Ion und seinen Liganden).

Aus der folgenden Abbildung, in der die unterschiedlichen Isomerieverschiebungen für Eisensauerstoffverbindungen verschiedener Oxidationsstufen und Koordinationspolyeder gekennzeichnet sind [8-11], wird dieser Sachverhalt deutlich.



**Abb. 8.18** Isomerieverschiebungen bei Raumtemperatur für Eisensauerstoffverbindungen verschiedener Oxidationsstufen

Diese Isomerieverschiebungen resultieren aus einer Messung mit einer Quelle  $^{57}\text{Co}$  in Fe-Matrix. Die ZnO(FeO)-Probe wurde dagegen mit einer Quelle  $^{57}\text{Co} / \text{Rh}$  gemessen. Deshalb müssen die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte für die Isomerieverschiebungen noch mit  $0,11 \text{ mm s}^{-1}$  addiert werden, um einen Vergleich mit den Literaturdaten zu ermöglichen.

**Tab. 8.6** Mössbauer-Parameter der ZnO(FeO)-Phase bei Raumtemperatur für eine  $^{57}\text{Fe}$  / Rh-Quelle

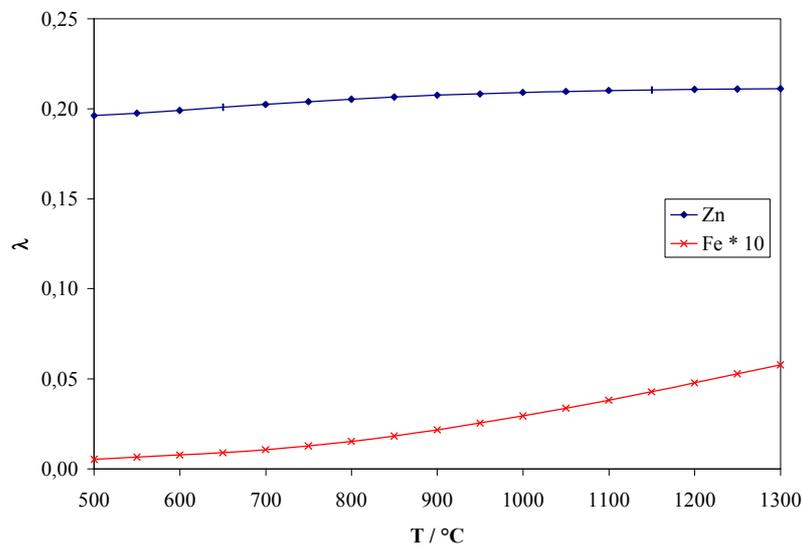
| Linie | Isomerieverschiebung<br>$\delta$ [mm s $^{-1}$ ] | Linienbreite<br>$\Gamma$ [mm s $^{-1}$ ] | Flächenanteil<br>I [%] |
|-------|--|--|------------------------|
| 1     | 0,38   | 0,23                                     | 2,1                    |
| 2     | 0,82   | 0,36                                     | 56,2                   |
| 3     | 0,81   | 0,40                                     | 41,7                   |

Aus dem Vergleich der Isomerieverschiebungen in Tabelle 8.6 mit den tetraedrisch koordinierten Sauerstoffverbindungen des Eisen (Abbildung 8.18) geht hervor, daß die Linie 1 dreiwertigem Eisen und die Linien 2 und 3 zweiwertigem Eisen zuzuordnen sind. Eine quantitative Analyse zu diesem Spektrum ist insofern möglich, weil  $I \sim n \cdot f$ , mit  $n$  für die Konzentration der entsprechenden Kerne und  $f$ , dem Debye-Waller-Faktor. Hat der Debye-Waller-Faktor für jede Linie den gleichen Wert [8-12], so kommt man zu dem Ergebnis, daß von den 11 Mol% Eisenoxid im Zinkoxid anteilig 2,1 At% dreiwertiges Eisen enthalten sind. Mit dieser Aussage kann auch die schwarze Farbe der ZnO(FeO)-Phase erklärt werden.

Für zweiwertiges Eisen in tetraedrischer Sauerstoffumgebung resultieren zwei Dubletts mit unterschiedlichen Linienbreiten. Diese weichen stark von den Literaturwerten [8-11] ab, die bei 0,23 bis 0,24 mm s $^{-1}$  liegen. Aufgrund der großen Linienbreite ist von statistischen Verteilungen auszugehen, die sich in der Löslichkeit von 11 Mol% im Wurtzitgitter begründen. Die zwei unterschiedlichen Dubletts mit einem Flächenverhältnis von ungefähr 2 : 3 lassen darauf schließen, daß Fe $^{2+}$ -Ionen nicht äquivalent umgeben sind. Diese Tatsache kann nur mit einer Verzerrung des Tetraeders durch unterschiedliche Koordinationssphären aufgrund der relativ hohen Löslichkeit des Fe $^{2+}$  im ZnO erklärt werden. Denkbar sind jedoch auch andere Erklärungen, wie z. B. die partielle Besetzung von Zwischengitterplätzen.

### 8.5.3 Diskussion

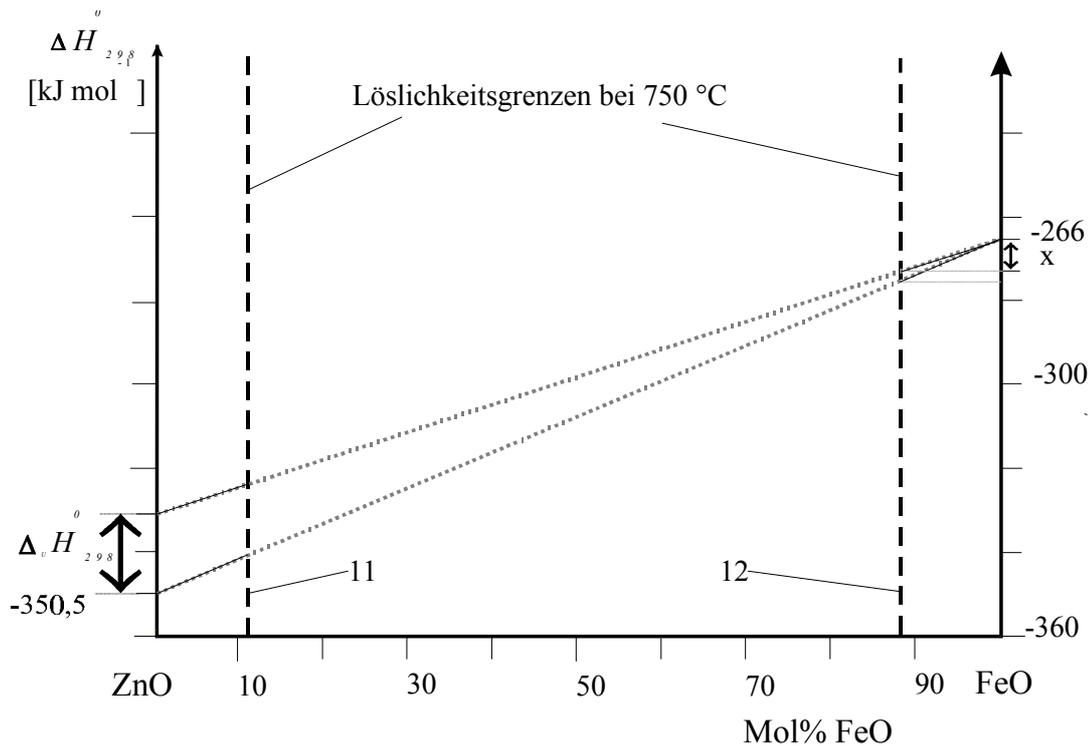
Für die thermodynamische Betrachtung mit Hilfe der  $K_p$ -Methode gelten die in Kapitel 8.4.3 aufgeführten Aussagen und Gleichungen. Für eine Berechnung der Gasphasenlöslichkeiten werden ebenfalls die Aktivitäten von FeO und ZnO im Zweiphasengebiet benötigt. Hier wird gleichermaßen von der analogen Näherung ausgegangen und diese entsprechend für  $a(\text{ZnO}) = 0,89$  und  $a(\text{FeO}) = 0,88$  verwendet.



**Abb. 8.19** Gasphasenlöslichkeiten im FeO / ZnO-System (Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

Sowohl für Zink als auch für Eisen berechnet man eine mit steigender Temperatur zunehmende Gasphasenlöslichkeit, jedoch um ca. eine Zehnerpotenz höhere Werte für Zink. Es ist demzufolge für beide Oxide ein Transport von  $T_2 \rightarrow T_1$  zu erwarten. Die zahlenmäßige Auswertung ergibt für einen Transport von  $900 \rightarrow 750$  °C die Löslichkeitsdifferenzen  $\Delta\lambda(\text{Zn}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$  und für  $\Delta\lambda(\text{Fe}) = 5,6 \cdot 10^{-4}$ . Bei Gesamttransportraten von ca.  $1,4 \text{ mg h}^{-1}$  sollte es daher zu einer Anreicherung von Zinkoxid in der Senke kommen. Eine genauere Darlegung der zu erwartenden Bodenkörper wird wieder mit Hilfe des Computerprogramms CVTrans ermittelt.

Da das System FeO / ZnO ein Fall nicht-isotyper Verbindungen ist, wie schon in Kapitel 8.4.4 für MnO und ZnO besprochen, werden die Berechnungen der Mischungsentropie und -enthalpie für die Mischphase FeO(ZnO) nicht noch einmal ausführlich besprochen. Dieses Modell der Berechnung der Mischungsenthalpie wird in der folgenden Abbildung für die analoge Mischphase FeO(ZnO) verdeutlicht.

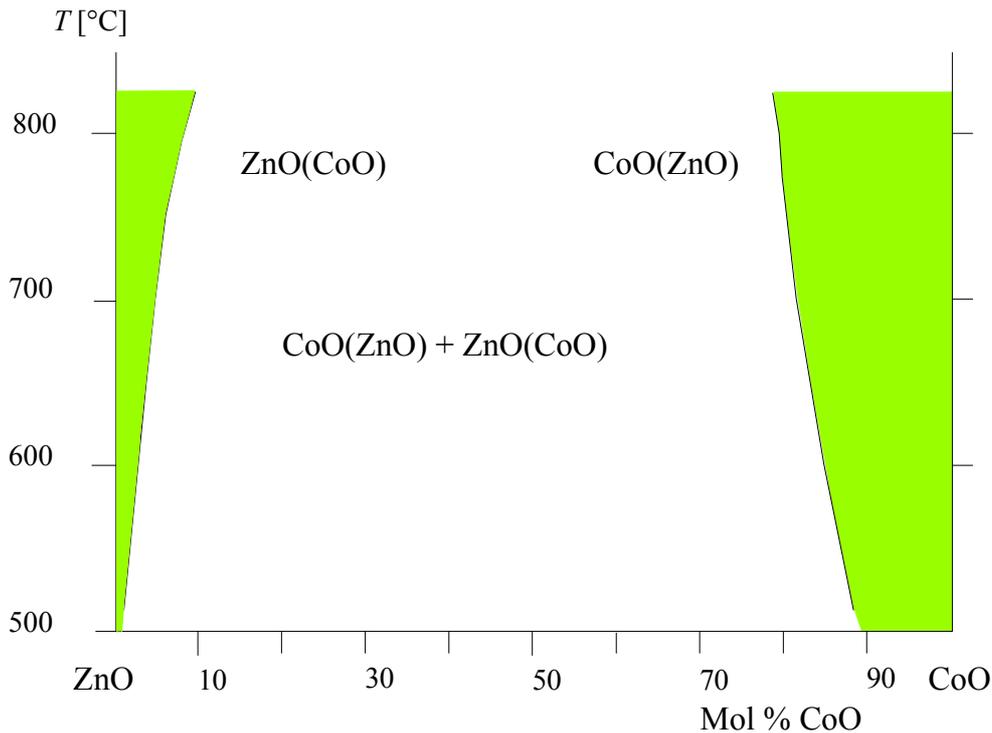


**Abb. 8.20** Graphische Darstellung des verwendeten Verfahrens zur Abschätzung der Enthalpie von FeO(12% ZnO)

Die so berechneten thermodynamischen Daten befinden sich gleichermaßen in den entsprechenden Tabellen im Anhang A. Für die Mischphase ZnO(FeO) wird aufgrund der relativ großen Löslichkeit von FeO in ZnO das Modell der regulären Lösung verwendet. Auf diese Weise berechnet man auch hier bei jedem betrachteten Quellenbodenkörper ein nichtstationäres Transportverhalten. Bei kleinen Transportraten taucht stets elementares Eisen in der Senke auf. Mit der maximalen Transportrate von  $2,56 \text{ mg h}^{-1}$ , berechnet mit CVTrans, scheidet sich neben  $\text{Fe}_{0,12}\text{Zn}_{0,88}\text{O}$  die Phase  $\text{Zn}_{0,11}\text{Fe}_{0,89}\text{O}$  auf der Senkenbodenkörperseite ab. Somit kann zusammenfassend resümiert werden, daß die auch die thermodynamische Modellierung der Transportexperimente mit der Methode der Minimierung der freien Enthalpie im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen steht.

## 8.6 Das System CoO / ZnO

Das Phasendiagramm des CoO / ZnO-Systems [8-06] weist bei ca. 800 °C maximale Löslichkeiten von 5 Mol% CoO in ZnO und 19 Mol% ZnO in CoO auf.



**Abb. 8.21** Phasendiagramm-Ausschnitt des Systems CoO / ZnO

Auch zu diesem System sollen die in Kapitel 8.4 getroffenen Aussagen überprüft werden. Ergänzend sollen die experimentellen Ergebnissen mit den thermodynamischen Berechnungen verglichen werden, die mit Hilfe der  $K_p$ -Methode und CVTrans-Rechnung durchgeführt werden.

### 8.6.1 Experimentelle Ergebnisse

Aufgrund der erzielten Ergebnisse für den Transport der binären Oxide (Kapitel 6.3), in dem CoO mit dem Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu metallischem Cobalt reduziert wurde, sind die Versuche mit dem Transportmittel HCl durchgeführt worden. Ferner wurde die Transporttemperatur im Vergleich zu den bisher beschriebenen Systemen aufgrund der starken Quarzreaktion in Kapitel 6.3 um 100  $^{\circ}\text{C}$  gesenkt [8-07].

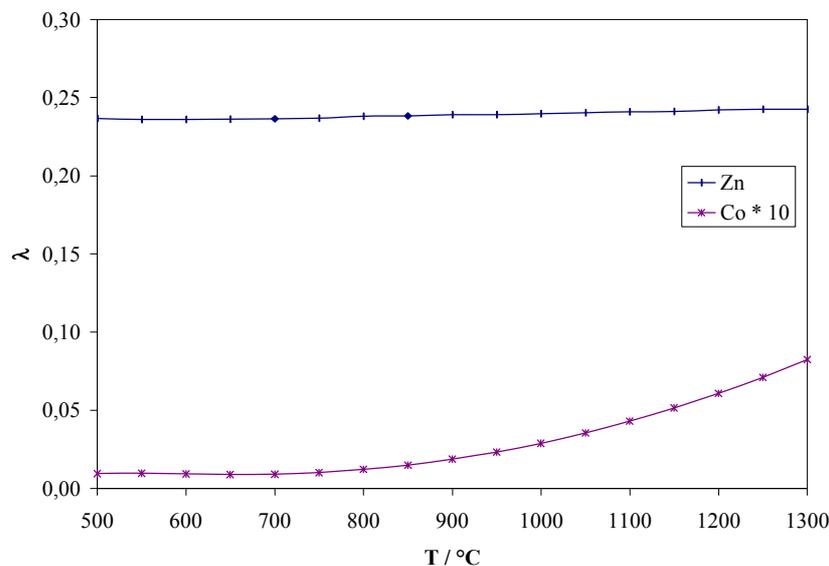
**Tab. 8.7** Transportexperimente zum System CoO / ZnO im Temperaturgradienten 800 → 650 °C

| Nr | QBK<br>[Mol · 10 <sup>-3</sup> ] |       | SBK<br>(Phase)        | TR<br>[mg h <sup>-1</sup> ] | Gitterkonstanten<br>[pm]      | V <sub>Zelle</sub><br>[pm <sup>3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ] | ΔV<br>[%] |
|----|----------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|-----------|
|    | ZnO                              | CoO   |                       |                             |                               |   |           |
| 1  | 0                                | 26,70 | CoO                   | 0,17                        | a=426,78 (1)                  | 77,73   |           |
| 2  | 5,34                             | 21,35 | <i>kein Transport</i> |                             |                               |   |           |
| 3  | 10,68                            | 16,01 | ZnO(CoO)              | 0,19                        | a=325,07 (2);<br>c=520,73 (5) | 47,65   | 0,1       |
| 4  | 13,35                            | 13,35 | ZnO(CoO)              | 0,15                        | a=325,08 (2);<br>c=520,69 (4) | 47,65   | 0,1       |
| 5  | 16,01                            | 10,68 | ZnO(CoO)              | 0,13                        | a=325,04 (2);<br>c=520,58(4)  | 47,63   | 0,1       |
| 6  | 21,35                            | 5,34  | ZnO(CoO)              | 0,10                        | a=325,01 (2);<br>c=520,32 (5) | 47,57   | 0,0       |
| 7  | 26,70                            | 0     | ZnO                   | 2,56                        | a=324,92 (1);<br>c=520,54 (2) | 47,59   |           |

Die Versuche 2 bis 6 machen deutlich, daß eine CoO-reiche Mischphasen unter diesen Versuchsbedingungen nicht abgeschieden werden kann. Auch das Röntgendiagramm des vollständig pulverisierten Produkts gibt keinen Hinweis auf diese Mischphase. Es wird lediglich die ZnO-reiche Mischphase der Zusammensetzung Co<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,95</sub>O abgeschieden, die auch der maximalen Löslichkeit des abgebildeten Phasendiagramm-Ausschnitts entspricht. Dieses Produkt hat einen hexagonalen Kristallhabitus und eine tiefblauen Farbe.

### 8.6.2 Diskussion

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 8.4.3 werden für die Berechnung der Löslichkeitskurven mit Hilfe der  $K_p$ -Methode die Werte  $a(\text{ZnO}) = 0,95$  und  $a(\text{CoO}) = 0,81$  verwendet.



**Abb. 8.22** Gasphasenlöslichkeiten im CoO / ZnO-System (Transportmittel HCl)

Mit steigender Temperatur berechnet man, wie erwartet, sowohl für Co als auch für Zn eine zunehmende Gasphasenlöslichkeit, wobei dieses System große Ähnlichkeit mit dem des FeO / ZnO aufweist (in Bezug auf die Berechnung). Dieses trifft aber nur für Temperaturen größer als 800 °C zu. Da der Transport aber aufgrund des starken Quarzangriffes nur bei Temperaturen von 800 → 650 °C stattfinden konnte, die Gasphasenlöslichkeit für Cobalt aber in diesem Temperaturgradienten nur sehr gering ansteigt, muß man, wie im Experiment bestätigt, mit einer stärkeren Anreicherung von Zinkoxid in der Senke rechnen, als im System FeO / ZnO beobachtet. Bei der CVTrans-Rechnung wurden für die ZnO(CoO)-Phase nicht die thermodynamischen Daten einer regulären Lösung verwendet, sondern aufgrund der relativ geringen Löslichkeit von CoO in ZnO nur der reinen ZnO-Phase einbezogen. So scheidet sich, wie im Experiment bestätigt, sowohl metallisches Cobalt als auch die ZnO(CoO)-Mischphase mit einer vergleichbaren Transportrate ab.

## 8.7 Das System NiO / ZnO

NiO kristallisiert ebenfalls, im Gegensatz zu ZnO, im Kochsalz-Typ mit oktaedrischer Ni-Koordination. Dieses Phasendiagramm weist, wie in den vorigen Kapiteln der nicht-isotypen Oxide, eine breite Mischungslücke auf [8-06, 8-09]. So beträgt bei 900 °C die maximale Löslichkeit von NiO in ZnO ca. 1 Mol%, die von ZnO in NiO etwa 30 Mol%. Auch zu diesem System werden wieder die in Kapitel 8.4 gemachten Aussagen überprüft und die experimentellen Ergebnisse mit den thermodynamischen Berechnungen überprüft. Ergänzend hierzu werden von den Produkten Remissionspektren angefertigt und mit Literaturspektren verglichen, um Aussagen über die jeweilige Koordination des Metalloxids im Mischkristall treffen zu können.

### 8.7.1 Experimentelle Ergebnisse

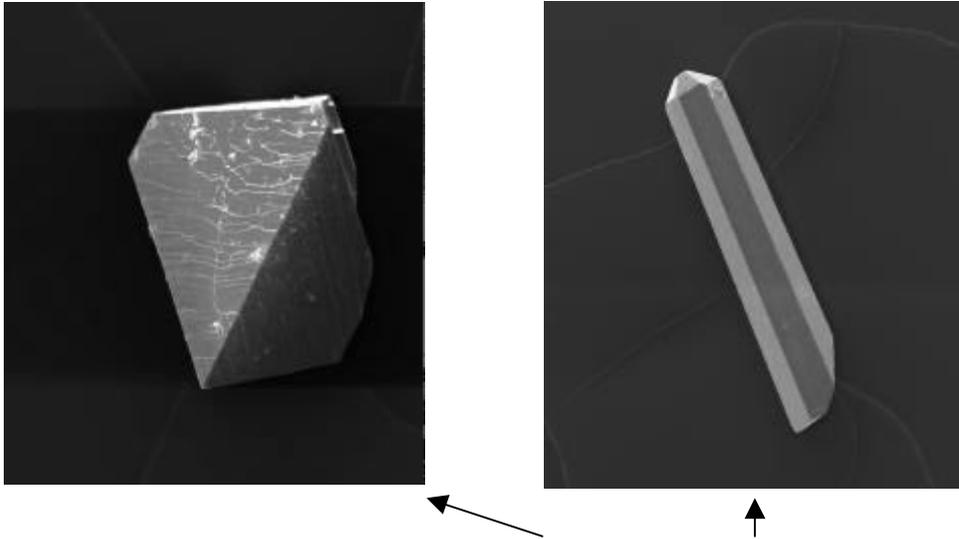
Die optimalen Versuchsergebnisse wurden unter den in Kapitel 6.3 aufgeführten Bedingungen (Transportmitteldruck, Ampullenvolumen) bei einer Transporttemperatur von 900 → 750 °C mit dem Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl erzielt. Die entsprechenden Transportergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Weitere Versuchsreihen wurden bei höherem Druck (1 bzw. 2 bar) und veränderten Transporttemperaturen (900 → 800 °C, 1000 → 800 °C, 1000 → 900 °C) durchgeführt. Durch die sehr viel geringeren Transporttemperaturen bei diesen Versuchen konnte die NiO-reiche Phase häufig nicht gefunden werden.

Die Zusammensetzungen der in der Tabelle aufgeführten Mischphasen sind mit Hilfe der EDX- und ICP-MS-Analysen bestimmt worden. Ergänzend sind ausgewählte angeschliffene Kristalle auf Homogenität hinsichtlich der Zusammensetzung überprüft worden, wodurch kein systematischer Konzentrationsgradient festgestellt werden konnte. Diese Befunde zeigen, daß sich offenbar die miteinander koexistierenden Phasen der jeweils maximalen Löslichkeit der binären Oxide ineinander abgeschieden haben.

**Tab. 8.8** Transportexperimente im System NiO / ZnO im Temperaturgradienten 900 → 750 °C

| Nr | QBK<br>[Mol · 10 <sup>-3</sup> ] |       | SBK<br>(Phase)        | TR<br>[mg h <sup>-1</sup> ] | Gitterkonstanten<br>[pm]    | V <sub>Zelle</sub><br>[pm <sup>3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ] | ΔV<br>[%] |
|----|----------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------|
|    | ZnO                              | NiO   |                       |                             |                             |   |           |
| 1  | 0                                | 26,38 | NiO                   | 0,69                        | a=417,69 (1)                | 72,87   |           |
| 2  | 5,28                             | 21,42 | <i>kein Transport</i> |                             |                             |   |           |
| 3  | 10,55                            | 15,83 | ZnO(NiO)              | 0,94                        | a=323,46 (3); c=518,81 (7)  | 47,01   | 1,2       |
|    |                                  |       | NiO(ZnO)              |                             | a=418,89 (3)                | 73,50   | 0,9       |
|    |                                  |       | Ni                    |                             |                             |   |           |
| 4  | 13,19                            | 13,19 | ZnO(NiO)              | 1,30                        | a=323,40 (6); c=518,70 (15) | 46,98   | 1,3       |
|    |                                  |       | NiO(ZnO)              |                             | a=418,90 (18)               | 73,51   | 0,9       |
|    |                                  |       | Ni                    |                             |                             |   |           |
| 5  | 15,83                            | 10,55 | ZnO(NiO)              | 1,57                        | a=323,42 (6); c=518,79 (12) | 47,00   | 1,2       |
|    |                                  |       | Ni                    |                             |                             |   |           |
| 6  | 21,42                            | 5,28  | ZnO(NiO)              | 1,74                        | a=323,41 (2); c=518,74 (7)  | 47,00   | 1,2       |
|    |                                  |       | Ni                    |                             |                             |   |           |
| 7  | 26,38                            | 0     | ZnO                   | 5,34                        | a=324,92 (1); c=520,54 (2)  | 47,59   |           |

Aus den durchgeführten Analysen ergeben sich Zusammensetzungen, die > 99 At% Zn und ca. 26 At% Ni ( $\Sigma(\text{Metall}) = 100\%$ ) in den zink- bzw. nickelreichen Mischkristallen enthält. Die erhaltenen Einkristalle beider Mischphasen weisen den Kristallhabitus auf, der auch für eine Wurtzit- bzw. Kochsalzstruktur erwartet wird. Das Gittervolumen der Wurtzit-Mischphase verringert sich um ca. 1,2 %, das Gittervolumen der Kochsalz-Mischphase wird dagegen um 0,9 % größer. Dies ist qualitativ im Einklang mit der Erwartung, weil Zn<sup>2+</sup> einen größeren Ionenradius als Ni<sup>2+</sup> hat (73 pm bzw. 69 pm bei Koordinationszahl 6 und 60 pm bzw. 55 pm bei Koordinationszahl 4 [2-16]).



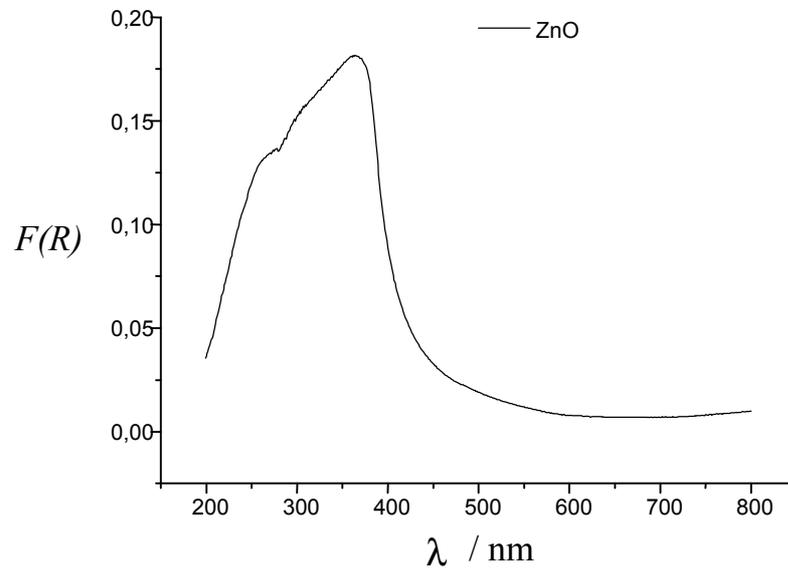
**Abb. 8.23 a und b** REM-Aufnahmen der NiO(ZnO)- und ZnO(NiO)-Mischkristalle

### 8.7.2 Spektroskopische Befunde

Die erhaltene zinkoxidreiche Mischphase  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$  ist von olivgrüner Farbe, die durch  $\text{Ni}^{2+}$  in tetraedrischer Koordination hervorgerufen wird [8-12]. Aufgrund der hohen Farbinintensität bei sehr geringer  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration kann das Vorliegen von  $\text{Ni}^{2+}$  in oktaedrischer Koordination ausgeschlossen werden. Eine zusätzliche Charakterisierung erfolgte durch Aufnahme der UV-Vis-Spektren von reinem ZnO sowie von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ .

Die UV-Vis-Spektren von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$  [8-13],  $\text{Ni}_{0,002}\text{Zn}_{0,998}\text{O}$  [8-14] sowie von ZnO / NiO (0,072 Gew.% Ni) [8-15] sind bereits literaturbekannt. Die Abbildungen 8.4 und 8.24 zeigen die aufgenommenen Spektren. Der steile Anstieg der Absorption ab 555 nm sowie die Schulter bei 436 nm im Spektrum von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$  sind in Übereinstimmung mit den für  $\text{Ni}_{0,002}\text{Zn}_{0,998}\text{O}$  angegebenen Literaturwerten [8-14]. Aus Tabelle 8.8 ist die Lage der weiteren Banden zu entnehmen. Somit kann das Vorliegen einer stark verdünnten Lösung von NiO in ZnO spektroskopisch eindeutig belegt werden.

Die ebenfalls aufgenommenen UV-Vis-Spektren von reinem NiO und  $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$  werden in Abbildung 8.25 und 8.26 verglichen. Im Gegensatz zu Abbildung 8.24 ist hier eine deutliche Änderung der Bandenlagen der Mischphase gegenüber der Randphase zu erkennen.



Aus Abb. 8.4 Remissionsspektrum von ZnO-Kristallen als Referenzprobe

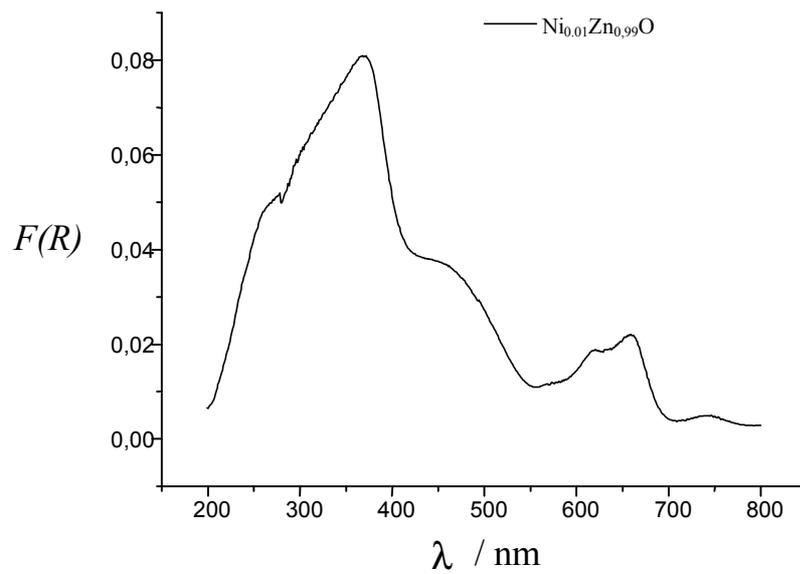
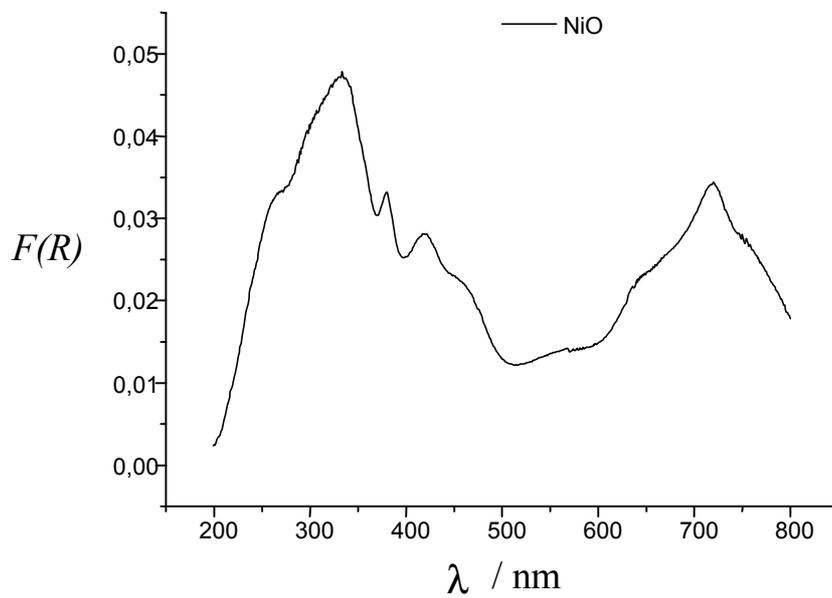
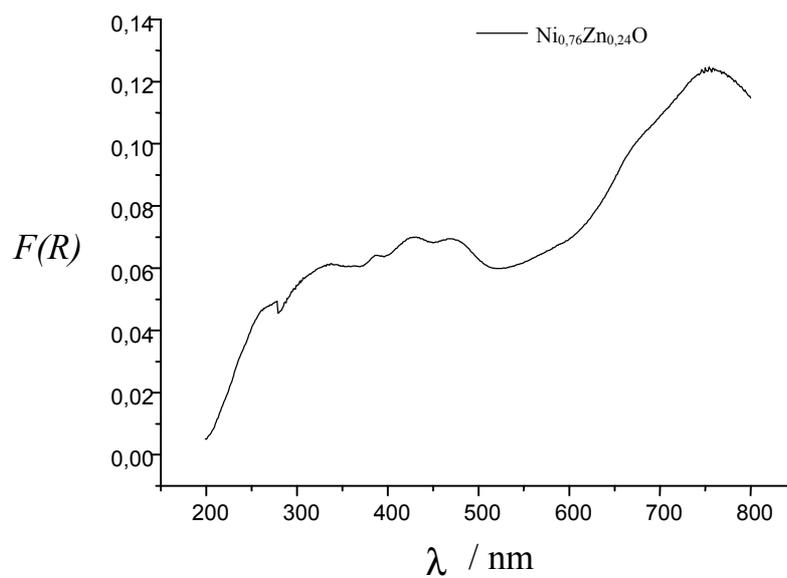


Abb. 8.24 Remissionsspektrum von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ -Einkristallen



**Abb. 8.25** Remissionsspektrum von NiO-Kristallen als Referenzprobe



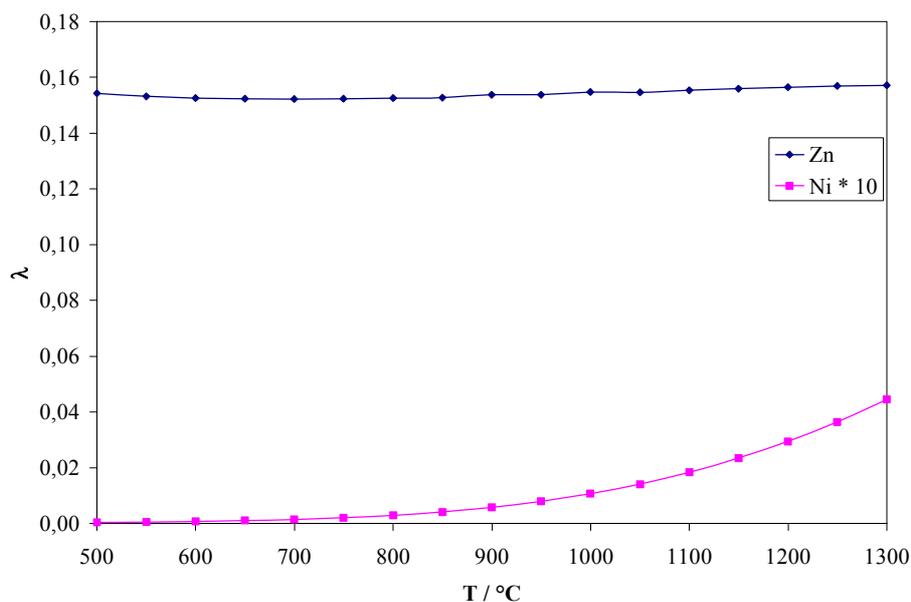
**Abb. 8.26** Remissionsspektrum von  $\text{Ni}_{0,76}\text{Zn}_{0,24}\text{O}$ -Einkristallen

**Tab. 8.9** Vergleich der beobachteten Bandenlagen für  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$  mit den Literaturwerten

| $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ (beobachtet) | $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{O}$ (Lit. [8-11]) |
|---|--|
| 619   | 617  |
| 660   | 649  |
| 741   | 743  |

### 8.7.3 Diskussion

Für die Modellrechnungen mit Hilfe der  $K_p$ -Methode gelten wieder die in Kapitel 8.4.3 aufgeführten Aussagen und Gleichungen. Für eine Berechnung der Gasphasenlöslichkeiten werden ebenfalls die Aktivitäten von NiO und ZnO im Zweiphasengebiet benötigt. Hier wird gleichermaßen von der analogen Näherung ausgegangen und entsprechende Werte für  $a(\text{ZnO}) = 0,99$  und  $a(\text{NiO}) = 0,76$  verwendet.

**Abb. 8.27** Gasphasenlöslichkeiten des Systems NiO / ZnO (Transportmittel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

---

Die Gasphasenlöslichkeiten zeigen mit der Temperatur zunehmende Werte, was für einen endothermen Transport spricht. Die unterschiedlichen Löslichkeitsdifferenzen im Temperaturbereich von 900 → 750 °C für Zink und Nickel, deuten auf eine Anreicherung des Zinks im Senkenbodenkörper.

Die Berechnung der Gasphasenzusammensetzung und der Abscheidung der kondensierten Phasen auf der Senkenbodenkörperseite in Abhängigkeit von der Bodenkörperzusammensetzung auf der Quellenseite erfolgte üblicherweise mit Hilfe des CVTrans-Programms. Sämtliche Modellrechnungen für den chemischen Transport des Systems NiO / ZnO befinden sich beispielhaft für alle ausgeführten Berechnungen der MO / ZnO-Systeme im Anhang C.

Die berechneten Transportraten liegen etwa eine Größenordnung über den experimentell ermittelten. Dieser Unterschied kann auf die teilweise geschätzten thermodynamischen Daten zurückgeführt werden. Die experimentell abgeschiedenen Phasen stimmen mit der Vorhersage der Rechnung überein. Der zinkoxidreiche Mischkristall wird in größeren Raten transportiert als der nickeloxidreiche. Mit diesen Modellrechnungen kann auch wieder belegt werden, daß aus dem Zweiphasengebiet ZnO(NiO) / NiO(ZnO) beide Mischkristalle mit der Zusammensetzung an der Löslichkeitsgrenze transportiert werden können.

## 8.8 Das System CuO / ZnO

Kupferoxid kristallisiert in einer dem PtS isotypen Struktur, wobei Kupfer quadratisch-planar von Sauerstoff umgeben ist ((4 + 2)-Koordination). Folglich ist CuO mit ZnO nur beschränkt mischbar. Ein Phasendiagramm zu diesem System ist nicht bekannt. Daher kann nur vermutet werden, daß in diesem System zwei Randphasen mit einer möglicherweise breiten Mischungslücke existieren. Mit Hilfe des chemischen Transports werden, wie zuvor im FeO / ZnO-System, Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt, um so eine mögliche isotherme Phasenbreite zu ermitteln. Die thermodynamischen Modellrechnungen zu diesem System mit Hilfe des CVTrans-Programms sollen durch die auftretenden Gasphasenspezies und kondensierten Phasen zu einem Verständnis der experimentellen Ergebnisse führen.

### 8.8.1 Experimentelle Auswertung

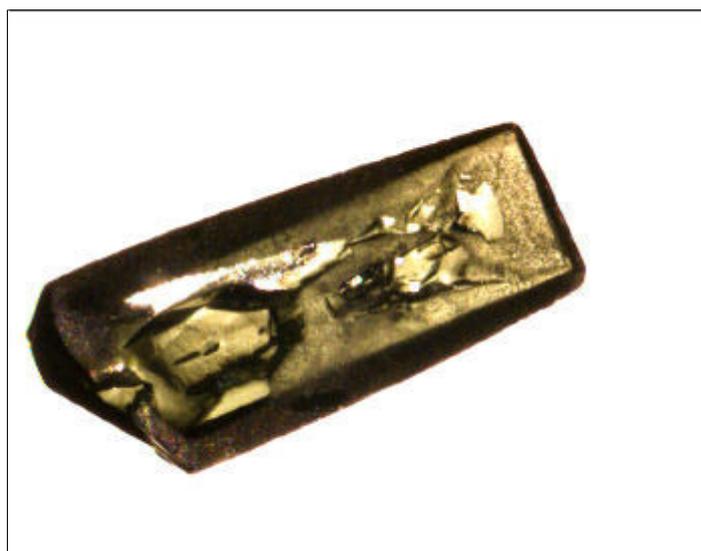
Zum Nachweis der Mischkristallbildung wurden die Oxide, wie auch bisher beschrieben, in 10 Mol%-Schritten vermengt und zunächst einem zweitägigen Klartransport unterworfen (isothermes Tempern). Der anschließende chemische Transport fand bei einer Temperatur von 900 → 800 °C mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> unter den ansonsten üblichen Versuchsbedingungen statt. Es wurden auch vergleichbare Versuche mit HgCl<sub>2</sub> durchgeführt, die aber aufgrund der starken Quarzreaktion und der dadurch bedingten geringen Transportraten nicht ausgewertet werden konnten. Bodenkörperzusammensetzungen und Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 8.10 zusammengefaßt.

Die Darstellung der Mischkristalle mit jeweils maximalem Dotierungsgehalt gelingt durch Transport aus einem Zweiphasengebiet. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde, wie schon in den vorigen Kapiteln erwähnt, mittels ICP-MS- und EDX-Untersuchungen bestimmt. Wurden nur feinkristalline Produkte abgeschieden, konnten diese ausschließlich mittels EDX analysiert werden, da die Probenpräparation für die Analysen zur ICP-MS durch Auslesen von Kristallen gleicher Zusammensetzung nicht mehr möglich war. Somit entspricht die Zusammensetzung der kupferreichen Phase 96 Mol % CuO (4 Mol % ZnO) und die der zinkoxidreichen Phase 2 Mol % CuO (98 Mol % ZnO).

**Tab. 8.10** Transportergebnisse zum System CuO / ZnO im Temperaturgradienten  
900 → 800 °C

| Nr. | QBK<br>[Mol · 10 <sup>-3</sup> ] |       | SBK<br>(Phase) | TR<br>[mg h <sup>-1</sup> ] | Gitterparameter<br>(für monoklin: α = γ = 90 °) |           |           |          | V <sub>Zelle</sub><br>[pm <sup>3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ] | ΔV<br>[%] |
|-----|----------------------------------|-------|----------------|-----------------------------|---|-----------|-----------|----------|---|-----------|
|     | ZnO                              | CuO   |                |                             | a [pm]  | b [pm]    | c [pm]    | β [°]    |   |           |
| 1   | 0                                | 25,14 | CuO            | 0,55                        | 468,36(5)                                       | 342,31(5) | 512,65(7) | 99,54(1) | 81,05   |           |
| 2   | 2,51                             | 22,63 | ZnO(CuO)       | 4,39                        | 324,83(2)                                       |           | 520,35(3) |          | 47,55   | 0,08      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,26(7)                                       | 341,62(3) | 512,58(8) | 99,71(1) | 81,00   | 0,06      |
| 3   | 5,03                             | 20,11 | ZnO(CuO)       | 3,86                        | 324,83(2)                                       |           | 520,34(2) |          | 47,55   | 0,08      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,24(8)                                       | 341,63(4) | 512,58(7) | 99,71(1) | 81,00   | 0,06      |
| 4   | 10,06                            | 15,08 | ZnO(CuO)       | 4,28                        | 324,82(1)                                       |           | 520,35(2) |          | 47,55   | 0,08      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,25(8)                                       | 341,61(3) | 512,60(8) | 99,70(1) | 81,00   | 0,06      |
| 5   | 12,57                            | 12,57 | ZnO(CuO)       | 3,95                        | 324,84(2)                                       |           | 520,35(2) |          | 47,55   | 0,08      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,21(7)                                       | 341,62(3) | 512,61(9) | 99,71(1) | 81,00   | 0,06      |
| 6   | 15,08                            | 10,06 | ZnO(CuO)       | 3,43                        | 324,89(1)                                       |           | 520,41(2) |          | 47,57   | 0,04      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,26(9)                                       | 341,62(4) | 512,59(8) | 99,70(1) | 81,00   | 0,06      |
| 7   | 20,11                            | 5,03  | ZnO(CuO)       | 2,97                        | 324,89(2)                                       |           | 520,42(2) |          | 47,57   | 0,04      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,24(7)                                       | 341,63(3) | 512,59(9) | 99,70(1) | 81,00   | 0,06      |
| 8   | 22,63                            | 2,51  | ZnO(CuO)       | 1,57                        | 324,91(2)                                       |           | 520,45(2) |          | 47,58   | 0,02      |
|     |                                  |       | CuO(ZnO)       |                             | 469,26(8)                                       | 341,63(4) | 512,58(8) | 99,70(1) | 81,00   | 0,06      |
| 9   | 25,14                            | 0     | ZnO            | 4,87                        | 324,92(1)                                       |           | 520,54(2) |          | 47,59   |           |

Die Zellvolumina der beiden Mischphasen verringern sich nur geringfügig im Vergleich zu den reinen Oxiden ZnO und CuO. Die Kristalle der CuO(ZnO)-Phase haben eine silbrig-glänzende Farbe, die der ZnO(CuO)-Phase sind schwach grünlich mit dem typischen hexagonalen Kristallhabitus (Abb. 8.28).



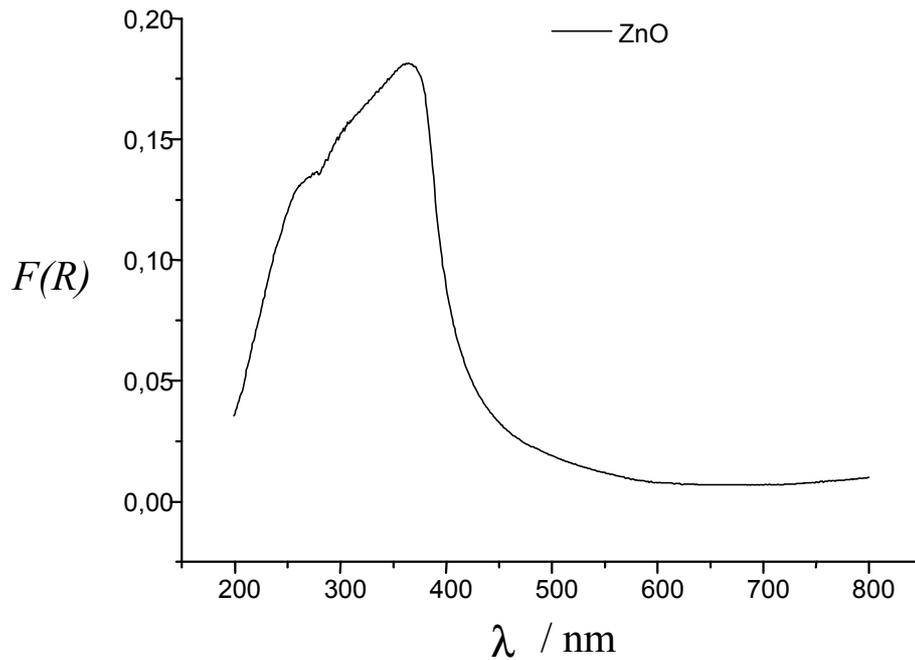
*Abb. 8.28* Digitalkameraaufnahme eines ZnO(CuO)-Kristalls

### 8.8.2 Spektroskopische Befunde

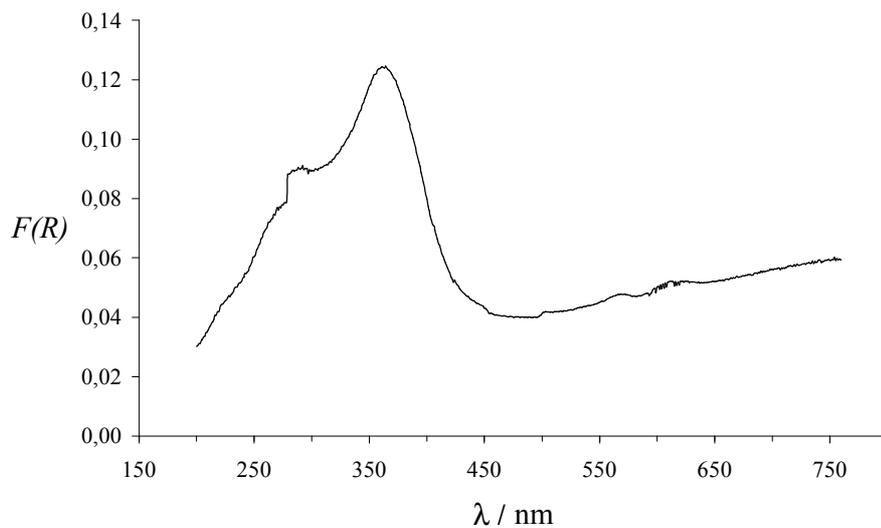
Aufgrund der ungewöhnlichen tetraedrischen Koordination des zweiwertigen Kupfers durch Sauerstoff in der Zink(II)-oxid-Matrix hat das Produkt der ZnO(CuO)-Phase eine andere Farbe, als die reinen Verbindungen ZnO und CuO auf. Der Wellenlängenbereich der Absorptionsbande kann mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie bestimmt werden. Verschiedene koordinative Umgebungen des  $\text{Cu}^{2+}$  wurden schon für stickstoffhaltige Liganden publiziert [8-17]. So tritt die Absorptionsbande für tetraedrisch-koordiniertes  $\text{Cu}^{2+}$  zwischen 625 bis 830 nm auf, für die quadratisch-planare Koordination dagegen im Bereich von 500 bis 560 nm. Beim quadratisch-planar koordiniertem  $\text{Cu}^{2+}$  mit Sauerstoffliganden in  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  liegt die Absorptionsbande bei 500 bis 770 nm, wird also in den längerwelligen Bereich verschoben.

Das gemessene UV-Vis-Spektrum der reinen CuO-Probe hat eine Absorptionsbande um 760 nm, ein Wert, der vergleichbar mit dem Literaturwert ist. Die Absorptionsbande der ZnO(CuO)-Probe liegt dagegen bei 350 nm (Abbildung 8.29). Das Spektrum zeigt also eine

deutliche Verschiebung in Richtung kurzwelligeren Bereich bei tetraedrischer Sauerstoffkoordination, die nicht mit den Literaturaussagen mit Stickstoffliganden übereinstimmen.



*Aus Abb. 8.4 Remissionsspektrum von ZnO-Kristallen als Referenzprobe*



*Abb. 8.29 Remissionsspektrum von  $\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ -Kristallen*

### 8.8.3 Massenspektrometrische Untersuchungen

Um Erkenntnisse über die Gasphasenzusammensetzung im Transportexperiment CuO / ZnO mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> zu gewinnen, wurden massenspektrometrische Analysen durchgeführt. Es galt, die Frage zu beantworten, welche kupfer- und zinkhaltigen Gasspezies existieren. In einer Quarzkapillare (ca. 1 mm Durchmesser) wurde eine Mischung aus CuCl und ZnCl<sub>2</sub> im Verhältnis 1 : 1 bis zu einer Höhe von 1 cm gefüllt. Die Kupfer- und Zinkchloride wurden jeweils separat durch Erhitzen im HCl-Strom aus den reinen Metallen dargestellt und unter Ar-Atmosphäre gelagert. Die Messung wurde am Quadrupol-Massenspektrometer im Vakuum ( $6 \cdot 10^7$  Torr) bis zu einer Temperatur von 600 °C und im Massenbereich  $50 < m/z < 800$  durchgeführt. Die Massenspektren sind in der folgenden Tabelle 8.12 nachzulesen. Sie stimmen in ihrer Isotopenverteilung mit den berechneten überein.

**Tab. 8.11** Massenspektren der bestimmten Kupfer- und Zink-Spezies

|                                     |  | m/z (%) <sup>*</sup> |                                     |                                      | m/z (%) <sup>*</sup> |
|-------------------------------------|--|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| <b>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub></b> | M <sup>+</sup>                                     | 396 (1,4)            | <b>Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></b> | M <sup>+</sup>                       | 274 (0,01)           |
|                                     | M <sup>+</sup> -Cl                                 | 361 (0,01)           |                                     | M <sup>+</sup> -Cl                   | 238 (2,3)            |
| <b>Cu<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub></b> | M <sup>+</sup> (-CuCl)                             | 296 (5,6)            | <b>ZnCl<sub>2</sub></b>             | M <sup>+</sup> (-ZnCl <sub>2</sub> ) | 136 (100)            |
|                                     | M <sup>+</sup> -Cl                                 | 260 (2,1)            |                                     | M <sup>+</sup> -Cl                   | 100 (8,4)            |
|                                     | M <sup>+</sup> -CuCl                               | 198 (0,01)           |                                     | M <sup>+</sup> -2 Cl                 | 64 (3,6)             |
|                                     | M <sup>+</sup> -CuCl-Cl                            | 162 (3,3)            |                                     |                                      |                      |
| <b>CuCl</b>                         | M <sup>+</sup> (-Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 98 (0,4)             |                                     |                                      |                      |
|                                     | M <sup>+</sup> -Cl                                 | 62 (0,6)             |                                     |                                      |                      |

\* Isotopenmuster unberücksichtigt

### 8.8.4 Diskussion

Bei der thermodynamischen Behandlung des Transportverhaltens im Systems CuO / ZnO wurde das Programm CVTrans verwendet. Aufgrund der geringen Löslichkeit der beiden Oxide ineinander wurden die thermodynamischen Daten der reinen Oxide CuO und ZnO für die Mischphasen  $\text{Cu}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{O}$  und  $\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$  in die Berechnungen einbezogen. Dies ist sicher eine recht grobe Näherung, die mit einigen Fehlern behaftet sein dürfte, zuverlässigere Annahmen sind jedoch derzeit nicht verfügbar.

Als erster stationärer Zustand des chemischen Transports wird eine Abscheidung der CuO-reichen Phase mit einer Transportrate von  $1,78 \text{ mg h}^{-1}$  berechnet. Hierdurch verarmt die Quellenseite an der kupferreichen Phase und es kommt im zweiten stationären Zustand zur gleichzeitigen Abscheidung von  $\text{Cu}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{O}$  und  $\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,98}\text{O}$ . Dieses Ergebnis stimmt auch mit dem Experiment überein, da in einem analogen Experiment zu Versuch 3 nach zwei Tagen Transportdauer nur die kupferreiche Phase auf der Senkenbodenkörperseite zu finden war.

Die folgende Abbildung gibt als transportwirksame Gasspezies im wesentlichen  $\text{ZnCl}_{2,g}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_{3,g}$  und  $\text{Cu}_4\text{Cl}_{4,g}$  wieder.

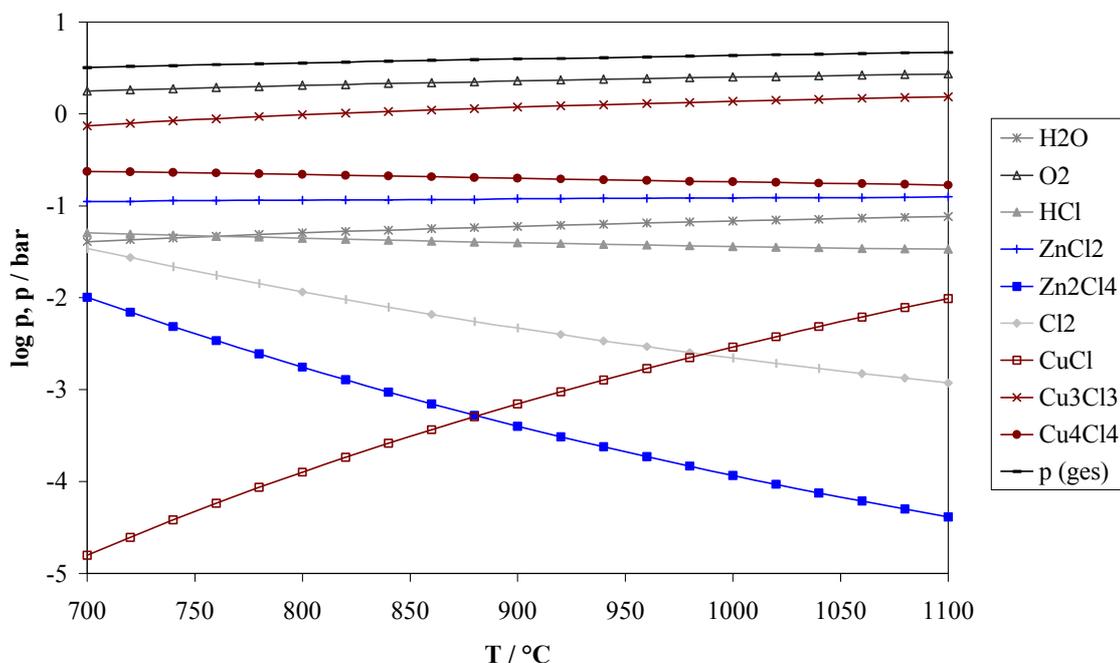
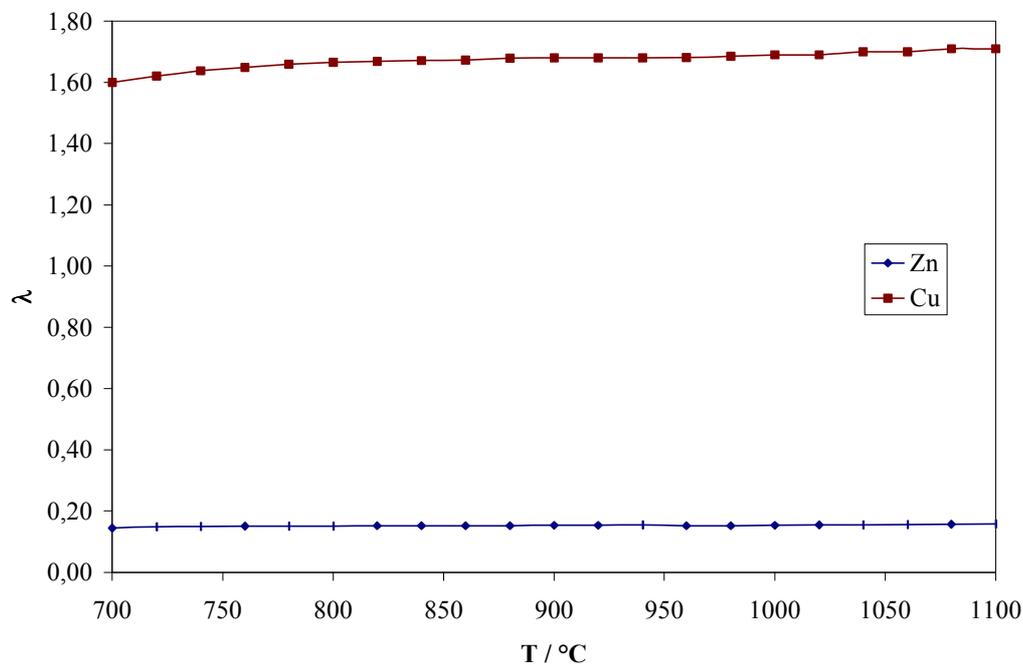


Abb. 8.30 Gasphasenzusammensetzung über dem CuO / ZnO-System mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$

Für einen endothermen Transport ist in Abbildung 8.30 sowohl ein höherer Partialdruck als auch eine größere Partialdruckdifferenz für die Gaspezies  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  gegenüber  $\text{ZnCl}_2$  deutlich zu erkennen. Aufgrund dieser Tatsache wird zunächst eine Anreicherung der kupferreichen Phase in der Senke erwartet.

Da die Gasphasenlöslichkeiten von Kupfer und Zink mit steigender Temperatur wachsen, ist für beide Oxide ein Transport von heiß nach kalt in endothermer Reaktion zu erwarten (Abbildung 8.31).



**Abb. 8.31** Gasphasenlöslichkeiten im System  $\text{CuO} / \text{ZnO}$  (Transportmittel  $\text{Cl}_2$ )

Die um den Faktor 4 höhere Löslichkeitsdifferenz für Kupfer im Temperaturbereich von  $900 \rightarrow 800$  führt zu einer Abreicherung des Zink in den Senkenbodenkörper. Somit kann auch mit der Berechnung der Löslichkeitsdifferenzen und Gesamtlöslichkeiten das experimentelle Transportergebnis erklärt werden.

---

## 9 Transportexperimente von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Oxiden zweiwertiger 3d-Metalle

### 9.1 Dotierung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Oxiden zweiwertiger 3d-Metalle

In diesem Kapitel wird das gemeinsame Transportverhalten von Gallium(III)-oxid mit MnO, FeO, CoO und NiO untersucht und verglichen. Die maximale Löslichkeit zweiwertiger Oxide der Übergangsmetalle im Gallium(III)-oxid wird charakterisiert, bis es zu der erwarteten Spinellbildung durch beide Oxide kommt. Phasendiagramme dieser Systeme sind nicht bekannt. Die Löslichkeit der Oxide dreiwertiger Metalle von Mangan-, Cobalt-, Eisen- und Nickel sollte im Gallium(III)-oxid höher sein, als die der entsprechenden zweiwertigen Verbindungen. In diesem Zusammenhang wird die Bildung einer möglichen Mischphase von Oxiden der zweiwertigen 3d-Metalle im Gallium(III)-oxid mit unterschiedlichen Transportmitteln analysiert. Durch die Verwendung oxidierender Transportmittel kann das Übergangsmetalloxid nach Beendigung des Versuches in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen, als es im Ausgangsbodenkörper eingesetzt wurde.

#### 9.1.1 Experimentelle Auswertung

Zu den experimentellen Bedingungen wird auf die Ausführungen in Kapitel 6.1 verwiesen, d. h. bei allen Transportversuchen beträgt das Ampullenvolumen 40 ml ( $h = 20$  cm,  $\varnothing = 1,6$  cm), der Transportmitteldruck 0,6 bar und die eingesetzte Gesamtbodenkörpermenge ca. 2 g. Bei den in der folgenden Tabelle 9.1 aufgeführten Versuchsergebnissen wurde die Bodenkörperzusammensetzung von 10,0 mmol Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1,4 mmol des entsprechenden Metalloxids der Oxidationsstufe II eingesetzt, um eine weitgehend dotierte Mischphase und nicht den thermodynamisch stabileren Spinell zu erhalten. Der Temperaturgradient betrug 1000 → 900 °C. Die Produktzusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt, wobei die Analysendaten mit ± 3 abs.% Fehler behaftet sind. Ergänzend wurden die erhaltenen Phasen über Pulverdiffraktogramme charakterisiert.

**Tab. 9.1** Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MnO)-Ausgangsbodenkörper unter Verwendung verschiedener Transportmittel (1000 → 900 °C)

| Nr. | TM                              | SBK<br>(Phase)   | TR<br>[mg·h <sup>-1</sup> ] | Gitterparameter |           |           |           | V <sub>Zelle</sub><br>[10 <sup>-6</sup> pm] |
|-----|---------------------------------|--|-----------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|---|
|     |                                 |  |                             | a [pm]          | b [pm]    | c [pm]    | β [°]     |   |
| 1   | Cl <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1,77                        | 1223,14(9)      | 303,71(1) | 580,22(3) | 103,81(1) | 209,31                                      |
| 2   | HgCl <sub>2</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,32                        | 1223,09(8)      | 303,80(4) | 580,23(2) | 103,79(2) | 209,32                                      |
| 3   | TeCl <sub>4</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,18                        | 1223,11(8)      | 303,79(2) | 580,24(1) | 103,78(1) | 209,31                                      |
| 4   | Br <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MnO)                             | 0,44                        | 1222,08(9)      | 303,65(7) | 580,20(8) | 103,85(5) | 209,04                                      |
| 5   | HgBr <sub>2</sub>               | Quarzreaktion  |                             |                 |           |           |           |   |
| 6   | HCl                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MnO)                             | 0,07                        | 1222,56(9)      | 303,59(6) | 579,98(9) | 103,82(2) | 209,20                                      |
| 7   | I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                 | 0,41                        | 832,96(3)       |           |           |           | 577,93                                      |

**Tab. 9.2** Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(FeO)-Ausgangsbodenkörper unter Verwendung verschiedener Transportmittel (1000 → 900 °C)

| Nr. | TM                              | SBK<br>(Phase)   | TR<br>[mg·h <sup>-1</sup> ] | Gitterparameter |           |           |           | V <sub>Zelle</sub><br>[10 <sup>-6</sup> pm] |
|-----|---------------------------------|--|-----------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|---|
|     |                                 |  |                             | a [pm]          | b [pm]    | c [pm]    | β [°]     |   |
| 8   | Cl <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 2,17                        | 1223,24(9)      | 303,89(8) | 580,31(5) | 103,85(4) | 209,37                                      |
| 9   | HgCl <sub>2</sub>               | FeGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                 | 0,02                        | 832,56(3)       |           |           |           | 577,09                                      |
| 10  | TeCl <sub>4</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,17                        | 1223,47(9)      | 303,91(1) | 580,27(3) | 103,83(1) | 209,50                                      |
| 11  | Br <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1,44                        | 1223,08(8)      | 303,75(7) | 580,29(6) | 103,85(9) | 209,32                                      |
| 12  | HgBr <sub>2</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,01                        | 1223,45(10)     | 303,90(2) | 580,26(5) | 103,83(1) | 209,49                                      |
| 13  | HCl                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 3,33                        | 1223,56(9)      | 303,79(6) | 579,99(9) | 103,85(2) | 209,32                                      |
| 14  | I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | Fe(metallisch)   | 0,83                        |                 |           |           |           |   |

**Tab. 9.3** Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO)-Ausgangsbodenkörper unter Verwendung verschiedener Transportmittel (1000 → 900 °C)

| Nr. | TM                              | SBK<br>(Phase)                       | TR<br>[mg·h <sup>-1</sup> ] | Gitterparameter |           |           |           | V <sub>Zelle</sub><br>[10 <sup>-6</sup> pm] |
|-----|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|---|
|     |                                 |                                      |                             | a [pm]          | b [pm]    | c [pm]    | β [°]     |   |
| 15  | Cl <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO) | 0,48                        | 1223,56(9)      | 303,79(1) | 580,65(3) | 103,92(1) | 209,49                                      |
| 16  | HgCl <sub>2</sub>               | CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 0,02                        | 831,26(13)      |           |           |           | 574,40                                      |
| 17  | TeCl <sub>4</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO) | 0,24                        | 1223,64(11)     | 303,81(1) | 580,35(9) | 103,90(5) | 209,43                                      |
| 18  | Br <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO) | 0,08                        | 1223,48(14)     | 303,75(8) | 580,29(9) | 103,88(8) | 209,36                                      |
| 19  | HgBr <sub>2</sub>               | CoO(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,01                        | 427,13(19)      |           |           |           | 77,93                                       |
| 20  | HCl                             | <i>inhomogen</i>                     | 19,18                       |                 |           |           |           |   |
| 21  | I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | Co(metallisch)                       | 0,05                        |                 |           |           |           |   |

**Tab. 9.4** Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NiO)-Ausgangsbodenkörper unter Verwendung verschiedener Transportmittel (1000 → 900 °C)

| Nr. | TM                              | SBK<br>(Phase)                   | TR<br>[mg·h <sup>-1</sup> ] | Gitterparameter |        |        |       | V <sub>Zelle</sub><br>[10 <sup>-6</sup> pm] |
|-----|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------|--------|--------|-------|---|
|     |                                 |                                  |                             | a [pm]          | b [pm] | c [pm] | β [°] |   |
| 22  | Cl <sub>2</sub>                 | <i>kein Transport</i>            |                             |                 |        |        |       |   |
| 23  | HgCl <sub>2</sub>               | NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0,54                        | 826,13(3)       |        |        |       | 563,83                                      |
| 24  | TeCl <sub>4</sub>               | NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0,10                        | 826,03(6)       |        |        |       | 563,62                                      |
| 25  | Br <sub>2</sub>                 | <i>kein Transport</i>            |                             |                 |        |        |       |   |
| 26  | HgBr <sub>2</sub>               | <i>kein Transport</i>            |                             |                 |        |        |       |   |
| 27  | HCl                             | <i>Quarzreaktion</i>             |                             |                 |        |        |       |   |
| 28  | I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | Ni(metallisch)                   | 0,96                        |                 |        |        |       |   |

**Tab. 9.5** Erhaltenes Produkt der Transportversuche Ga<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit MO bei Verwendung verschiedener Transportmittel (Zusammenfassung)

| TM                              | MnO  | FeO  | CoO                                  | NiO                              |
|---------------------------------|--|--|--------------------------------------|----------------------------------|
| Cl <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO) | kein Transport                   |
| HgCl <sub>2</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | FeGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                 | CoGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| TeCl <sub>4</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO) | NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Br <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MnO)                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CoO) | kein Transport                   |
| HgBr <sub>2</sub>               | Quarzreaktion  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | CoO(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | kein Transport                   |
| HCl                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MnO)                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | inhomogen                            | Quarzreaktion                    |
| I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | MnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                 | Fe (metallisch)  | Co (metallisch)                      | Ni (metallisch)                  |

Im Spinell der Form MGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beträgt der Anteil des Übergangsmetalls mit der Oxidationsstufe II entsprechend den EDX-Analysen 30 – 35 At%, bezogen auf Σ(Metall) = 100 %. Die Röntgendiffraktogramme geben zusätzliche Informationen zum Gittertyp (Spinell- oder Korundstruktur). Die Produkte mit Korundstruktur der Versuche 1 bis 3, 8, 10 bis 13 enthielten ca. 15 bis 25 At% des jeweiligen Übergangsmetalls Mn oder Fe. Unter Beachtung der Neutralitätsbedingung im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkristall kann dieser hohe Anteil nur verstanden werden, wenn die Oxide des Mangans und Eisens mit der Oxidationsstufe III vorliegen. In den Versuchen 4, 6, 15, 17 und 18 ergaben die EDX-Analysen eine Zusammensetzung von bis zu 5 At% des jeweiligen Übergangsmetalls Mn oder Co und ca. 95 At% Ga, bezogen auf Σ(Metall) = 100 %. Aufgrund der gleichen Farbe der Produkte aus den Versuchen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MnO mit HCl und Br<sub>2</sub> kann man auch auf gleiche Oxidationsstufen für beide Produkte schließen, zumal sie den gleichen Dotierungsgehalt aufweisen. Die Farbintensität der Kristalle, die mit Hilfe der Transportmittel HgCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> und TeCl<sub>4</sub> erhalten wurden, reicht bis ins schwarze, trotz ähnlichen Mn-Anteils im Gallium(III)-oxid (Abbildungen 9.3 a bis d).

Das kristalline Produkt des chemischen Transports von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CoO mit HCl (Versuch 20) weist ein deutliches „inneres“ Konzentrationsgefälle auf, das von der Spinellzusammensetzung bis zur Zusammensetzung des reinen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reicht (Abbildung 9.1).



**Abb. 9.1** Digitalkameraaufnahme eines inhomogenen  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{CoO})$ -Kristalls

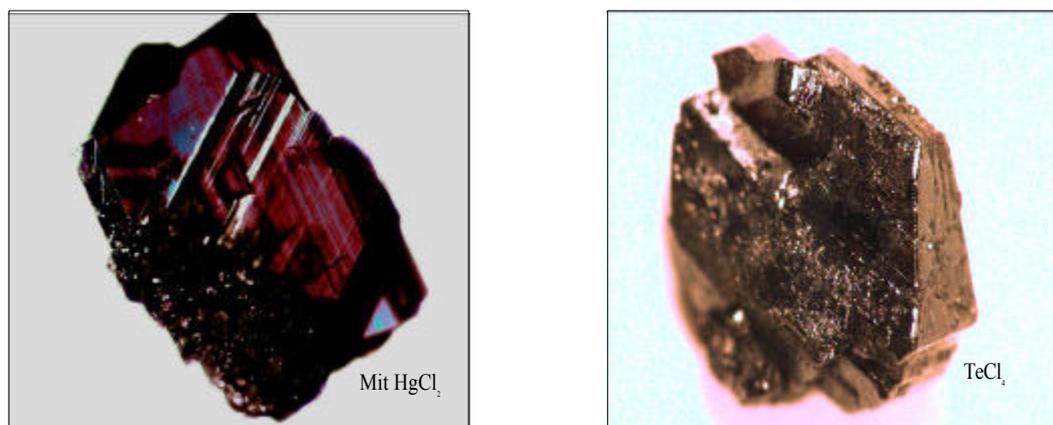
Das Transportmittel  $\text{I}_2 / \text{S}_x$  erzeugt eine reduzierende Atmosphäre in der Transportampulle. Aus diesem Grund treten Eisen, Cobalt und Nickel als metallische Kugeln im Produkt auf. Nur mit den Transportmitteln  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{TeCl}_4$  konnte die Spinellphase  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  abgeschieden werden. Das Produkt weist den entsprechenden kubischen Kristallhabitus auf (Abb. 9.2), der für die Korundstruktur im Falle der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Dotierung nicht üblich ist.



**Abb. 9.2** Digitalkameraaufnahme eines  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ -Kristalls



**Abb. 9.3 a, b** Vergleichsaufnahmen mit der Digitalkamera der  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{MnO})$ -Versuche mit dem Transportmittel  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$



**Abb. 9.3 c, d** Vergleichsaufnahmen mit der Digitalkamera der  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{MnO})$ -Versuche mit dem Transportmittel  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{TeCl}_4$

### 9.1.2 Diskussion

Mit Hilfe des Programms CVTrans ist die Zusammensetzung der Gasphase für die Transportmittel HCl, Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> über einem Bodenkörper Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MO auflösungsseitig mit einem Molverhältnis Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MO = 10,0 : 1,4 in den folgenden Abbildungen 9.4 bis 9.8 dargestellt. Die Berechnung erfolgte für den Temperaturbereich 700 °C < T < 1100 °C bei Abscheidung der Phasen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MO) und MGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, einem Gesamtdruck von 0,6 atm und mit Berücksichtigung von 0,02 atm H<sub>2</sub>O aus der Quarzwand.

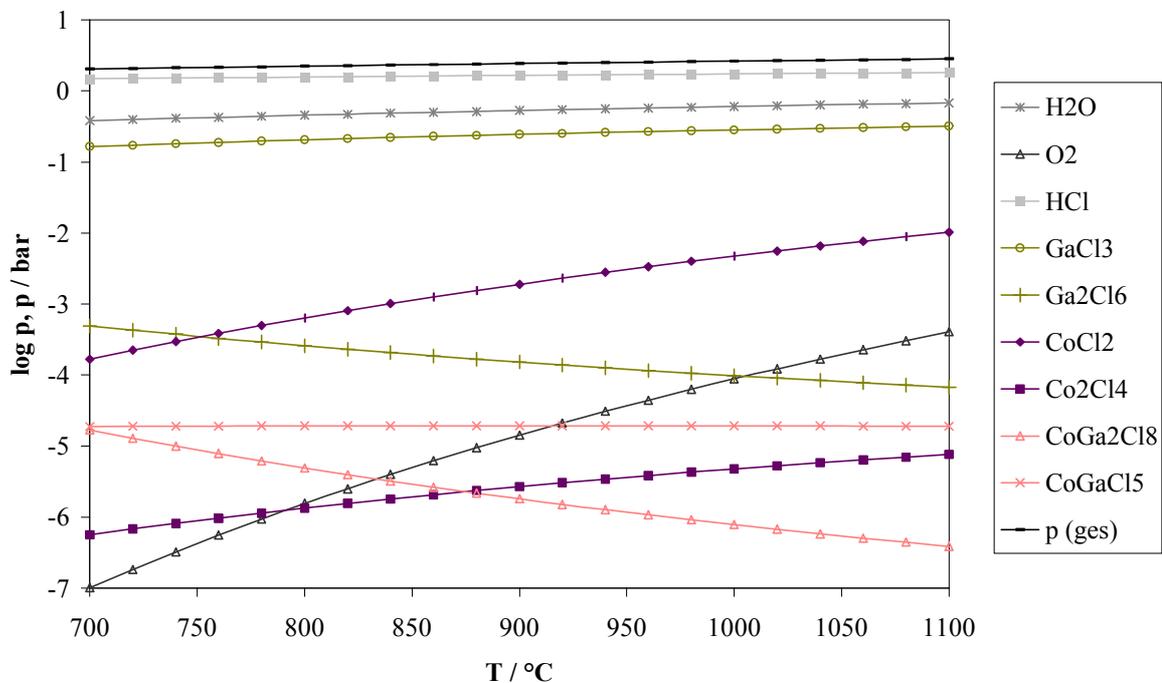
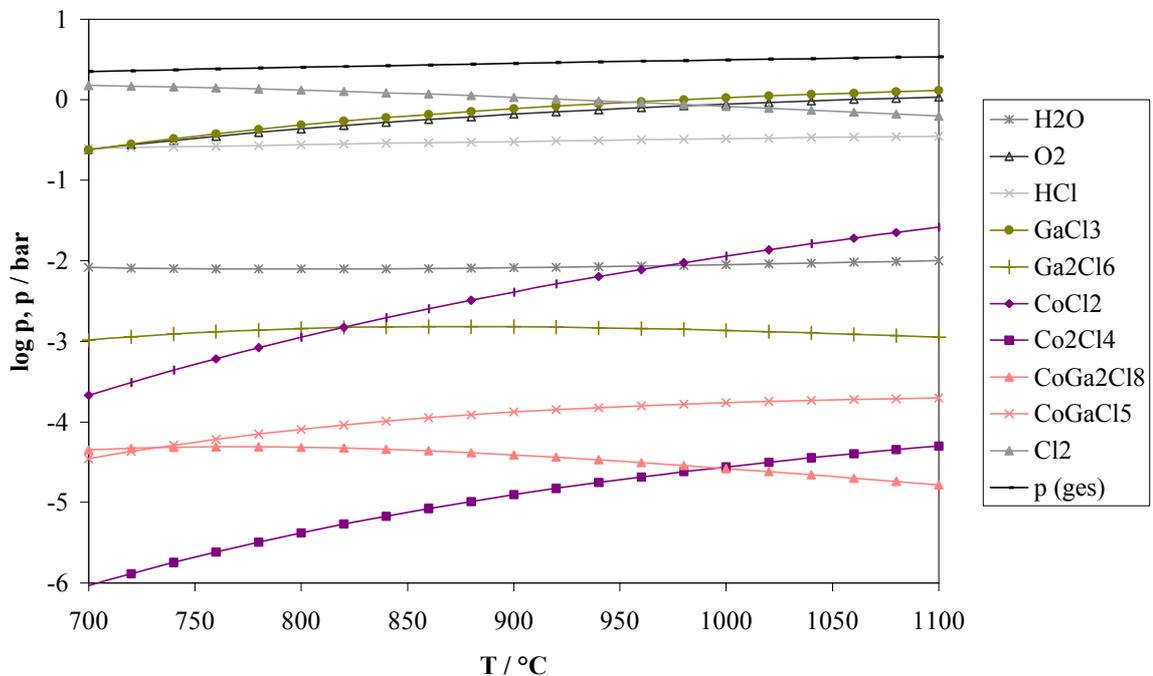


Abb. 9.4 Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO) mit dem Transportmittel HCl

Die Gasphasenlöslichkeiten von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CoO werden mit dem Transportmittel HCl und Cl<sub>2</sub> durch die Partialdrucke der monomeren Gallium(III)- und Cobalt(II)-chloride bestimmt. Der Vergleich der Abbildung 9.4 mit 9.5 zeigt jedoch unterschiedliche Partialdruckdifferenzen im maßgeblichen Temperaturbereich des GaCl<sub>3</sub>. Im für den Versuch relevanten Temperaturgradienten von 1000 → 900 °C nimmt der Partialdruck von GaCl<sub>3</sub> mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> sehr viel stärker ab, mit HCl ist dagegen kaum ein Abfall im entscheidenden Temperaturgradienten für GaCl<sub>3</sub> zu erkennen. CoO wird deshalb zunächst in höheren Konzentrationen

nen abgeschieden als es für eine Dotierung im Gallium(III)-oxid notwendig gewesen wäre. Es bildet sich erst der Spinell bis der Ausgangsbodenkörper so stark an Cobalt(II)-oxid verarmt, daß die Konzentration des Gallium(III)-oxids im Produkt mit der Versuchsdauer steigt. Mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> ist der Partialdruck für GaCl<sub>3</sub> zwar auch um 3 Größenordnungen höher als der für CoCl<sub>2</sub>, aber die Steigungen dieser Partialdrucke sind vergleichbar, wodurch die Dotierung von CoO in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> möglich ist. Diese Berechnungen befinden sich im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.



**Abb. 9.5** Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO) mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub>

Im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MO mit dem Transportmittel Br<sub>2</sub> ist im Temperaturgradienten von 1000 → 900 °C überwiegend das monomere Gallium(III)-bromid die transportwirksame Gaspezies. In die Berechnungen wurden auch die Partialdrucke von Ga<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> und der Gasphasenkomplex MnGaBr<sub>5</sub> in die Rechnung einbezogen. Sie sind aber aufgrund der sehr geringen Partialdrucke für den chemischen Transport unwirksam und sind in den folgenden Abbildungen 9.6 bis 9.8 nicht aufgeführt.

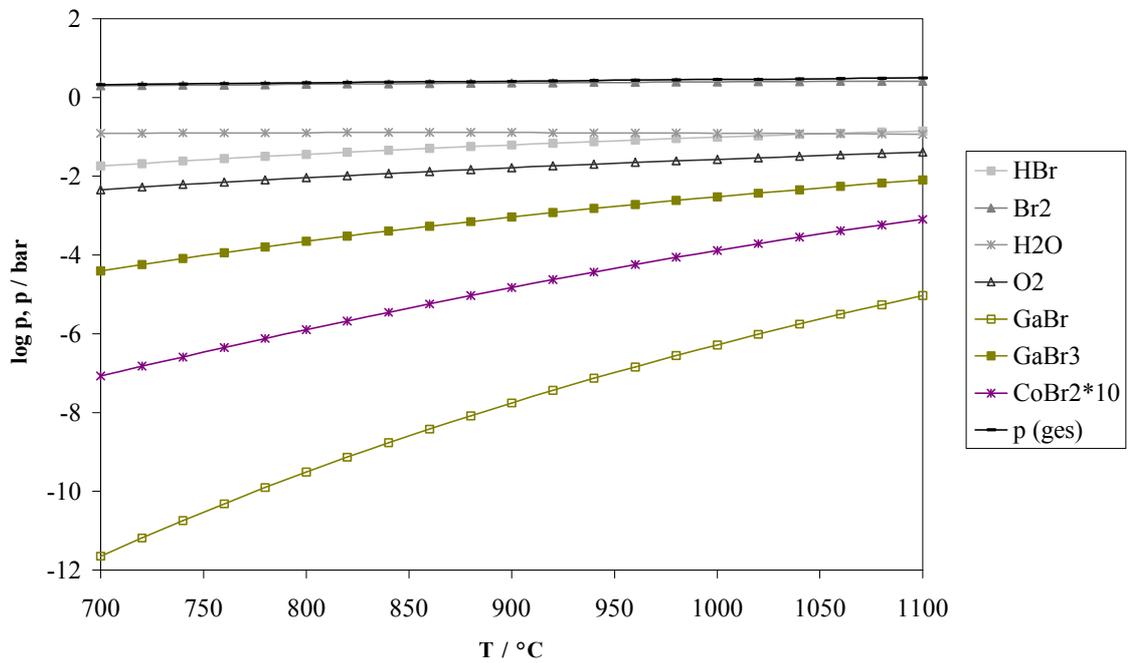


Abb. 9.6 Gasphase über  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{CoO})$  mit dem Transportmittel  $\text{Br}_2$

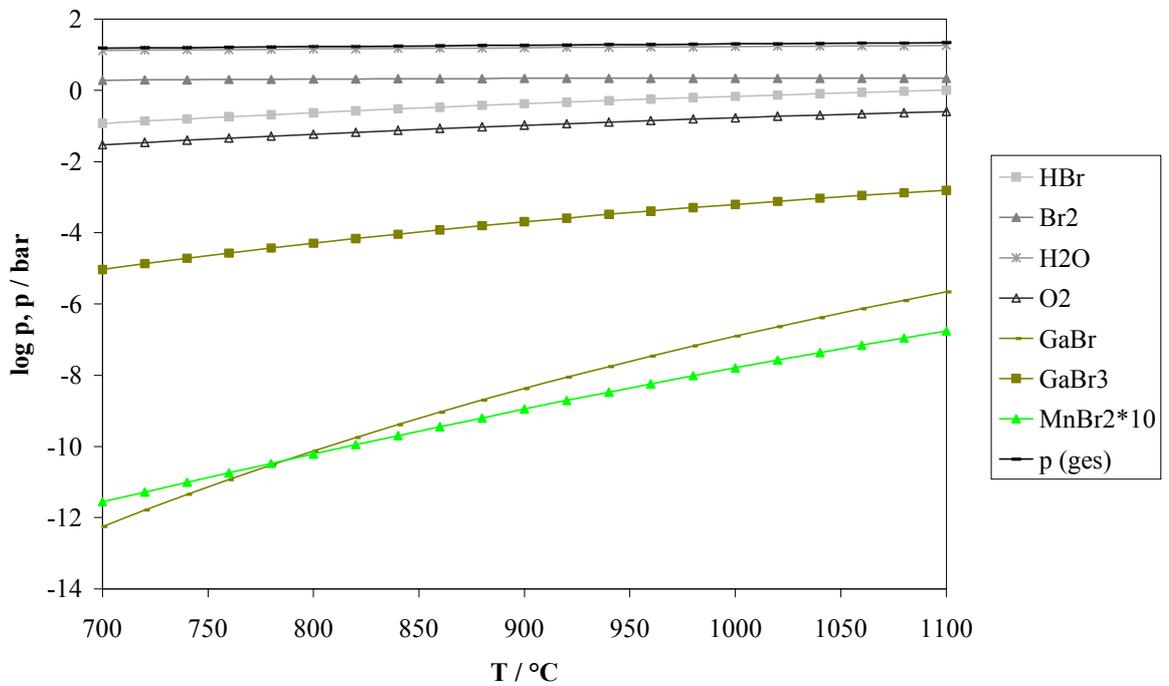
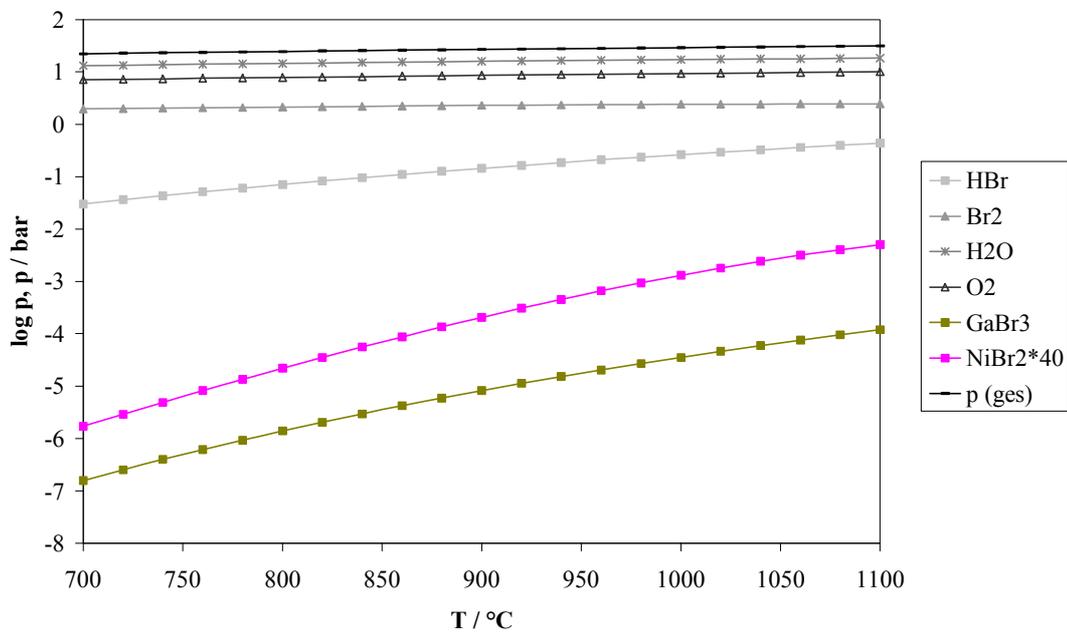


Abb. 9.7 Gasphase über  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{MnO})$  mit dem Transportmittel  $\text{Br}_2$

Im Experiment konnte man MnO- und CoO-dotierte Gallium(III)-oxid-Kristalle erhalten, nicht aber mit NiO. Die Partialdrucke von  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{MnBr}_2$  steigen, wie auch der Partialdruck von  $\text{NiBr}_2$  mit der Temperatur. Aber der Partialdruck des  $\text{NiBr}_2$  ist mindestens um 30 Größenordnungen kleiner und der Partialdruck des  $\text{GaBr}$  ist in diesem System sogar so irrelevant, daß dieser in der folgenden Abbildung nicht mehr auftaucht. Somit können auch diese experimentellen Ergebnisse mit den thermodynamischen Modellrechnungen erklärt werden.



**Abb. 9.8** Gasphase über  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{NiO})$  mit dem Transportmittel  $\text{Br}_2$

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

Je nach Präparationsbedingungen, die von der Temperatur und der Versuchsdauer abhängig sind, kann durch Feststoffsynthese im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO nur die Spinellphase ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gewonnen werden. Ergänzend zu dem bekanntem Phasendiagramm [9-01], können auch die Randphasen mit einer geringen gegenseitigen Löslichkeit von ZnO und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten werden [9-02]. Diese drei Phasen im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO sind mit Hilfe der chemischen Transportreaktion in kristalliner Form darstellbar [9-03]. Die experimentellen Ergebnisse können mit Modellrechnungen erfaßt werden.

### 9.2.1 Experimentelle Auswertung

Zur Darstellung der drei möglichen Phasen im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO wurden die binären Oxide gemeinsam dem chemischen Transport mit Cl<sub>2</sub> bei einer Transporttemperatur von 900 → 800 °C unterworfen, bei experimentellen Randbedingungen, wie sie in Kapitel 6.1 aufgeführt sind. In der Literatur existieren zahlreiche Abhandlungen zum Transport der binären Oxide Zinkoxid und Gallium(III)-oxid. Literaturangaben zu verwendeten Transportmitteln sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt. Die experimentellen Ergebnisse in Tabelle 9.6 geben einen Überblick über die dargestellten Phasen, die mittels EDX-Analyse und Pulverdiffraktometrie charakterisiert wurden.

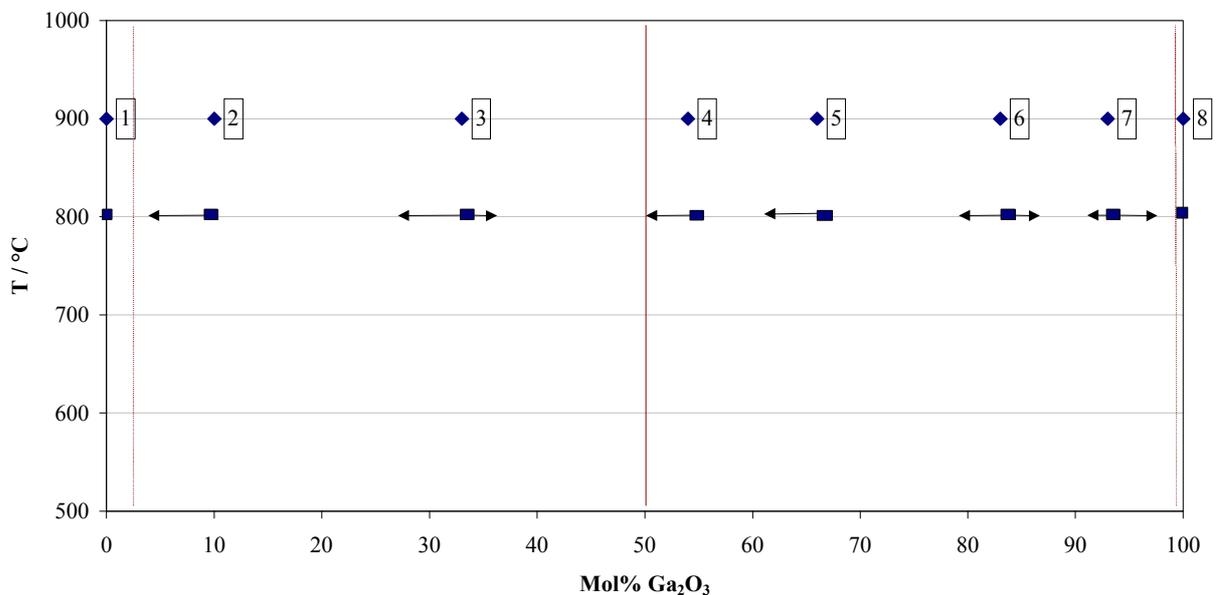
Mit zunehmenden Anteil von Zinkoxid im Quellenbodenkörper kann neben der Randphase Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO) auch die Spinellphase ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erhalten werden. Zn<sup>2+</sup>-Ionen lösen sich bis zu maximal 3 At% im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Kristalle wuchsen in Kompaktkristallen bis zu 8 mm Durchmesser. Die Spinellphase konnte teilweise in einkristalliner Form gewonnen werden. Lag der Zinkoxid-Anteil im Quellenbodenkörper deutlich über dem des Gallium(III)-oxids, stieg auch der Betrag der Transportrate für die ZnO(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Phase im Senkenbodenkörper, mit einer Löslichkeit der Ga<sup>3+</sup>-Ionen von 1 At% im ZnO. Diese Kristalle haben einen dünnblättrigen Kristallhabitus in unregelmäßiger Form, ca. 10 mm „Durchmesser“ und sind transparent mit hellgrüner Farbe.

Ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen der folgenden Tabelle sind auch die Phasen mit den theoretischen Transportraten aufgeführt, die mit Hilfe des CVTrans-Programms berechnet werden konnten.

**Tab. 9.6** Experimentelle Ergebnisse im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO-System im Vergleich zu den Modellrechnungen mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> (900 → 800 °C)

| Nr. | QBK<br>[Mol · 10 <sup>3</sup> ] |                                | SBK<br>(Phase)                       | TR <sub>exp.</sub><br>[mg · h <sup>-1</sup> ] | TR <sub>theor.</sub><br>[mg · h <sup>-1</sup> ] | Gitterparameter |           |           |           | V <sub>Zelle</sub><br>[10 <sup>-6</sup> pm <sup>3</sup> ] |
|-----|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---|---|-----------------|-----------|-----------|-----------|---|
|     | ZnO                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                      |   |   | a [pm]          | b [pm]    | c [pm]    | β [°]     |   |
| 1   | 0                               | 12,1                           | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 0,69  | 9,07  | 1222,56(14)     | 303,82(3) | 580,43(5) | 103,84(6) | 209,33  |
| 2   | 1,4                             | 10,0                           | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO) | 8,27  | 7,61  | 1223,05(9)      | 303,91(2) | 580,64(4) | 103,94(5) | 209,47  |
|     |                                 |                                | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     |   | 9,58  |                 |           |           |           |   |
| 3   | 3,7                             | 9,1                            | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO) | 12,35   | 7,61  | 1223,12(11)     | 304,01(3) | 580,67(7) | 103,96(5) | 209,54  |
|     |                                 |                                | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     |   | 9,58  | 833,21(5)       |           |           |           | 578,45  |
| 4   | 7,6                             | 7,4                            | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 7,20  | 9,13  | 833,19(3)       |           |           |           | 578,41  |
| 5   | 10,2                            | 6,2                            | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 6,48  | 0,03  | 833,29(4)       |           |           |           | 578,61  |
|     |                                 |                                | ZnO(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |   | 0,51  | 325,15(2)       |           | 520,87(4) |           | 47,68   |
| 6   | 15,6                            | 3,9                            | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 6,24  | 0,03  | 833,24(4)       |           |           |           | 578,51  |
|     |                                 |                                | ZnO(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |   | 0,51  | 325,11(2)       |           | 520,85(4) |           | 47,68   |
| 7   | 20,7                            | 1,7                            | ZnO(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1,65  | 0,51  | 325,13(1)       |           | 520,88(3) |           | 47,68   |
|     |                                 |                                | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     |   | 0,03  | 833,27(3)       |           |           |           | 578,57  |
| 8   | 22,5                            | 0                              | ZnO                                  | 3,24  | 0,51  | 324,91(1)       |           | 520,50(2) |           | 47,59   |

Der Vergleich der Zusammensetzung der eingesetzten Bodenkörper mit denen der aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper macht deutlich, daß ein  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -reicher Quellenbodenkörper zu einem  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -reichen Senkenbodenkörper führt. Liegt die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers innerhalb eines Zweiphasengebietes des Phasendiagramms, so fordert die Thermodynamik die Entmischung in die jeweiligen Randphasen, z. B.  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})$  und  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Um die Anschaulichkeit der Experimente mit unterschiedlichen Bodenkörpern zu erhöhen, werden die Ergebnisse aus Tabelle 9.6 schematisch zusammengefaßt (Abb. 9.9).



**Abb. 9.9** Schematische Darstellung des Einflusses des Bodenkörpers auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Senkenbodenkörpers im System  $\text{Ga}_2\text{O}_3 / \text{ZnO}$

Auf der Isotherme bei der Transporttemperatur  $T_2 = 900 \text{ °C}$  sind die jeweiligen Quellenbodenkörperzusammensetzungen mit den Versuchsnummern aus Tabelle 9.6 gekennzeichnet. Bei der Transporttemperatur  $T_1 = 800 \text{ °C}$  weisen die Quadrate noch mal auf die Quellenbodenkörperzusammensetzungen innerhalb des Zweiphasengebiets hin. Von dort aus erfolgt die Entmischung in die beiden Randphasen der Mischungslücke entsprechend den Pfeilrichtungen. Die unterschiedlichen Pfeillängen bieten einen Vergleich zu den abgeschiedenen Produktmengen der jeweiligen Misch- und Spinellphase.

Zusätzlich zu den Versuchen mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub>, in denen die Bodenkörperzusammensetzung des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO-Systems systematisch variiert wurde, ist mit den Transportmitteln TeCl<sub>4</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, HCl und I<sub>2</sub> / S<sub>x</sub> überprüft worden, ob analoge dotierte Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)-Mischkristalle darstellbar sind. Hierzu wurde von einer konstanten Bodenkörperzusammensetzung (1,4 mmol ZnO und 10,0 mmol Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) unter den im vorigen Abschnitt erläuterten Versuchsbedingungen ausgegangen. Aus allen Versuchen wurden ausgewählte angeschliffene Kristalle auf ihre Homogenität überprüft. So zeigte das Produkt aus Versuch 12 der folgenden Tabelle, daß sich Kristallite mit der Spinellzusammensetzung ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)-Phase abgeschieden haben.

**Tab. 9.7** Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZnO)-Ausgangsbodenkörper im Vergleich zu Modellrechnungen unter Verwendung verschiedener Transportmittel

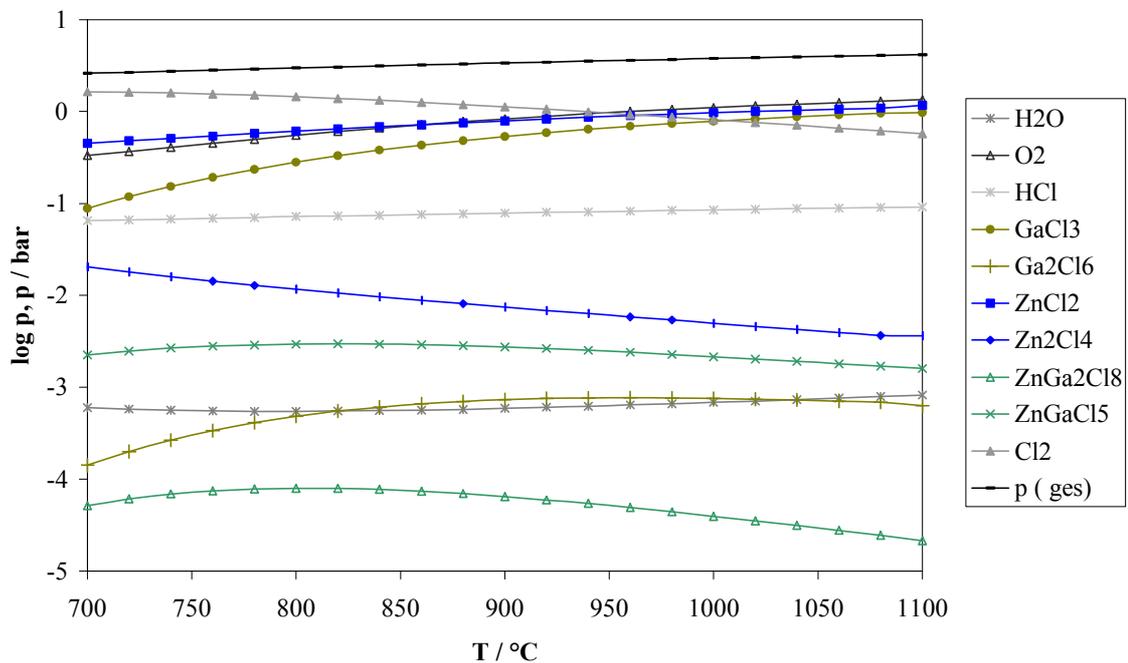
| Nr. | TM                              | SBK<br>(Phase)   | TR <sub>exp.</sub><br>[mg·h] | TR <sub>theor.</sub>   | Gitterparameter |           |           |           | V <sub>Zelle</sub><br>[10 <sup>-6</sup> pm] |
|-----|---------------------------------|--|------------------------------|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|---|
|     |                                 |  |                              |  | a [pm]          | b [pm]    | c [pm]    | β [°]     |   |
| 9   | TeCl <sub>4</sub>               | ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 3,14                         | 5,11<br>4,03 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 832,96(3)       |           |           |           | 577,93                                      |
| 10  | HgCl <sub>2</sub>               | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)<br>ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1,46                         | 0,99   | 1223,04(9)      | 303,81(1) | 580,27(3) | 103,82(1) | 209,37                                      |
|     |                                 |  |                              | 1,01   | 832,93(8)       |           |           |           | 577,86                                      |
| 11  | Br <sub>2</sub>                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)                                     | 0,64                         | 0,02<br>0,02 ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                  | 1222,08(35)     | 303,65(8) | 580,20(9) | 103,85(9) | 209,04                                      |
| 12  | HgBr <sub>2</sub>               | <i>inhomogen</i>   | 0,32                         | <0,01 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><0,01 ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                 |           |           |           |   |
| 13  | HCl                             | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO)<br>ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3,43                         | 1,37   | 1223,56(9)      | 303,59(6) | 579,92(9) | 103,80(2) | 209,20                                      |
|     |                                 |  |                              | 2,55   | 832,65(4)       |           |           |           | 577,28                                      |
| 14  | I <sub>2</sub> / S <sub>x</sub> | <i>kein Transport</i>  |                              | A  |                 |           |           |           |   |

A aufgrund fehlender thermodynamischer Daten nicht berechnet

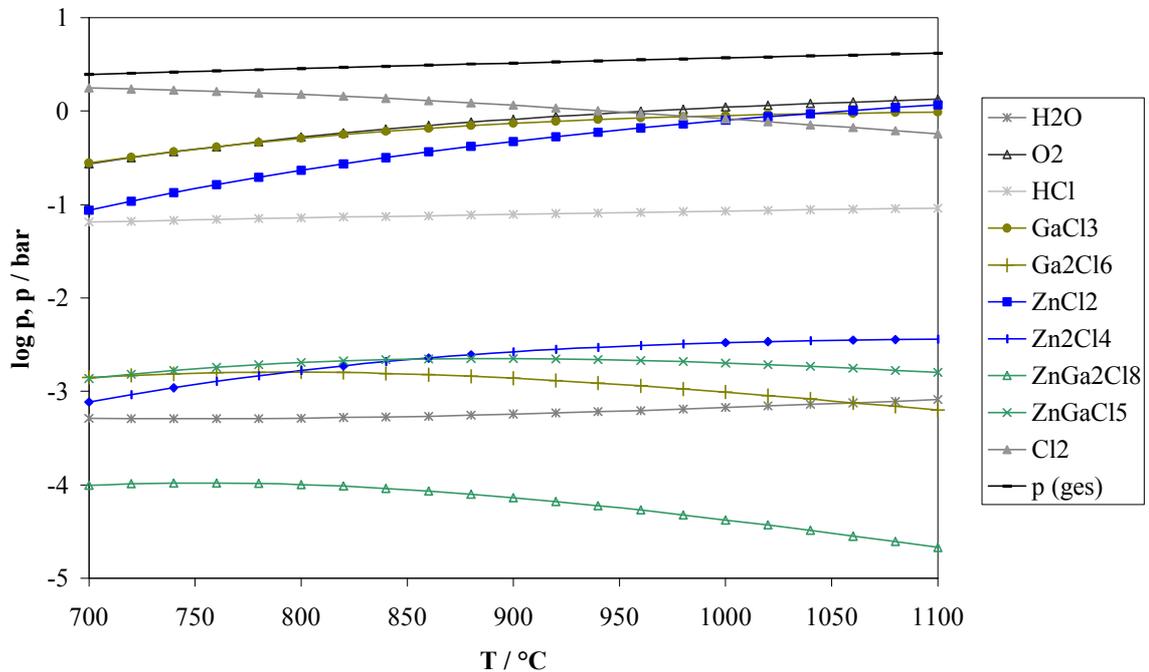
### 9.2.2 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse aus Tabelle 9.6 demonstrieren, daß es mit Hilfe des chemischen Transports möglich ist, alle Phasen im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO [9-02] abzuscheiden. Das Mengenverhältnis der eingesetzten Oxide im Quellenbodenkörper bestimmt die kristallinen Phasen, die sich auf der Senkenbodenkörperseite abscheiden. Liegt das Mengenverhältnis innerhalb einer der beiden Mischungslücken, so werden die entsprechenden Randphasen abgeschieden. Die Modellrechnungen liefern zwar Ergebnisse mit geringfügigen Abweichungen, sind aber dennoch zufriedenstellend. Hierzu wurden die thermodynamischen Daten für reines Zink(II)-oxid und Gallium(III)-oxid verwendet.

Die Berechnungen der Gasphasenzusammensetzung bei  $700\text{ °C} < T < 1100\text{ °C}$  mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> über der Bodenkörperzusammensetzung ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7,6 : 7,4 mmol (Abb. 9.10) und 1,4 : 10,0 (Abb. 9.11) wurden ebenfalls mit dem CVTrans-Programm berechnet.



**Abb. 9.10** Gasphasenspezies über dem Quellenbodenkörper der Zusammensetzung 7,6 mmol ZnO und 7,4 mmol Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub>



**Abb. 9.11** Gasphasenspezies über dem Quellenbodenkörper der Zusammensetzung 1,4 mmol ZnO und 10,0 mmol  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mit dem Transportmittel  $\text{Cl}_2$

Die Transportwirksamkeit von ZnO und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  beruht, wie zu erwarten, im wesentlichen auf den Partialdrücken der monomeren Zink- und Gallium(III)-chloride. Die abgeschiedenen Phasen, die für Versuch 2 und 4 berechnet wurden, können durch Vergleich dieser Partialdrücke bei Variation der Bodenkörperzusammensetzung verstanden werden. So ist, abhängig vom Zinkoxidanteil im Quellenbodenkörper, entweder der Partialdruck von Zinkchlorid höher als der vom Gallium(III)-chlorid (Abb. 9.10) oder umgekehrt (Abb. 9.11). Im Temperaturbereich von 900 → 800 °C, der experimentell gewählt wurde, ist der Partialdruck von  $\text{ZnCl}_2$  jedoch nur geringfügig höher, so daß sich theoretisch auch die Spinellphase abscheiden sollte. Diese Tatsache kann experimentell aufgrund der relativ kurzen Versuchsdauer nicht bestätigt werden. Aufgrund des instationären Transportverhaltens wird die Spinellphase rechnerisch nach der  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})$ -Phase abgeschieden

---

Unter Verwendung verschiedener Transportmittel wurden konstante Bodenkörperzusammensetzungen (1,4 mmol ZnO und 10,0 mmol  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt. Die berechneten Phasenfolgen zeigen gute Übereinstimmung der entsprechenden Transportraten mit den experimentellen Ergebnissen. Lediglich mit den Transportmitteln  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{Br}_2$  werden theoretisch weitere Phasen im Senkenbodenkörper ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) gefunden als im Experiment.

Das vom Experiment abweichende berechnete Ergebnis für das Transportmittel  $\text{Br}_2$  liegt sicher auch am Fehlen der thermodynamischen Daten für dimeres Zinkbromid, und an der damit auch nicht möglichen Abschätzung der entsprechenden Daten für die Gasphasenspezies  $\text{ZnGaBr}_5$  und  $\text{ZnGa}_2\text{Br}_8$ , wie sie für die chlorhaltigen Gasspezies verwendet werden konnten (im Anhang A erläutert). Dadurch ist ein Vergleich mit dem Experiment noch problematischer. Mit dem Transportmittel  $\text{TeCl}_4$  kann das vom Experiment unterschiedlich berechnete Ergebnis mit dem vorzeitig abgebrochenen Versuch begründet werden, da es sich auch hier um einen instationären Transport mit der Phasenfolge  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  nach der Mischphase  $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})$  handelt.

## 10 Dotierung von TiO<sub>2</sub> mit Oxiden zweiwertiger 3d-Metalle

Die Dotierung von Oxiden zweiwertiger Übergangsmetalle gelingt in einem Metalloxid der Oxidationsstufe III (Kapitel 9). Ebenso ist es auch möglich Oxide dreiwertiger Metalle, z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Anteil von 1 Mol% in TiO<sub>2</sub> zu lösen [10-01]. Eine einfache und chemisch plausible Dotierungsreaktion dafür ist die Kröger-Vink Notation:



Ti<sup>4+</sup> wird durch Al<sup>3+</sup> substituiert, wodurch im Rutil- bzw. Anatasgitter Sauerstoffleerstellen entstehen.

Eine Dotierung durch Oxide zweiwertiger Metalle ist in einem Wirtsgitter, dessen Metallionen die Oxidationsstufe IV haben, nicht möglich. Durch Hinzufügen stöchiometrischer Mengen entsprechender Ladungskompensatoren konnte HUND [10-02] jedoch sintertechnisch Mischphasenpigmente darstellen. Für die Dotierung von Oxiden zweiwertiger Metalle in das Rutilgitter werden folgende Einbaugleichungen postuliert:



Mit  $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, V, Cu, Pd}$

$\text{Me}^{\text{V}} = \text{As, Sb, Bi, V, Nb, Ta}$

$\text{Me}^{\text{VI}} = \text{Mo, W, U, Te.}$

Um dotierte Rutilmischphasen mit Hilfe des chemischen Transports darzustellen, sollten für alle beteiligten Oxide die Transportbedingungen ähnlich sein. Die experimentellen Bedingungen der Transportversuche für TiO<sub>2</sub> und entsprechende Literatur sind in Tabelle 6.2 und 6.3 aufgeführt. Für die Auswahl der fünf- und sechswertigen Ladungskompensatoren bietet sich ein Literaturvergleich an, der in der folgenden Tabelle 10.1 zusammengefaßt ist.

Es ist ersichtlich, daß für den chemischen Transport mit den Transportmitteln Cl<sub>2</sub> und HCl lediglich die Oxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und WO<sub>3</sub> als Ladungskompensatoren in Betracht kommen. Der chemische Transport von MoO<sub>3</sub> findet nur bei wesentlich geringeren Transporttemperaturen optimal statt. Die Oxide der fünfwertigen Elemente des Arsens, Antimons, Bismuts und Vanadiums, bzw. die Oxide der sechswertigen Metalle des Urans und Tellurs sind bei den Transporttemperaturen des TiO<sub>2</sub> zu instabil.

**Tab. 10.1** Bedingungen für den chemischen Transport einiger binärer Oxide

| Oxid                           | Transportmittel           | $T_2 \rightarrow T_1$ [°C] | Literatur     |
|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------|
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cl <sub>2</sub>           | ~ 1000 → $T_1$             | [10-03]       |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | HCl (+NbCl <sub>5</sub> ) | ~ 1000 → $T_1$             | [10-03]       |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cl <sub>2</sub>           | 900 → 700                  | [3-26]        |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | HCl                       | 1000 → 600                 | [3-26]        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | H <sub>2</sub> O          | ~ 600                      | [10-04]       |
| MoO <sub>3</sub>               | Cl <sub>2</sub>           | 500 → 400                  | [10-05]       |
| MoO <sub>3</sub>               | H <sub>2</sub> O          | ~ 700                      | [3-26]        |
| WO <sub>3</sub>                | Cl <sub>2</sub>           | 1000 → 900                 | [10-06]       |
| WO <sub>3</sub>                | HCl                       | 1000 → 900                 | [3-26, 10-06] |
| <i>Zum Vergleich:</i>          |                           |                            |               |
| TiO <sub>2</sub>               | Cl <sub>2</sub>           | 1000 → 800                 | [6-24]        |
| TiO <sub>2</sub>               | HCl                       | ~ 1000 → $T_1$             | [3-26]        |

## 10.1 Experimentelle Auswertung

Die binären Oxide wurden zu Rutilmischphasen der Zusammensetzung (Ti<sub>0,85</sub>M<sub>0,05</sub>Nb<sub>0,10</sub>)O<sub>2</sub>, (Ti<sub>0,85</sub>M<sub>0,05</sub>Ta<sub>0,10</sub>)O<sub>2</sub> und (Ti<sub>0,90</sub>M<sub>0,05</sub>W<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub>, mit den Oxiden der zweiwertigen Metalle M = Co, Fe, Mn, Ni und Zn zu jeweils ca. 2 g vermengt. Unter den Versuchsbedingungen, wie sie im Kapitel 6.2 nachzulesen sind, erfolgte der chemische Transport im Temperaturgradienten 1050 → 900 °C mit den Transportmitteln HCl und Cl<sub>2</sub>. Die in der folgenden Tabelle 10.2 aufgeführten Versuchsergebnisse waren mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> erzielt worden; mit HCl wurde starker Quarzangriff registriert. Lediglich bei Anwesenheit von FeO waren die Transportraten mit HCl ausreichend hoch, um am Produkt die üblichen EDX-Analysen und Röntgenpulveraufnahmen durchzuführen.

**Tab. 10.2** Transportergebnisse der Rutilmischphasen mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub> (Transporttemperatur: 1050 → 900 °C)

| Nr. | QBK<br>(eingesetzte stöchiometrische Mengen)                                | SBK<br>(Phase)   | TR<br>[mg · h <sup>-1</sup> ] | Gitterkonstanten<br>der Rutilphasen |        |
|-----|---|--|-------------------------------|-------------------------------------|--------|
|     |   |  |                               | a [pm]                              | c [pm] |
| 1   | TiO <sub>2</sub>  | TiO <sub>2</sub>   | 0,01                          | 459,25                              | 295,84 |
| 2   | (Ti <sub>0,85</sub> Co <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>          | 0,24                          |                                     |        |
| 3   | (Ti <sub>0,85</sub> Fe <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> * | TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | 0,42                          |                                     |        |
| 4   | (Ti <sub>0,85</sub> Mn <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>          | 0,75                          |                                     |        |
| 5   | (Ti <sub>0,85</sub> Ni <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | (Ti <sub>0,66</sub> Ni <sub>0,13</sub> Nb <sub>0,21</sub> )O <sub>2</sub>    | 0,45                          | 466,77                              | 300,42 |
| 6   | (Ti <sub>0,85</sub> Zn <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ,<br>ZnO | 0,15                          |                                     |        |
| 7   | (Ti <sub>0,85</sub> Co <sub>0,05</sub> Ta <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | (Ti <sub>0,67</sub> Co <sub>0,09</sub> Ta <sub>0,24</sub> )O <sub>2</sub>    | 0,19                          | 462,79                              | 298,47 |
| 8   | (Ti <sub>0,85</sub> Fe <sub>0,05</sub> Ta <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub> * | (Ti <sub>0,62</sub> Fe <sub>0,18</sub> Ta <sub>0,21</sub> )O <sub>2</sub>    | 0,68                          | 461,87                              | 297,56 |
| 9   | (Ti <sub>0,85</sub> Mn <sub>0,05</sub> Ta <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | (Ti <sub>0,70</sub> Mn <sub>0,23</sub> Ta <sub>0,07</sub> )O <sub>2</sub>    | 0,40                          | 462,98                              | 298,71 |
| 10  | (Ti <sub>0,85</sub> Ni <sub>0,05</sub> Ta <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | (Ti <sub>0,67</sub> Ni <sub>0,01</sub> Ta <sub>0,24</sub> )O <sub>2</sub>    | 1,18                          | 462,12                              | 297,85 |
| 11  | (Ti <sub>0,85</sub> Zn <sub>0,05</sub> Ta <sub>0,10</sub> )O <sub>2</sub>   | TiTa <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und ZnO                                     | 0,01                          |                                     |        |
| 12  | (Ti <sub>0,90</sub> Co <sub>0,05</sub> W <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub>    | (Ti <sub>0,88</sub> Co <sub>0,04</sub> W <sub>0,06</sub> )O <sub>2</sub>     | 1,43                          | 460,58                              | 296,54 |
| 13  | (Ti <sub>0,90</sub> Fe <sub>0,05</sub> W <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub> *  | (Ti <sub>0,88</sub> Fe <sub>0,05</sub> W <sub>0,07</sub> )O <sub>2</sub>     | 0,48                          | 460,46                              | 296,69 |
| 14  | (Ti <sub>0,90</sub> Mn <sub>0,05</sub> W <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub>    | (Ti <sub>0,92</sub> Mn <sub>0,03</sub> W <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub>     | 0,32                          | 461,14                              | 297,23 |
| 15  | (Ti <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,05</sub> W <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub>    | (Ti <sub>0,83</sub> Ni <sub>0,08</sub> W <sub>0,09</sub> )O <sub>2</sub>     | 0,46                          | 460,69                              | 296,78 |
| 16  | (Ti <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,05</sub> W <sub>0,05</sub> )O <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>   | 0,85                          | 459,23                              | 295,86 |

\* Transportmittel HCl

Die Versuchsergebnisse aus Tabelle 10.2 können wie folgt zusammengefaßt werden: Mit Hilfe des Niob(V)-oxids als Ladungskompensator ist nur mit NiO eine Mischphase mit Titan(IV)-oxid möglich. Die Löslichkeit von NiO und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist mehr als doppelt so hoch, wie sie in der Eduktzusammensetzung vorgegeben wurde. Dies führt auch zu der entsprechend hohen Aufweitung der Gitterkonstanten im Vergleich zu denen des reinen TiO<sub>2</sub>. Diese Mischphase wurde in kleinen, isometrischen z. T. verwachsenen Kristallen bis zu 0,5 mm Kantenlänge abgeschieden, die eine leuchtend gelbgrüne Farbe hatten.



**Abb. 10.1** Digitalkameraaufnahme eines Kristalls der Rutilmischphase  $(\text{Ti}_{0,66}\text{Ni}_{0,13}\text{Nb}_{0,21})\text{O}_2$

Die Abscheidung von Mischkristallen, die Zink(II)-oxid enthalten, gelang unter diesen Versuchsbedingungen nicht. Die Röntgenpulveraufnahmen konnten ausschließlich die stabilen Phasen der aufgeführten Niobate, Tantalate, Wolframate und reines Wolfram(VI)-oxid und Zink(II)-oxid wiedergeben.

Die Produkte der Versuche 8, 9 und 10 weisen auffällige Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung auf. Da das Verhältnis von Mn (Fe, Ni) : Ta nicht einmal innerhalb der Fehlergrenzen 1 : 2 liegt, muß davon ausgegangen werden, daß die Oxidationsstufe von Eisen, Mangan und Nickel in diesen Verbindungen nicht zwei betragen. Diese Abweichung kann auf das oxidierende Transportmittel zurückgeführt werden. Unter gleichen Versuchsbedingungen in Kapitel 9 lagen das Mangan und Eisen im Produkt auch als dreiwertige Verbindungen vor.

Nur mit WO<sub>3</sub> als Ladungskompensator konnten Rutilmischphasen mit einer Senkenbodenkörperzusammensetzung dargestellt werden, die ungefähr die der Quellenbodenkörperzu-

sammensetzung entspricht. Die Gitterkonstanten wurden, im Vergleich zu den Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltigen Kristallen, unwesentlich größer. Außerdem weist das stöchiometrische Verhältnis im Produkt von Co (Fe, Mn, Ni) : W  $\approx$  1 : 1 darauf hin, daß dieser Ladungsausgleich weitgehend durch die Oxide zweiwertiger 3d-Metalle erreicht wurde. Offensichtlich ist die Verbindung mit WO<sub>3</sub> zu diesen Oxiden zweiwertiger Übergangsmetalle stabiler als mit Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

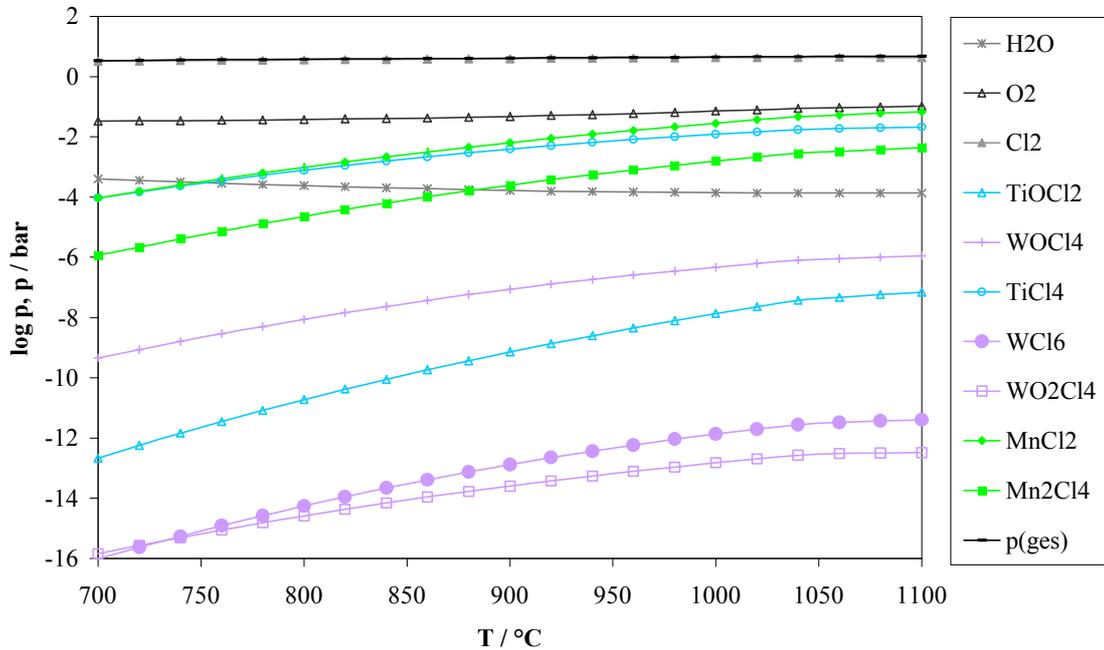
## 10.2 Diskussion

Um die unterschiedlichen Transportergebnisse der Versuche 12 bis 15 im Vergleich zu Versuch 16 zu verstehen, wurden die auftretenden Gasphasenspezies mit Hilfe des CVTrans-Programms berechnet. Als Beispiel wurde für die Versuche 12 bis 15 das Oxid des zweiwertigen Mangans gewählt, welches aufgrund ähnlicher Versuchsergebnisse als annähernd repräsentativ für CoO, FeO und NiO angenommen werden kann. Diese Berechnungen wurden wieder unter der Annahme durchgeführt, daß zusätzlich ein Druck von ca. 0,02 bar H<sub>2</sub>O aus der Quarzwand und den Edukten in der Ampulle vorherrscht.

Als mögliche feste Phasen wurden TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MnO(ZnO), Mn(Zn)WO<sub>4</sub>, Mn(Zn)TiO<sub>3</sub> und Mn(Zn)<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> berücksichtigt. Eine Rutilmischphase konnte in den Berechnungen aufgrund fehlender thermodynamischer Daten und nur sehr fehlerhafter möglicher Abschätzung nicht berücksichtigt werden. Bei beiden Versuchen wurde ein instationäres Abscheidungsverhalten der Produkte berechnet. Enthält der Quellenbodenkörper Mangan als zweiwertiges Oxid, wurde zuerst TiO<sub>2</sub>, anschließend neben TiO<sub>2</sub> auch MnWO<sub>4</sub> abgeschieden. Dieses Manganwolframat wurde experimentell nicht im Produkt gefunden. Weil aber die Berechnungen den MnO- und WO<sub>3</sub>-Anteil in der Rutilphase ausschließen, konnte sich die Quellenbodenkörperseite in der Weise an diesen Oxiden anreichern, wodurch der Vergleich mit dem Experiment fehlerhaft wird.

Die Berechnungen, die ZnO im Quellenbodenkörper beinhalten, schließen jeglichen Anteil an Zink im Senkenbodenkörper aus. Es werden ausschließlich TiO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> nacheinander abgeschieden. Diese Aussage kann mit dem Experiment bestätigt werden.

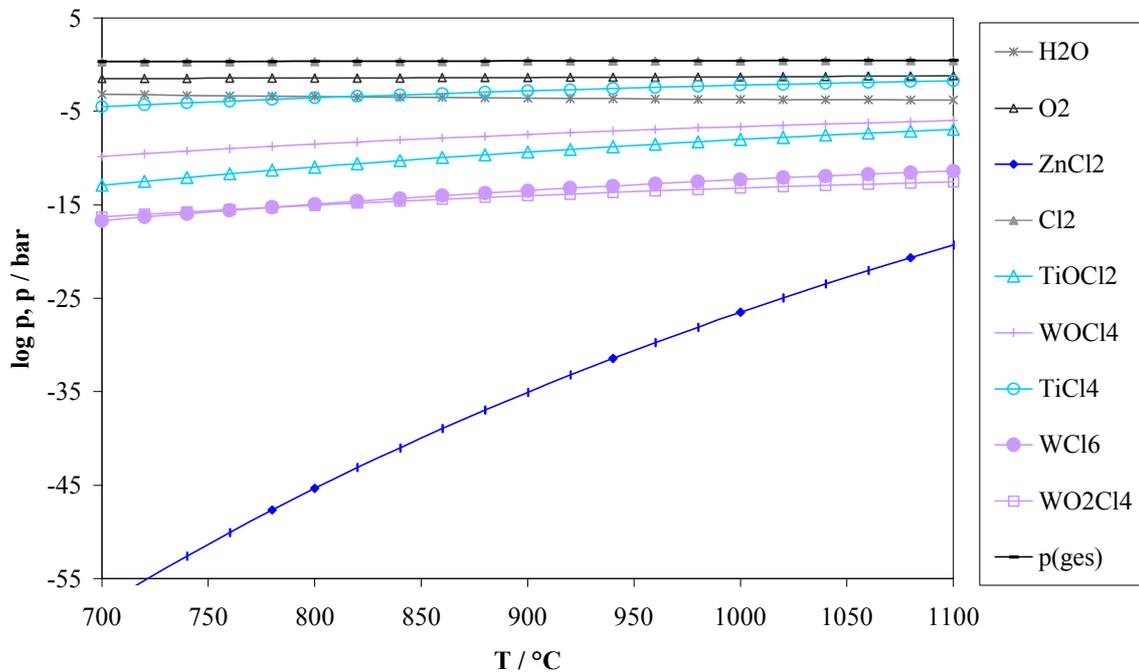
Die folgende Abbildung 10.2 gibt die Gleichgewichtspartialdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur für die Ausgangsbodenkörpermenge 21,6 mmol TiO<sub>2</sub>, 1,2 mmol WO<sub>3</sub> und 1,2 mmol MnO wieder, so wie sie auch im Versuch 14 eingesetzt wurde.



**Abb. 10.2** Gasphasenspezies im System TiO<sub>2</sub> (WO<sub>3</sub>, MnO) mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub>

Aus Abbildung 10.2 geht hervor, daß MnCl<sub>2,g</sub> für MnO, TiCl<sub>4,g</sub> für TiO<sub>2</sub> und WOCl<sub>4,g</sub> für WO<sub>3</sub> die transportwirksamen Gasspezies sind. Aufgrund der höheren Partialdruckdifferenz für MnCl<sub>2,g</sub> im Vergleich zu TiCl<sub>4,g</sub> im Temperaturbereich von 1050 → 900 °C sollte eine Anreicherung des Mangans im Senkenbodenkörper, z. B. als MnTiO<sub>3</sub> oder Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> erwartet werden. Diese Phasen wurden aber experimentell nicht gefunden. Dieses vom Experiment abweichende Ergebnis kann nur aufgrund der ungenauen thermodynamischen Daten verstanden werden.

Interessant ist ein Vergleich mit der folgenden Abbildung 10.3, in der die Partialdrucke der Gasphasenspezies für das System TiO<sub>2</sub> (WO<sub>3</sub>, ZnO) wiedergegeben wird. Hier ist deutlich die Unwirksamkeit der Gasphasenspezies ZnCl<sub>2,g</sub> für den chemischen Transport zu erkennen (der noch geringere Partialdruck für Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4,g</sub> konnte nicht mehr abgebildet werden).



**Abb. 10.3** Gasphasenspezies im System TiO<sub>2</sub> (WO<sub>3</sub>, ZnO) mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub>

Im System TiO<sub>2</sub> (WO<sub>3</sub>, ZnO) ist, wie anhand der vorigen Berechnung erläutert, TiCl<sub>4,g</sub> für TiO<sub>2</sub> und die Gasspezies WOCl<sub>4,g</sub> für den chemischen Transport der WO<sub>3</sub>-Phase dominierend. Da der Partialdruck für die Gasspezies ZnCl<sub>2,g</sub> unter diesen berechneten Bedingungen praktisch unwirksam ist, kann eine Mischkristallbildung mit TiO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> nicht erfolgen. Dieser Sachverhalt wird auch im Experiment 16 beobachtet.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Bei den Verbindungen der Nebengruppenelemente trifft man je nach Zentralatom, Oxidationszustand und Liganden bevorzugt bestimmte Koordinationspolyeder am Zentralatom an. So treten mit Oxidationszahlen II in der Reihe der 3d-Elemente vom Titan bis zum Nickel vorzugsweise Oktaeder auf und Tetraeder bei Zink. Zunächst könnte man meinen, daß über die Monoxide der 3d-Metalle schon alles bekannt ist, und daß ihre Eigenschaften leicht verständlich sein sollten. Tatsächlich sind jedoch die Eigenschaften und Strukturen dieser Oxide so interessant, daß sie immer wieder untersucht worden sind. Insbesondere zeigt sich an ihnen, wie gemischte Oxidationszustände und Defekte zu Nichtstöchiometrie führen. Ihr chemischer Charakter als milde bis aggressive Reduktionsmittel spiegelt sich in den verschiedenen Wegen ihrer Darstellung wider.

Es war daher das Ziel dieser Arbeit, über den chemischen Transport, im jeweiligen System der Übergangsmetalloxide, definierte, homogen zusammengesetzte Mischphasen aus der Gasphase abzuscheiden. Auf diese Weise konnten teilweise ungewöhnliche Koordinationspolyeder für die gelösten Verbindungen im Wirtsgitter erzeugt werden. Mit Hilfe der  $K_p$ -Methode und des Programms CVTrans waren qualitative Aussagen bezüglich der thermodynamischen Eigenschaften der Transportsysteme möglich. Die Transportbeobachtungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

(1)

Als Beispiel isotyp kristallisierender Oxide zweiwertiger 3d-Metalle wurden CoO und NiO untersucht. Dieses System weist erwartungsgemäß eine vollständige Mischbarkeit im festen Zustand auf. Es war möglich, die Zusammensetzung der transportierten Phasen gezielt durch Variation der experimentellen Bedingungen zu beeinflussen. Sowohl die Experimente als auch die Modellrechnungen demonstrierten eine NiO-Abreicherung im Senkenbodenkörper im Vergleich zum Quellenbodenkörper.

(2)

Die zweiwertigen Oxide des Titans und Vanadiums weisen große Abweichungen in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung auf. Mit diesen Oxiden wurde das Transportverhalten in Zink(II)-oxid untersucht. Es gelang weder die Abscheidung einer Phase „TiO“, noch die einer ZnO-Phase, die „TiO“ enthielt. Es konnte aber ein kristallines Produkt von ZnO mit 1 Mol% „VO“ dotiert dargestellt werden.

(3)

Das entsprechende Chromoxid des Typs MO existiert im festen Zustand nicht, da es bezüglich der Disproportionierung in Chrom(III)-oxid und metallisches Chrom instabil ist. Es war jedoch möglich, mit Hilfe des chemischen Transports CrO als feste Lösung in ZnO zu stabilisieren.

(4)

Bei den nicht isotyp kristallisierenden Oxiden der zweiwertigen Metalle Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel mit Zink(II)-oxid wurde untersucht, ob es möglich ist, die jeweiligen Mischphasen abzuscheiden. So gelang die Darstellung beider Mischphasen der jeweils maximalen Löslichkeit in den Systemen von FeO/ZnO und NiO/ZnO, wobei der Anteil der Wurtzitphasen im Produkt immer deutlich höher war. Dieses Abscheidungsverhalten konnte auch theoretisch verdeutlicht werden. In den Systemen CoO/ZnO und MnO/ZnO konnten nur die zinkoxidreichen Mischphasen der maximalen Löslichkeit abgeschieden werden. Im System MnO/ZnO wurden auch Kristalle der Zusammensetzung präpariert, die innerhalb des Homogenitätsgebietes im Phasendiagramm lagen. Diese Produkte zeichneten sich durch ihre auffällige Rotfärbung aus.

(5)

Das Transportverhalten im System CuO/ZnO erwies sich als verändert im Vergleich mit Oxiden, in denen oktaedrische Sauerstoffkoordination vorliegt. Die jeweiligen Randphasen wiesen nur geringe wechselseitige Löslichkeiten auf. Es wurde bevorzugt die CuO-reichere neben der ZnO-reichen Mischphase abgeschieden.

(6)

Mit oxidierend und reduzierend wirkenden Transportmitteln wurde das Löslichkeits- und Redoxverhalten einiger Übergangsmetalloxide in Gallium(III)-oxid untersucht. So wurden die Monoxide von Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel entsprechend ihren Standardpotentialen auch teilweise oxidiert und jeweilig entweder als  $M_2O_3$  oder als MO im  $Ga_2O_3$  gelöst. Analog den Standardpotentialen in wässriger Lösung, wird Fe(II) leichter zu Fe(III) oxidiert als  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  bzw.  $Ni^{2+}$ . Diese Redoxchemie korreliert gut mit den erhaltenen Transportprodukten.

(7)

Im System  $Ga_2O_3/ZnO$  wurden durch Variation der Quellenbodenkörperzusammensetzung alle stabilen Phasen entsprechend dem bekannten Phasendiagramm kristallin erhalten. Es war

---

möglich, sowohl die Spinellphase  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , als auch die beiden Mischphasen, die sehr geringe Löslichkeiten der jeweils anderen Komponente aufwiesen, abzuscheiden.

(8)

Mit Hilfe des chemischen Transports konnten kristalline Produkte von Rutilmischphasen erhalten werden. In dieser Weise wurden Literaturaussagen erhärtet, daß eine Dotierung von Rutil mit Oxiden des Typs MO auch mit Hilfe des chemischen Transports nur mit Ladungskompensatoren möglich ist.

Die mössbauerspektroskopischen Untersuchungen am kristallinen  $\text{ZnO}(\text{FeO})$ -Produkt und die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen der  $\text{ZnO}(\text{MnO})$ -Kristalle mit zwei unterschiedlichen MnO-Gehalten erlaubten Einblicke in die strukturellen Deformationen der Wurtzitstrukturen. Ursachen für die intensive Rotfärbung der  $\text{ZnO}(\text{MnO})$ -Phase ließ sich gegenwärtig nicht eindeutiger klären. Wünschenswert wären deshalb noch intensivere Untersuchungen zu diesen Systemen. So waren z. B. keine Einkristallstrukturbestimmungen an der  $\text{ZnO}(\text{FeO})$ -Phase möglich, weil im Transportprodukt davon keine Einkristalle vorlagen.

Eine eindeutigere Klärung der Oxidationsstufen von Chrom und Vanadium in den  $\text{ZnO}(\text{CrO}, \text{VO})$ -Mischphasen wäre erstrebenswert. Mit magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ist diese Bestimmung durchaus möglich. Aufgrund der geringeren Anzahl ungepaarter Elektronen von Chrom und Vanadium mit der Oxidationsstufe +II im Vergleich zum zweiwertigen Mangan ist aber für eine solche Messung erheblich mehr Produkt notwendig, zumal der Anteil dieser Komponenten im  $\text{ZnO}$  sehr gering ist. Hieran wird in Zukunft noch gearbeitet.

Für jedes durch  $\text{M}^{2+}$  substituierte  $\text{Ga}^{3+}$  wird zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität eine Leerstelle an einem  $\text{O}^{2-}$ -Platz erzeugt; das Vorhandensein dieser Leerstellen verbessert die Beweglichkeit der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Durch diese Sauerstoffionenleitfähigkeit könnten sich attraktive technische Anwendungen, z. B. als elektrochemische Festkörpersensoren, ergeben.

---

## Literaturverzeichnis

- [1-01] S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**.
- [1-02] R. Neddermann, *Dissertation*, Universität Hannover **1997**.
- [1-03] J. Deichsel, *Dissertation*, Universität Hannover **1998**.
- [1-04] R. Nitsche, W. J. Merz, *Helv. Phys. Acta* **1962**, 35, 275.
- [1-05] L. Krausbauer, R. Nitsche, P. Wild, *Physica* **1965**, 31, 113.
- [1-06] D. L. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, 26, 1145.
- [1-07] Z. Hauptmann, *Czech. J. Phys.* **1962**, B 12, 148.
- [1-08] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 378, 71.
- [1-09] O. Teller, M. Martin, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 475.
- [2-01] W. J. Moore, M. T. Shim, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 802.
- [2-02] K. Hauffe, H. Pfeiffer, *Z. Metallkunde* **1953**, 44, 27.
- [2-03] M. W. Davies, F. D. Richardson, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 604.
- [2-04] H. H. Baumbach, H. Dünwald, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **1933**, 22, 226.
- [2-05] W. Schottky, *Z. Elektrochem. u. Angew. Phys. Chem.* **1959**, 58, 33.
- [2-06] C. Wagner, H. H. Baumbach, *Z. Phys. Chem.* **1933**, 22, 195.
- [2-07] K. Hauffe, *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer Verlag **1966**.
- [2-08] H. J. Allsopp, *J. Soc. Anal. Chem.* **1954**, 82, 474.
- [2-09] H. J. Allsopp, J. P. Roberts, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 55, 1386.
- [2-10] J. P. Roberts, J. Hutchings, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 55, 1394.
- [2-11] K. Hauffe in *Halbleiterprobleme*, Ed. W. Schottky, F. Vieweg und Sohn, **1954**, Braunschweig I, 115.
- [2-12] P. Aigrain, C. Dugas, *Z. Elektrochem.* **1952**, 56, 363.
- [2-13] J. Férée, *Bull. Soc. Chim. France* **1901**, 25 (3), 620.
- [2-14] T. Dieckmann, O. Hanf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1914**, 86, 369.
- [2-15] H. Lux, E. Proeschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 73
- [2-16] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 925 und **1970**, B26, 1046.
- [2-17] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Weinheim **1992**.
- [2-18] F. A. Grant, *Rev. Modern Phys.* **1959**, 31, 646.
- [2-19] T. Mitsuhashi, O. J. Kleppa, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1979**, 62 (7-8), 356.

- 
- [2-20] A. L. Smith, *Am. Mineral.* **1970**, 55, 264.
- [2-21] C. Rao, *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 498.
- [2-22] R. Shannon, J. Pask, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1965**, 48 (8), 391.
- [2-23] F. Schoßberger, *Z. Kristallogr.* **1942**, 104, 358.
- [2-24] T. Sasamoto, S. Enomoto, Z. Shimoda, Y. Saeki, *J. Ceram. Soc. Japan* **1993**, 101 (2), 230.
- [2-25] S. R. Yoganarasimhan, C. Rao, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 88, 1579.
- [2-26] W. F. Sullivan, S. S. Cole, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1959**, 42 (3), 127.
- [2-27] A. W. Czanderna, C. Rao, J. M. Honig, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1069.
- [2-28] S. Hishita, I. Mutoh, K. Koumoto, H. Yanagida, *Ceram. Int.* **1983**, 9 (2), 61.
- [2-29] V. G. Hill, R. Roy, E. F. Osborn, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1952**, 35, 135.
- [2-30] W. Piekarczyk, A. Pajaczkowska, *J. Cryst. Growth* **1979**, 46, 483.
- [2-31] V. G. Hill, R. Roy, E. F. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 719.
- [2-32] S. Geller, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 676.
- [2-33] S. A. Shitshukarev, G. A. Semenov, J. A. Rat'kovski, *Zh. Neorg. Khim.* **1969**, 14, 3.
- [2-34] T. Harwig, G. J. Wubs, G. J. Dirksen, *Solid State Commun.* **1976**, 18, 1223.
- [2-35] L. N. Cojocar, I. D. Alecu, *Z. Phys. Chem.* **1973**, 84, 325.
- [3-01] A. E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 345.
- [3-02] A. E. van Arkel, *Metallwirtschaft* **1934**, 13, 405.
- [3-03] E. G. Bylander, *J. Electrochem. Soc.* **1962**, 109, 1171.
- [3-04] T. O. Sedwick, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 112, 1381.
- [3-05] L. P. Hunt, E. Sirtl, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, N12, 1741.
- [3-06] V. J. Silvetri, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 81.
- [3-07] V. J. Silvetri, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, 116, 775.
- [I] *Second International Conference on Chemical Vapor Deposition (Proceedings, Los Angeles 1970)*, Editor: J. M. Blocher, Jr., C. C. Withers, New York, **1970**.
- [II] *Third International Conference on Chemical Vapor Deposition (Proceedings, Salt Lake City 1972)*, Editor: F. A. Glaski, American Nuclear Soc., Hinsdale III, **1972**.
- [III] *CVD, Chemical Vapor Deposition (Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference, Boston 1973)*, Editor: G. F. Wakefield, J. M. Blocher, Jr., The Electrochemical Soc. Princeton, New York, **1973**.
- [3-08] P. Wang, R. C. Bracken, [II], 756-787.

- 
- [3-09] A. M. Shroft, P. Letourneux, G. Duval, A. Remy, [III], 237-244.
- [3-10] J. I. Federer, K. W. Haff, W. E. Martin, D. W. Ramey, [II], 740.
- [3-11] J. G. Donaldson, F. W. Hoertel, A. A. Cochran, *J. Less Comm. Met.* **1968**, 14, 93.
- [3-12] N. D. Veigel, J. M. Blocher Jr., M. F. Browning, [II], 200.
- [3-13] P. N. Walsh,, [III], 135.
- [3-14] J. D. Theis, [II], 561.
- [3-15] K. J. Sladek, W. W. Gebert, [II], 215.
- [3-16] P. Wang, D. Robinson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1970**, 53, 617.
- [3-17] J. G. Withers, [I], 507.
- [3-18] H. E. Hintermann, H. Gass, [II], 352.
- [3-19] G. F. Wakefield, C. L. Yaws, J. A. Bloom, [III], 173 und 577.
- [3-20] R. B. Kaplan, [II], 176.
- [3-21] P. C. Felix, H. Bentner, [II], 600.
- [3-22] J. C. Withers, L. C. McCandless, [I], 393.
- [3-23] L. C. Mc Candless, J. C. Withers, [I], 499.
- [3-24] F. A. Glaski, [III], 521.
- [3-25] G. Pfaff, *Spek. der Wissenschaft* **1997**, 10, 99.
- [3-26] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [3-27] H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 51.
- [3-28] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 242.
- [3-29] R. F. Lever, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 5, 1078.
- [3-30] R. F. Lever, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 6, 1174.
- [3-31] R. R. Fergusson, T. Gabor, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, 111, 585.
- [3-32] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 212.
- [3-33] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 450, 21.
- [3-34] G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 19.
- [3-35] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 353.
- [3-36] R. Gruehn, H.-J. Schweitzer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80.
- [3-37] M. W. Richardson, B. I. Noläng, *J. Cryst. Growth* **1976**, 34, 198.
- [3-38] M. W. Richardson, B. I. Noläng, *J. Cryst. Growth* **1977**, 42, 90.
- [3-39] W. Piekarczyk, *J. Cryst. Growth* **1987**, 82, 367.
- [3-40] Turbo basic version 1.00e, *Borland International Inc.* **1987**.

- 
- [3-41] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
- [3-42] R. Glaum, R. Gruehn, O. Trappe, *Computerprogramm CV-Trans*, Universität Giessen **1997**.
- [4-01] E. R. Krefting, *Kursusbuch zur Rasterelektronenmikroskopie*, Universität Münster **1991**.
- [4-02] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Aufl., Vieweg Verlag, Braunschweig **1994**.
- [4-03] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Applied Crystallography* **1985**, 18, 367.
- [4-04] J. W. Visser, *J. Applied Crystallography* **1972**, 5, 271.
- [5-01] J. A. C. Broekart, *Analytiker-Taschenbuch*, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin **1990**, Bd. 9, 127.
- [5-02] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie, Einführung in die moderne Analytik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1986**, 248.
- [5-03] R. L. Mössbauer, *Z. Physik* **1958**, 151, 124.
- [5-04] A. Hoy, *Mössbauer-Spectroscopy, Encyclopedia of Physical Science and Technology*, New York, Academic Press **1992**, Vol. 10, 469.
- [5-05] S. Knitter, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **1995**.
- [5-06] L. C. Richard, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin **1986**.
- [5-07] G. R. Patzke, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1997**.
- [5-08] T. Dedecke, *Dissertation*, Universität Hannover **1995**.
- [5-09] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney **1956**.
- [6-01] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585.
- [6-02] F. Rosenberger, M. C. Delong, J. M. Olson, *J. Cryst. Growth* **1973**, 19, 317.
- [6-03] Gmelin, *Co 58 (A)*, 225.
- [6-04] Gmelin, *Fe 59 (B)*, 29.
- [6-05] Gmelin, *Mn 56 (CI)*, 18.
- [6-06] Gmelin, *Ni 57 (B)*, 383.
- [6-07] R. Grimes, A. Fitch, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 461.
- [6-08] B. T. M. Willis, H. P. Rooksby, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 827.
- [6-09] G. Swanson, *Nat. Bur. Standards Circ.* **1955**, 5, 45.
- [6-10] S. van Houten, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, 223, 1049.

- 
- [6-11] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Cryst. Growth* **1968**, 2, 33.
- [6-12] H. K. Bowen, W. D. Kingery, *J. Cryst. Growth* **1974**, 21, 69.
- [6-13] U. Gerlach, G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 436, 253.
- [6-14] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 11.
- [6-15] C. van de Stolpe, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1952.
- [6-16] H. Oppermann, G. Stöver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 57.
- [6-17] W. Kleber, H. Raidt, R. Klein, *Kristall und Technik* **1970**, 5 (4), 479.
- [6-18] L. Bald, M. Spiess, R. Gruehn, T. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 498, 153.
- [6-19] L. Bald, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 521, 97.
- [6-20] A. Pajaczkowska, H. Juskowiak, *J. Mat. Science* **1986**, 21, 3430.
- [6-21] A. Pajaczkowska, H. Juskowiak, *J. Mat. Science* **1986**, 21, 3435.
- [6-22] R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids, Suppl.* **1967**, 1, 215.
- [6-23] U. Gerlach, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 17.
- [6-24] T. Niemyski, W. Piekarczyk, *J. Cryst. Growth* **1967**, 1, 177.
- [6-25] G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 435, 33.
- [6-26] G. Krabbes, H. Oppermann, *Kristall und Technik* **1977**, 12 (7), 9.
- [7-01] S. Locmelis, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
- [7-02] J. A. Hedvall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1915**, 92, 381.
- [7-03] H. Schmalzried, A. Navrotsky, *Festkörperthermodynamik: Chemie des festen Zustandes*, Akademie-Verlag, Berlin **1978**, 134.
- [7-04] G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, E. Wolf, *J. Cryst. Growth* **1991**, 110, 433.
- [7-05] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5<sup>th</sup>Ed. Pergamon Press, Oxford **1983**.
- [8-01] P. Erlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, 249, 24.
- [8-02] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1978**, Bd. 2, 1364.
- [8-03] S. Westmann, C. Nordmark, *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 465.
- [8-04] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1981**, Bd. 3, 1419.
- [8-05] N. I. Shirokow, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metal* **1973**, 2, 102.
- [8-06] C. H. Bates, W. B. White, R. Ray, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 387.
- [8-07] S. Locmelis, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* zum Druck eingereicht.

- 
- [8-08] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York **1981**.
- [8-09] S. Locmelis, G. R. Patzke, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
- [8-10] C. I. M. Rooymans, *Philips Research Reports Suppl.* **1986**, No. 5.
- [8-11] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 763.
- [8-12] A. B. Woodland, C. McCammon, R. J. Angel, *Amer. Mineral.* **1997**, 82, 923.
- [8-13] J. J. Donaghy, A. T. Stewart, *Phys. Rev.* **1967**, 164, 398.
- [8-14] H. A. Weakliem, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2117.
- [8-15] D. Reinen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1965**, 69, 82.
- [8-16] O. Schmitz-Du Mont, A. Lulé, D. Reinen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1965**, 69, 76
- [8-17] A. P. B. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy (second Edition)* Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo **1984**, 569.
- [9-01] C. W. W. Hoffmann, J. J. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 30, 63.
- [9-02] H. Bremer, R. Schrödel, F. Vogt, K. P. Wendlandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 19.
- [9-03] G. R. Patzke, S. Locmelis, R. Wartchow, M. Binnewies, *J. Cryst. Growth* zum Druck eingereicht.
- [10-01] U. Gesenhues, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 1171.
- [10-02] F. Hund, *Angew. Chem.* **1962**, 1, 23.
- [10-03] F. P. Emmenegger, M. L. A. Robinson, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, 29, 1673.
- [10-04] O. Glemser, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 325, 220.
- [10-05] H. Schäfer, *Nat. Bureau Stand. Special Publication 364, Solid State Chem., Proc. of 5<sup>th</sup> Materials Research Symposium* **1972**, 413.
- [10-06] W. Kleber, M. Hähnert, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 346, 113.
- [A-01] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim **1992**.
- [A-02] JANAF *Thermochemical Tables*, 3<sup>rd</sup> Ed., by American Chemical Society, American Institute of Physics, National Bureau of Standards, New York **1986**.
- [A-03] H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 251.

- 
- [A-04] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin **1991**.
- [A-05] H. Schäfer, *Angew. Chemie* **1976**, 23, 775.
- [A-06] H. Oppermann, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 217.
- [A-07] H. Schäfer, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* **1983**, 26, 201.
- [A-08] J. J. P. Stewart, *MOPAC Version 6.0*, **1990**.

## Anhang

### Anhang A

#### Verwendete Chemikalien

|  |                          |            |
|--|--------------------------|------------|
| Ar   | Linde                    | 99,99 %    |
| Br <sub>2</sub>  | Riedel-de Haen AG        | 99 %       |
| Cl <sub>2</sub>  | Gerling, Holz & Co       | 99,8 %     |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | E. Merck AG              | chem. rein |
| Cr (Grießfom)  | E. Merck AG              | chem. rein |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | Koch-Light               | 99,999 %   |
| CuO  | Riedel-de Haen AG        | 98 %       |
| FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O           | E. Merck AG              | chem. rein |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | MaTecK                   | 99,99 %    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                 | BASF                     | 96 %       |
| HgBr <sub>2</sub>  | E. Merck AG              | 99 %       |
| HgCl <sub>2</sub>  | E. Merck AG              | 99 %       |
| I <sub>2</sub>   | E. Merck AG              | chem. rein |
| MnCO <sub>3</sub>  | Riedel-de Haen AG        | chem. rein |
| N <sub>2</sub>   | Linde                    | 99,99 %    |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                 | Schuchardt München       | 99,9 %     |
| NH <sub>4</sub> Cl (Pulver)                                    | E. Merck AG              | 99,8 %     |
| NH <sub>4</sub> Cl (Stücke)                                    | Ventron                  | chem. rein |
| NiCO <sub>3</sub> · 2 Ni(OH) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O | Riedel-de Haen AG        | chem. rein |
| S <sub>8</sub>   | E. Merck AG              | 99,5 %     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                 | E. Merck AG              | 99,9 %     |
| Te (Pulver)  | E. Merck AG              | 99 %       |
| Ti (Pulver)  | E. Merck AG              | 99 %       |
| Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | Alfa Division            | 99 %       |
| TiO <sub>2</sub>   | E. Merck AG              | 99 %       |
| V (Pulver)   | Aldrich Chemical Company | 99,5 %     |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | Aldrich Chemical Company | 99 %       |
| WO <sub>3</sub>  | Riedel-de Haen AG        | 99 %       |
| ZnO  | Riedel-de Haen AG        | 99,5 %     |

## Benutzte Geräte

|                            |   |
|----------------------------|---|
| REM                        | Philips PSEM 500  |
| EDX                        | ZAF – 4 / FLS; Software: Leica Link Systems An 10/53 CSI  |
| Pulverdiffraktometer       | Stoe Pulverdiffraktometrie-System Stadi P mit PSD<br>Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Anodenstrom 30 mA, 40 kV Anodenspannung,<br>Messbereich 5 – 100 ° 2 $\theta$ , PSD – Schrittweite 0,5 °,<br>Meßzeit / Step: 100 s  |
| ICP-Massenspektrometer     | VG-Elemental-Plasma Quad II Turbo + Quadrupol ICP-MS  |
| Parameter:                 | 1350 W Generatorleistung, Ni-Sampler, $\mu$ -Skimmer  |
| Zerstäubung:               | V-Spalt Zerstäuber, Double-Pass-Scott<br>Zerstäuberkammer bei 3 – 5 °C  |
| SQUID-Magnetometer         | Superconducting Quantum Interference Device<br>Gerät: MPMS 5, Fa. Quantum Design,<br>Temperaturintervall 2 – 300 K<br>Magnetische Feldstärken: 0,1 – 40 kOe mittels einer supra-<br>leitenden Magnetspule (Solenoid) erzeugt  |
| Mössbauer: Fe-Spektrometer | konventioneller Aufbau in Transmissionsgeometrie<br>Quelle: $^{57}\text{Co}$ in Rh-Matrix, Aktivität ca. 25 mCi<br>Detektor: Proportionalzählrohr mit Kr / CO $_2$ -Füllung<br>Probenhalter: Plexiglas mit Stempel (gleichmäßige Dicke)<br>Absorber: Pulver, Einwaage optimiert für bestes Signal-Rausch-<br>verhältnis mit ca. 0,25 mg · cm $^{-3}$ , Messung bei RT |
| Digitalkamera              | KAPPA Image Base; DX Module   |
| UV-Vis-Spektrometer        | Carry-5E Spektrometer von Varian mit „Praying Mantis“<br>BaSO $_4$ als Trägermaterial   |
| Massenspektrometer         | Finnigan MAT, Typ SSQ 7000;<br>Elektronenstoßionisation mit 70 eV   |

### Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies

| Substanz                            | $\Delta_B H^0_{298}$<br>[kJ · mol <sup>-1</sup> ] | $S^0_{298}$<br>[J · (mol K) <sup>-1</sup> ] | $c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$<br>[J · (mol K) <sup>-1</sup> ] |          |          | Literatur |
|-------------------------------------|---|---|---|----------|----------|-----------|
|                                     |   |   | <i>a</i>  | <i>b</i> | <i>c</i> |           |
|                                     |   |   |   |          |          |           |
| Br <sub>g</sub>                     | 111,9   | 175,0                                       | 19,87   | 1,49     | 0,42     | [A-04]    |
| Br <sub>2,g</sub>                   | 30,9  | 245,4                                       | 37,03   | 0,88     | -1,09    | [A-04]    |
| Cl <sub>2,g</sub>                   | 0   | 223,1                                       | 36,90   | 0,25     | -2,85    | [7-05]    |
| Cl <sub>g</sub>                     | 121,3   | 165,2                                       | 21,80   | 0        | 0        | [7-05]    |
| CoBr <sub>2,g</sub>                 | -26,6   | 222,6                                       | 56,90   | 0        | 0        | [7-05]    |
| Co <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -350,6  | 450,4                                       | 127,40  | 0        | 0        | [A-03]    |
| CoCl <sub>2,g</sub>                 | -93,7   | 298,5                                       | 59,60   | 0        | 0        | [A-02]    |
| CoCl <sub>3,g</sub>                 | -163,6  | 334,2                                       | 76,20   | 0        | 0        | [A-02]    |
| CoCl <sub>g</sub>                   | 192,9   | 245,7                                       | 37,15   | 0,45     | -1,92    | [A-04]    |
| Co <sub>g</sub>                     | 426,7   | 179,5                                       | 23,00   | 0        | 0        | [A-02]    |
| CoGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub> | -1220,1   | 659,6                                       | 251,38  | 8,58     | -25,19   | Hinweis 1 |
| CoGaCl <sub>5,g</sub>               | -654,1  | 475,5                                       | 154,43  | 0        | 0        | Hinweis 2 |
| CoNiCl <sub>4,g</sub>               | -321,6  | 451,5                                       | 127,2   | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| CoZnCl <sub>4,g</sub>               | -495,0  | 434,8                                       | 124,80  | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| Cr <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -478,8  | 515,0                                       | 127,00  | 0        | 0        | [A-03]    |
| CrCl <sub>2,g</sub>                 | -139,2  | 307,9                                       | 61,12   | 1,36     | -3,43    | [A-04]    |
| CrZnCl <sub>4,g</sub>               | -559,1  | 467,2                                       | 124,60  | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| Cu <sub>g</sub>                     | 337,6   | 166,4                                       | 20,80   | 0        | 0        | [7-05]    |
| CuCl <sub>g</sub>                   | 91,1  | 237,2                                       | 35,30   | 0        | 0        | [A-02]    |
| Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3,g</sub>   | -258,6  | 429,5                                       | 124,60  | 0        | 0        | [A-02]    |
| Cu <sub>4</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -393,3  | 507,1                                       | 180,50  | 0        | 0        | [6-25]    |
| Fe <sub>g</sub>                     | 415,5   | 180,5                                       | 25,70   | 0        | 0        | [A-02]    |
| FeBr <sub>2,g</sub>                 | -41,7   | 337,4                                       | 60,37   | 2,71     | -0,50    | [7-04]    |
| Fe <sub>2</sub> Br <sub>4,g</sub>   | -253,1  | 516,0                                       | 130,92  | 2,95     | -1,00    | [7-04]    |

## 2. Fortsetzung: Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies

| Substanz                            | $\Delta_B H_{298}^0$      | $S_{298}^0$                  | $c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^2$ |          |          | Literatur |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|----------|----------|-----------|
|                                     | [kJ · mol <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]                     |          |          |           |
|                                     |                           |                              | <i>a</i>   | <i>b</i> | <i>c</i> |           |
| FeGaBr <sub>5,g</sub>               | -469,7                    | 525,8                        | 156,9  | 0        | 0        | Hinweis 2 |
| FeCl <sub>g</sub>                   | 251,0                     | 257,6                        | 40,39  | -0,23    | -1,88    | [A-04]    |
| FeCl <sub>2,g</sub>                 | -141,0                    | 299,3                        | 57,60  | 0        | 0        | [A-02]    |
| Fe <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -431,4                    | 464,5                        | 125,90   | 0        | 0        | [A-02]    |
| FeCl <sub>3,g</sub>                 | -253,1                    | 344,2                        | 77,70  | 0        | 0        | [7-05]    |
| Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>   | -654,4                    | 536,9                        | 173,70   | 0        | 0        | [A-02]    |
| FeGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub> | -1243,1                   | 668,1                        | 251,38   | 8,58     | -25,19   | Hinweis 1 |
| FeGaCl <sub>5,g</sub>               | -691,5                    | 482,5                        | 153,68   | 0        | 0        | Hinweis 2 |
| FeZnCl <sub>4,g</sub>               | -535,6                    | 441,9                        | 124,05   | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| Ga <sub>g</sub>                     | 270,6                     | 168,9                        | 24,87  | -1,38    | 2,51     | [A-04]    |
| GaBr <sub>g</sub>                   | -49,8                     | 252,0                        | 37,41  | 0        | 0        | [A-04]    |
| GaBr <sub>3,g</sub>                 | -307,0                    | 330,9                        | 81,17  | 0        | 0        | [A-04]    |
| Ga <sub>2</sub> Br <sub>6,g</sub>   | -686,2                    | 535,6                        | 182,84   | 0        | 0        | [A-04]    |
| GaCl <sub>g</sub>                   | -80,8                     | 240,2                        | 37,22  | 0,66     | -1,51    | [A-04]    |
| GaCl <sub>2,g</sub>                 | -241,2                    | 301,0                        | 57,59  | 0,44     | -4,06    | [A-04]    |
| GaCl <sub>3,g</sub>                 | -422,9                    | 325,1                        | 82,43  | 0,44     | -6,78    | [A-04]    |
| Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6,g</sub>   | -951,6                    | 500,5                        | 181,46   | 0,90     | -14,90   | [A-04]    |
| H <sub>2,g</sub>                    | 0                         | 130,7                        | 27,28  | 3,26     | 0,50     | [A-01]    |
| H <sub>2</sub> O <sub>g</sub>       | -241,8                    | 188,8                        | 30,00  | 10,71    | 0,33     | [7-05]    |
| HCl <sub>g</sub>                    | -92,3                     | 186,9                        | 26,53  | 4,60     | 1,09     | [7-05]    |
| HBr <sub>g</sub>                    | -36,4                     | 198,7                        | 27,53  | 4,49     | -0,08    | [A-04]    |
| Hg <sub>g</sub>                     | 61,4                      | 175,0                        | 27,66  | 0        | 0        | [7-05]    |
| HgBr <sub>2,g</sub>                 | -85,5                     | 320,2                        | 60,30  | 0        | 0        | [A-02]    |
| HgCl <sub>2,g</sub>                 | -146,3                    | 294,8                        | 58,10  | 0        | 0        | [A-02]    |

### 3. Fortsetzung: Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies

| Substanz                            | $\Delta_B H_{298}^0$      | $S_{298}^0$                  | $c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^2$ |          |          | Literatur |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|----------|----------|-----------|
|                                     | [kJ · mol <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]                     |          |          |           |
|                                     |                           |                              | <i>a</i>   | <i>b</i> | <i>c</i> |           |
| MnBr <sub>2,g</sub>                 | -175,3                    | 318,1                        | 55,60  | 0        | 0        | [A-01]    |
| Mn <sub>2</sub> Br <sub>4,g</sub>   | -519,0                    | 506,5                        | 130,00   | 0        | 0        | [A-06]    |
| MnGaBr <sub>5,g</sub>               | -602,6                    | 521,1                        | 156,42   | 0        | 0        | Hinweis 2 |
| Mn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -688,1                    | 445,7                        | 127,00   | 0        | 0        | [A-03]    |
| MnCl <sub>2,g</sub>                 | -263,6                    | 289,9                        | 53,80  | 0        | 0        | [A-01]    |
| Mn <sub>g</sub>                     | 283,3                     | 173,7                        | 20,80  | 0        | 0        | [A-01]    |
| MnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub> | -1382,9                   | 668,4                        | 251,38   | 8,58     | -25,19   | Hinweis 1 |
| MnGaCl <sub>5,g</sub>               | -819,9                    | 473,1                        | 154,23   | 0        | 0        | Hinweis 2 |
| MnZnCl <sub>4,g</sub>               | -658,7                    | 438,0                        | 124,60   | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| N <sub>2,g</sub>                    | 0                         | 191,6                        | 27,87  | 4,27     | 0        | [A-01]    |
| NH <sub>3,g</sub>                   | -46,0                     | 192,8                        | 37,32  | 18,66    | -6,49    | [A-01]    |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -292,6                    | 454,5                        | 127,00   | 0        | 0        | [A-03]    |
| NiCl <sub>2,g</sub>                 | -73,9                     | 294,2                        | 58,10  | 0        | 0        | [A-01]    |
| Ni <sub>g</sub>                     | 430,1                     | 182,2                        | 23,40  | 0        | 0        | [A-02]    |
| NiGa <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>   | -1206,5                   | 648,4                        | 251,38   | 8,58     | -25,19   | Hinweis 1 |
| NiGaCl <sub>5,g</sub>               | -622,1                    | 477,5                        | 154,23   | 0        | 0        | Hinweis 2 |
| NiZnCl <sub>4,g</sub>               | -464,0                    | 436,8                        | 124,60   | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| O <sub>2,g</sub>                    | 0                         | 205,1                        | 29,96  | 4,18     | -1,67    | [7-05]    |
| O <sub>g</sub>                      | 249,2                     | 161,1                        | 21,90  | 0        | 0        | [A-01]    |
| TeCl <sub>2,g</sub>                 | -113,0                    | 305,7                        | 54,30  | 0        | 0        | [A-01]    |
| TeCl <sub>4,g</sub>                 | -207,1                    | 396,3                        | 90,60  | 0        | 0        | [A-01]    |
| TeO <sub>g</sub>                    | 74,5                      | 240,7                        | 31,80  | 0        | 0        | [A-01]    |
| Te <sub>2</sub> O <sub>2,g</sub>    | -108,8                    | 327,3                        | 70,50  | 0        | 0        | [A-01]    |
| TeO <sub>2,g</sub>                  | -59,4                     | 275,0                        | 54,77  | 2,43     | -11,84   | [7-05]    |

#### 4. Fortsetzung: Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies

| Substanz                            | $\Delta_B H_{298}^0$      | $S_{298}^0$                  | $c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^2$ |          |          | Literatur |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|----------|----------|-----------|
|                                     | [kJ · mol <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]                     |          |          |           |
|                                     |                           |                              | <i>a</i>   | <i>b</i> | <i>c</i> |           |
| TiCl <sub>2,g</sub>                 | -237,2                    | 278,3                        | 57,50  | 0        | 0        | [7-05]    |
| TiCl <sub>3,g</sub>                 | -539,3                    | 316,8                        | 72,60  | 0        | 0        | [7-05]    |
| TiCl <sub>4,g</sub>                 | -763,2                    | 354,9                        | 106,50   | 1,00     | -9,90    | [7-05]    |
| TiOCl <sub>2,g</sub>                | -545,6                    | 321,0                        | 72,00  | 0        | 0        | [7-05]    |
| TiOCl <sub>g</sub>                  | -244,3                    | 363,7                        | 51,70  | 0        | 0        | [7-05]    |
| V <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>    | -263,8                    | 447,0                        | 127,00   | 0        | 0        | [A-05]    |
| VCl <sub>2,g</sub>                  | -203,1                    | 284,2                        | 74,50  | 0        | 0        | [A-01]    |
| VZnCl <sub>4,g</sub>                | -451,6                    | 433,2                        | 124,60   | 0        | 0        | Hinweis 3 |
| WCl <sub>2,g</sub>                  | -12,6                     | 309,4                        | 58,10  | 0        | 0        | [A-02]    |
| WCl <sub>4,g</sub>                  | -336,0                    | 379,3                        | 98,90  | 0        | 0        | [A-02]    |
| WCl <sub>5,g</sub>                  | -412,5                    | 405,7                        | 120,20   | 0        | 0        | [A-02]    |
| WCl <sub>6,g</sub>                  | -493,7                    | 419,2                        | 143,90   | 0        | 0        | [A-02]    |
| WCl <sub>g</sub>                    | 533,5                     | 262,0                        | 34,90  | 0        | 0        | [A-01]    |
| WO <sub>2,g</sub>                   | 76,6                      | 285,5                        | 43,80  | 0        | 0        | [A-02]    |
| WO <sub>2</sub> Cl <sub>2,g</sub>   | -671,5                    | 353,9                        | 87,20  | 0        | 0        | [A-02]    |
| WOCl <sub>4,g</sub>                 | -573,5                    | 377,1                        | 106,10   | 0        | 0        | [A-02]    |
| WO <sub>g</sub>                     | 425,1                     | 248,2                        | 30,50  | 0        | 0        | [A-02]    |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub>   | -639,4                    | 419,3                        | 122,20   | 0        | 0        | [A-01]    |
| ZnBr <sub>2,g</sub>                 | -185,8                    | 300,5                        | 59,10  | 0        | 0        | [A-01]    |
| ZnCl <sub>2,g</sub>                 | -265,7                    | 276,7                        | 56,90  | 0        | 0        | [A-01]    |
| Zn <sub>g</sub>                     | 130,4                     | 161,0                        | 20,80  | 0        | 0        | [A-02]    |
| ZnGa <sub>2</sub> Cl <sub>8,g</sub> | -1322,7                   | 668,1                        | 251,38   | 8,58     | -25,19   | Hinweis 1 |
| ZnGaCl <sub>5,g</sub>               | -798,5                    | 484,2                        | 151,83   | 0        | 0        | Hinweis 2 |

### Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen

| Substanz   | $\Delta_B H^0_{298}$      | $S^0_{298}$                  | $c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^2$ |          |          | Literatur    |
|--|---------------------------|------------------------------|--|----------|----------|--------------|
|  | [kJ · mol <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]                     |          |          |              |
|  |                           |                              | <i>a</i>   | <i>b</i> | <i>c</i> |              |
| Co <sub>0,81</sub> Zn <sub>0,19</sub> O <sub>s</sub> | -259,1                    | 55,3                         | 48,41  | 7,89     | -0,38    | diese Arbeit |
| CoGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>                   | -1377,8                   | 132,6                        | 167,65   | 17,74    | -13,97   | Hinweis 4    |
| CoO <sub>s</sub>                                     | -237,7                    | 53,0                         | 48,28  | 8,54     | 1,67     | [7-04]       |
| Co <sub>s</sub>                                      | 0                         | 30,1                         | 19,13  | 20,47    | 0        | [A-04]       |
| CrO <sub>s</sub>                                     | -350,6                    | 46,9                         | 39,77  | 20,68    | 4,19     | [8-08]       |
| Cu <sub>2</sub> O <sub>l</sub>                       | -112,0                    | 130,0                        | 62,50  | 0        | 0        | [A-02]       |
| Cu <sub>2</sub> O <sub>s</sub>                       | -170,7                    | 92,4                         | 62,34  | 23,85    | 0        | [7-05]       |
| CuCl <sub>2,s</sub>                                  | -205,9                    | 108,1                        | 64,52  | 50,21    | 0        | [7-05]       |
| CuO <sub>s</sub>                                     | -156,1                    | 42,6                         | 48,60  | 7,43     | -7,61    | [7-05]       |
| Cu <sub>s</sub>                                      | 0                         | 33,2                         | 22,64  | 6,28     | 0        | [7-05]       |
| Fe <sub>0,11</sub> Zn <sub>0,89</sub> O <sub>s</sub> | -341,2                    | 48,2                         | 48,96  | 5,45     | -8,43    | diese Arbeit |
| Fe <sub>0,88</sub> Zn <sub>0,12</sub> O <sub>s</sub> | -278,5                    | 60,5                         | 48,81  | 7,98     | -3,64    | diese Arbeit |
| FeGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>                   | -1325,7                   | 162,7                        | 158,20   | 28,98    | -19,94   | Hinweis 4    |
| FeO <sub>s</sub>                                     | -266,0                    | 59,4                         | 48,79  | 8,37     | -2,89    | [A-02]       |
| Fe <sub>s</sub>                                      | 0                         | 27,3                         | 37,18  | 6,17     | 0        | [7-05]       |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3,s</sub>                     | -1089,1                   | 85,0                         | 112,88   | 15,44    | -21,00   | [A-04]       |
| Ga <sub>g</sub>                                      | 270,6                     | 168,9                        | 24,87  | -1,38    | 2,51     | [A-04]       |
| HgBr <sub>2,s</sub>                                  | -169,5                    | 170,3                        | 75,30  | 0        | 0        | [A-02]       |
| HgCl <sub>2,l</sub>                                  | -213,2                    | 164,5                        | 102,10   | 0        | 0        | [A-02]       |
| HgCl <sub>2,s</sub>                                  | -230,1                    | 144,5                        | 63,93  | 43,51    | 0        | [7-05]       |

**Fortsetzung: Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen**

| Substanz   | $\Delta_B H^0_{298}$      | $S^0_{298}$                  | $c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^2$ |          |          | Literatur    |
|--|---------------------------|------------------------------|--|----------|----------|--------------|
|  | [kJ · mol <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ] | [J · (mol K) <sup>-1</sup> ]                     |          |          |              |
|  |                           |                              | <i>a</i>   | <i>b</i> | <i>c</i> |              |
| Mn <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> O <sub>s</sub>   | -357,4                    | 46,8                         | 48,49  | 5,70     | -8,03    | diese Arbeit |
| Mn <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O <sub>s</sub> | -423,2                    | 60,6                         | 46,61  | 7,97     | -3,95    | diese Arbeit |
| Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4,s</sub>                   | -1749,9                   | 170,3                        | 144,60   | 0        | 0        | [A-01]       |
| MnGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>                   | -1365,1                   | 172,1                        | 147,13   | 38,59    | -18,23   | Hinweis 4    |
| MnO <sub>s</sub>                                     | -385,2                    | 59,7                         | 46,48  | 8,12     | -3,68    | [7-05]       |
| Mn <sub>s</sub>                                      | 0                         | 32,0                         | 23,85  | 14,14    | -1,57    | [7-05]       |
| MnTiO <sub>3,s</sub>                                 | -1358,6                   | 104,9                        | 100,10   | 0        | 0        | [A-01]       |
| MnWO <sub>4,s</sub>                                  | -1305,0                   | 140,6                        | 124,30   | 0        | 0        | [A-01]       |
| Ni <sub>0,76</sub> Zn <sub>0,24</sub> O <sub>s</sub> | -263,7                    | 43,9                         | 47,31  | 7,65     | -2,19    | diese Arbeit |
| NiGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>                   | -1316,1                   | 136,9                        | 166,17   | 24,63    | -18,43   | Hinweis 4    |
| NiO <sub>s</sub>                                     | -239,7                    | 38,0                         | 46,78  | 8,45     | 0        | [A-01]       |
| Ni <sub>s</sub>                                      | 0                         | 29,9                         | 16,99  | 29,46    | 0        | [A-01]       |
| TeCl <sub>4,s</sub>                                  | -323,8                    | 200,8                        | 138,50   | 0        | 0        | [A-01]       |
| TiO <sub>2,s</sub>                                   | -944,7                    | 50,3                         | 75,19  | 1,17     | 18,2     | [7-05]       |
| VO <sub>s</sub>                                      | -431,8                    | 39,0                         | 47,36  | 13,47    | -5,27    | [7-05]       |
| Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4,s</sub>                   | -1652,1                   | 143,1                        | 166,61   | 23,18    | -32,18   | [7-05]       |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4,s</sub>                   | -1493,2                   | 122,2                        | 167,36   | 14,23    | -25,10   | Hinweis 4    |
| ZnO <sub>s</sub>                                     | -350,5                    | 43,6                         | 48,99  | 5,10     | -9,12    | [7-05]       |
| Zn <sub>s</sub>                                      | 0                         | 41,7                         | 22,38  | 10,04    | 0        | [7-05]       |
| ZnTiO <sub>3,s</sub>                                 | -1301,9                   | 188,9                        | 27,9   | 3,8      | -4,4     | [7-05]       |
| ZnWO <sub>4,s</sub>                                  | -1228,8                   | 129,7                        | 113,30   | 40,92    | 0        | [7-05]       |

## Abschätzung der thermodynamischen Daten für Gasphasenkomplexe

### Hinweis 1:

#### I) Komplexe des Typs $\text{M}\text{Ga}_2\text{Cl}_8$

Erläuterung am Beispiel  $\text{ZnGa}_2\text{Cl}_8$  für die Reaktion:

$\text{ZnCl}_{2,\text{g}} + \text{Ga}_2\text{Cl}_{6,\text{g}} = \text{ZnGa}_2\text{Cl}_{8,\text{g}}$ . Bekannte Daten für die Reaktion:

$\text{CoCl}_{2,\text{s}} + \text{Ga}_2\text{Cl}_{8,\text{g}} = \text{CoGa}_2\text{Cl}_{8,\text{g}}$ :  $\Delta H^0_R = 50,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^0_R = 49,7 \text{ J (mol K)}^{-1}$  [A-07].

Für die Beteiligung von  $\text{ZnCl}_{2,\text{g}}$  werden die gleichen Werte postuliert.

Anschließend werden die Werte für  $\text{ZnCl}_{2,\text{g}}$  einbezogen.

$\text{ZnCl}_{2,\text{g}} \rightarrow \text{ZnCl}_{2,\text{s}}$ :  $\Delta H^0_{298} = -149,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^0_{298} = -165,2 \text{ J (mol K)}^{-1}$  [7-05].

Addition dieser Reaktionsgleichungen liefert:  $\Delta H^0 = -99,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^0 = -115,5 \text{ J (mol K)}^{-1}$ ,

wodurch die Werte für  $\text{ZnGa}_2\text{Cl}_{8,\text{g}}$  zugänglich werden:

$$\Delta H^0(\text{ZnGa}_2\text{Cl}_8) = \Delta H^0 + \Delta H^0(\text{ZnCl}_2) + \Delta H^0(\text{Ga}_2\text{Cl}_6) = -1322,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

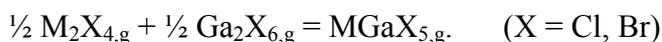
Die  $c_p$ -Werte wurden von  $\text{NiGa}_2\text{Cl}_{8,\text{g}}$  [7-05] als einzigen verfügbaren Komplex dieser Art übernommen.

Die Entropiewerte für  $\text{ZnGa}_2\text{Cl}_8$  wurden durch semiempirische Rechnungen nach dem PM3-Verfahren [A-08] ermittelt.

### Hinweis 2:

#### II) Komplexe des Typs $\text{M}\text{GaX}_5$

Für folgende Reaktion gilt näherungsweise:  $\Delta H^0 = 0$ ;  $\Delta S^0 = 0$ ;  $c_p = 0$ :



Die Entropiewerte für  $\text{ZnGaCl}_5$  wurden durch semiempirische Rechnungen nach dem PM3-Verfahren [A-08] ermittelt.

### Hinweis 3:

#### III) Komplexe des Typs $\text{M}\text{M}'\text{Cl}_4$

Für folgende Reaktion gilt näherungsweise:  $\Delta H^0 = 0$ ;  $\Delta S^0 = 0$ ;  $c_p = 0$ :



## Abschätzung der thermodynamischen Daten für Galliumspinelle

### Hinweis 4:

Bei einer bekannten Spinellreihe wird die Differenz z. B. zwischen Chromspinell und Galliumspinell gebildet. Diese Differenz wird zur Enthalpie bzw. Entropie der Chromkomponente der gesuchten Reihe addiert und bildet damit die Galliumkomponente. Die Beispiele der folgenden Enthalpie- und Entropiewerte [7-05] beziehen sich auf die Bildung des Spinells aus den binären Oxiden:

| Spinell                          | $\Delta H^0_{298}$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ] | $S^0_{298}$ · [J (mol K) <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------------|--|--|
| NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | -6,07  | 98,39                                    |
| NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | -13,61                                       | 124,35                                   |
| NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | -4,44  | 130,21                                   |
| ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | -45,01                                       | 87,09                                    |
| ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | -62,80                                       | 116,39                                   |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | <b>-53,63</b>                                | <b>122,25</b>                            |
|                                  | ( $\Delta$ Cr – Ga)                          | ( $\Delta$ Cr – Ga)                      |

Aus den Reaktionsenthalpien für die Spinellbildung aus den Oxiden sind dann die individuellen Spinellbildungsenthalpien zugänglich:

$$\Delta H^0(\text{ZnGa}_2\text{O}_4) = \Delta H^0_R + \Delta H^0(\text{ZnO}) + \Delta H^0(\text{Ga}_2\text{O}_3)$$

## Anhang B

### Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

|   |  |
|---|--|
| EDX                                       | Energy Dispersive X-ray Spektroskopie        |
| $\delta$                                  | Isomerieverschiebung (Isomer shift)          |
| $\Delta E_\gamma$                         | Quadrupolsplitting                           |
| abs.                                      | absolut                                      |
| bzw.                                      | beziehungsweise                              |
| d   | Netzebenenabstand                            |
| d. h.                                     | das heißt                                    |
| $E_0$                                     | Elektronengrundzustand                       |
| $E_1$                                     | Angeregter Elektronenzustand                 |
| I   | Spinquantenzahl                              |
| ICP                                       | Inductively Coupled Plasma                   |
| $K$                                       | Absorptionskoeffizient                       |
| M, M <sup>c</sup>                         | zweiwertiges 3d-Metall                       |
| MO  | Oxid eines zweiwertigen 3d-Metalls           |
| MS  | Massenspektrometrie                          |
| n   | Ordnung der Reflexion                        |
| QBK                                       | Quellenbodenkörper                           |
| $R_{\text{diff}}$                         | Reflexionsvermögen                           |
| REM                                       | Rasterelektronenmikroskop                    |
| $S$                                       | Streukoeffizient                             |
| SBK                                       | Senkenbodenkörper                            |
| TM  | Transportmittel                              |
| $TR_{\text{exp.}}$ , $TR_{\text{theor.}}$ | Transportrate (experimentell)<br>(berechnet) |
| UV  | ultraviolett                                 |
| Vis                                       | visual                                       |
| Z   | Ordnungszahl                                 |
| z. B.                                     | zum Beispiel                                 |
| z. T.                                     | zum Teil                                     |

## Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen

|   |   |
|---|---|
| $\lambda$                                     | je nach Kontext: Gasphasenlöslichkeit, Wellenlänge              |
| $\Gamma$                                      | Halbwertsbreite der Mössbauerlinien                             |
| $\Theta$                                      | paramagnetische Curietemperatur                                 |
| $\mu$   | magnetisches Moment   |
| $\Omega$                                      | Wechselwirkungsparameter  |
| $\chi, \chi_{\text{dia}}, \chi_{\text{para}}$ | magnetische Suszeptibilität (dia- bzw. paramagnetischer Anteil) |
| $\mu_{\text{B}}$                              | Bohrsches Magneton  |
| $\overline{\Delta G}$                         | partielle freie Enthalpie                                       |
| $\Delta G^0_{298}$                            | freie Standardenthalpie   |
| $\Delta H^0_{298}$                            | Standardbildungsenthalpie bei 298 K                             |
| $\chi_{\text{g}}, \chi_{\text{mol}}$          | Gramm-, Molsuszeptibilität                                      |
| $\Delta p$                                    | Druckgradient   |
| $\Delta V$                                    | Zellvolumendifferenz  |
| $a$   | Aktivität   |
| a, b, c                                       | Gitterparameter   |
| $C$   | Curiekonstante, bezogen auf eine Masseneinheit                  |
| $c_p$   | spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck                 |
| $D$   | Diffusionskoeffizient   |
| $H$   | Magnetfeldstärke  |
| $K_p$   | Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck                    |
| $M$   | Magnetisierung  |
| $m$   | Masse   |
| $n$   | Stoffmenge  |
| $p$   | Druck, Partialdruck   |
| $q$   | Diffusionsquerschnitt   |
| $R$   | allgemeine Gaskonstante   |
| $s$   | Diffusionsstrecke   |
| $S^0_{298}$                                   | Standardbildungsentropie bei 298 K                              |
| $t$   | Zeit  |
| $T_1$   | niedrigere Temperatur im Temperaturgradienten                   |
| $T_2$   | höhere Temperatur im Temperaturgradienten                       |

|                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| $T_N$              | Néel-Temperatur   |
| $V$                | Ampullenvolumen   |
| $V_{\text{Zelle}}$ | Zellvolumen       |
| $x$                | Stoffmengenanteil |

## Abbildungsverzeichnis

|                 |  |    |
|-----------------|--|----|
| <b>Abb. 5.1</b> | <i>Schematische Darstellung des Dopplereffekts bei der Mössbauer-spektroskopie</i>   | 20 |
| <b>Abb. 6.1</b> | <i>Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> als Funktion der Temperatur</i>   | 30 |
| <b>Abb. 6.2</b> | <i>Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der Oxide mit dem Transportmittel <math>\text{HCl}</math> als Funktion der Temperatur</i>   | 31 |
| <b>Abb. 6.3</b> | <i>Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtspartialdrucke im System <math>\text{CuO}</math> mit <math>\text{Cl}_2</math></i>   | 32 |
| <b>Abb. 6.4</b> | <i>Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel <math>\text{Cl}_2</math> als Funktion der Temperatur im Vergleich zu <math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math></i> | 33 |
| <b>Abb. 6.5</b> | <i>Berechnete Gasphasenlöslichkeiten der binären Oxide mit dem Transportmittel <math>\text{Cl}_2</math> als Funktion der Temperatur im Vergleich zu <math>\text{TiO}_2</math></i>          | 34 |
| <b>Abb. 7.1</b> | <i>Zusammenhang zwischen integraler und partieller Exzess-Gibbsenergie im System <math>\text{CoO} / \text{NiO}</math> mit lückenloser Mischkristallbildung</i>                             | 38 |
| <b>Abb. 7.2</b> | <i>Gasphasenlöslichkeiten von <math>\text{Co}</math> und <math>\text{Ni}</math> als Temperaturfunktion (<math>a_{\text{CoO}} = 0,5</math> und <math>a_{\text{NiO}} = 0,5</math>)</i>       | 39 |
| <b>Abb. 7.3</b> | <i>Experimentelle Befunde und Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen (I: <math>p^0(\text{HCl})_{298} = 0,6</math> bar; II: <math>p^0(\text{HCl})_{298} = 0,3</math> bar)</i>            | 40 |
| <b>Abb. 8.1</b> | <i>Digitalkameraaufnahme eines <math>\text{ZnO}(, \text{VO}^-)</math>-Kristalls</i>  | 45 |
| <b>Abb. 8.2</b> | <i>Gasphasenlöslichkeiten im „<math>\text{VO}^-</math>“ / <math>\text{ZnO}</math>-System (Transportmittel <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math>)</i>   | 46 |
| <b>Abb. 8.3</b> | <i>Digitalkameraaufnahme eines <math>\text{ZnO}(, \text{CrO}^-)</math>-Kristalls</i>   | 48 |
| <b>Abb. 8.4</b> | <i>Remissionsspektrum von <math>\text{ZnO}</math>-Kristallen als Referenzprobe</i>   | 49 |
| <b>Abb. 8.5</b> | <i>Remissionsspektrum von <math>\text{ZnO}(, \text{CrO}^-)</math>-Kristallen</i>   | 49 |
| <b>Abb. 8.6</b> | <i>Vergleichsaufnahme eines Remissionsspektrums von <math>\text{ZnO}(\text{Cr}_2\text{O}_3)</math>-Kristallen</i>  | 49 |

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <i>Abb. 8.7</i>  | <i>Gasphasenlöslichkeiten im CrO / ZnO-System (Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl)</i>   | 50 |
| <i>Abb. 8.8</i>  | <i>Phasendiagramm-Asschnitt des Systems MnO / ZnO</i>  | 51 |
| <i>Abb. 8.9</i>  | <i>Digitalkameraaufnahme eines ZnO(MnO)-Kristalls</i>  | 53 |
| <i>Abb. 8.10</i> | <i>Remissionsspektrum von ZnO(MnO)-Einkristallen</i>   | 54 |
| <i>Abb. 8.11</i> | <i>Mögliche Spinkonfigurationen der Mn<sup>2+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen im MnO</i>   | 55 |
| <i>Abb. 8.12</i> | <i>Temperaturabhängigkeit der reziproken magnetischen Suszeptibilität <math>\chi_{mol}</math> der Mn<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>O-Probe</i>                        | 57 |
| <i>Abb. 8.13</i> | <i>Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments <math>\mu_{eff}</math> mit Tieftemperaaurausschnitt der Mn<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>O-Probe</i>    | 57 |
| <i>Abb. 8.14</i> | <i>Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments <math>\mu_{eff}</math> mit Tieftemperaaurausschnitt der Mn<sub>0,04</sub>Zn<sub>0,96</sub>O -Probe</i> | 58 |
| <i>Abb. 8.15</i> | <i>Gasphasenlöslichkeiten im MnO / ZnO-System (Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl)</i>   | 60 |
| <i>Abb. 8.16</i> | <i>Digitalkameraaufnahmen eines ZnO(FeO)- und FeO(ZnO)-Kristalls a und b</i>   | 62 |
| <i>Abb. 8.17</i> | <i>Mössbauerspektrum der Zn(FeO)-Phase</i>   | 64 |
| <i>Abb. 8.18</i> | <i>Isomerieverschiebungen bei Raumtemperatur für Eisensauerstoffverbindungen verschiedener Oxidationsstufen</i>  | 65 |
| <i>Abb. 8.19</i> | <i>Gasphasenlöslichkeiten im FeO / ZnO-System (Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl)</i>   | 67 |
| <i>Abb. 8.20</i> | <i>Graphische Darstellung des verwendeten Verfahrens zur Abschätzung der Enthalpie von FeO(12%ZnO)</i>   | 68 |
| <i>Abb. 8.21</i> | <i>Phasendiagramm-Ausschnitt des Systems CoO / ZnO</i>   | 69 |
| <i>Abb. 8.22</i> | <i>Gasphasenlöslichkeiten im CoO / ZnO-System (Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl)</i>   | 71 |
| <i>Abb. 8.23</i> | <i>REM-Aufnahmen der NiO(ZnO)- und ZnO(NiO)-Mischkristalle a und b</i>   | 74 |
| <i>Abb. 8.24</i> | <i>Remissionsspektrum von Ni<sub>0,01</sub>Zn<sub>0,99</sub>O-Einkristallen</i>  | 75 |
| <i>Abb. 8.25</i> | <i>Remissionsspektrum von NiO-Kristallen als Referenzprobe</i>   | 76 |
| <i>Abb. 8.26</i> | <i>Remissionsspektrum von Ni<sub>0,76</sub>Zn<sub>0,24</sub>O-Einkristallen</i>  | 76 |
| <i>Abb. 8.27</i> | <i>Gasphasenlöslichkeiten des Systems NiO / ZnO (Transportmittel NH<sub>4</sub>Cl)</i>   | 77 |
| <i>Abb. 8.28</i> | <i>Digitalkameraaufnahme eines ZnO(CuO)-Kristalls</i>  | 81 |
| <i>Abb. 8.29</i> | <i>Remissionsspektrum von Cu<sub>0,02</sub>Zn<sub>0,98</sub>O-Kristallen</i>   | 82 |

---

|                  |   |     |
|------------------|---|-----|
| <b>Abb. 8.30</b> | <i>Gasphasenspezies des CuO / ZnO-Systems mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub></i>  | 84  |
| <b>Abb. 8.31</b> | <i>Gasphasenlöslichkeiten im System CuO / ZnO (Transportmittel Cl<sub>2</sub>)</i>  | 85  |
| <b>Abb. 9.1</b>  | <i>Digitalkameraaufnahme eines inhomogenen Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO)-Kristalls</i>   | 90  |
| <b>Abb. 9.2</b>  | <i>Digitalkameraaufnahme eines NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Kristalls</i>  | 90  |
| <b>Abb. 9.3</b>  | <i>Vergleichsaufnahmen mit der Digitalkamera der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MnO)-Versuche mit den Transportmitteln Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub> und TeCl<sub>4</sub></i> | 91  |
| <b>Abb. 9.4</b>  | <i>Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO) mit dem Transportmittel HCl</i>   | 92  |
| <b>Abb. 9.5</b>  | <i>Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO) mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub></i>  | 93  |
| <b>Abb. 9.6</b>  | <i>Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO) mit dem Transportmittel Br<sub>2</sub></i>  | 94  |
| <b>Abb. 9.7</b>  | <i>Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MnO) mit dem Transportmittel Br<sub>2</sub></i>  | 94  |
| <b>Abb. 9.8</b>  | <i>Gasphase über Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NiO) mit dem Transportmittel Br<sub>2</sub></i>  | 95  |
| <b>Abb. 9.9</b>  | <i>Schematische Darstellung des Einflusses des Bodenkörpers auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Senkenbodenkörpers im System Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO</i>                     | 98  |
| <b>Abb. 9.10</b> | <i>Gasphasenspezies über dem Quellenbodenkörper der Zusammensetzung 7,6 mmol ZnO und 7,4 mmol Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub></i>                          | 100 |
| <b>Abb. 9.11</b> | <i>Gasphasenspezies über dem Quellenbodenkörper der Zusammensetzung 1,4 mmol ZnO und 10,0 mmol Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub></i>                         | 101 |
| <b>Abb. 10.1</b> | <i>Digitalkameraaufnahme eines Kristalls der Rutilmischphase (Ti<sub>0,66</sub>Ni<sub>0,13</sub>Nb<sub>0,21</sub>)O<sub>2</sub></i>   | 106 |
| <b>Abb. 10.2</b> | <i>Gasphasenspezies im System TiO<sub>2</sub> (MnO, WO<sub>3</sub>) mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub></i>  | 108 |
| <b>Abb. 10.3</b> | <i>Gasphasenspezies im System TiO<sub>2</sub> (ZnO, WO<sub>3</sub>) mit dem Transportmittel Cl<sub>2</sub></i>  | 109 |

## Tabellenverzeichnis

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>Tab. 2.1</b>  | <i>Eigenschaften der Monoxide der 3d-Metalle Ti bis Zn</i>  | 7  |
| <b>Tab. 6.1</b>  | <i>Gitterkonstanten der Zersetzungsprodukte</i>   | 27 |
| <b>Tab. 6.2</b>  | <i>Transportexperimente der verwendeten binären Oxide</i>   | 28 |
| <b>Tab. 6.3</b>  | <i>Durchgeführte Transportexperimente der binären Oxide</i>   | 29 |
| <b>Tab. 7.1</b>  | <i>Experimentelle Befunde beim chemischen Transport von CoO / NiO</i>   | 37 |
| <b>Tab. 8.1</b>  | <i>Transportexperimente zum System „TiO“ / ZnO</i>  | 42 |
| <b>Tab. 8.2</b>  | <i>Transportexperimente zum System „VO“ / ZnO</i>   | 44 |
| <b>Tab. 8.3</b>  | <i>Transportexperimente zum System „CrO“ / ZnO</i>  | 47 |
| <b>Tab. 8.4</b>  | <i>Transportexperimente im System MnO / ZnO im Temperaturgradienten<br/>900 → 750 °C</i>  | 52 |
| <b>Tab. 8.5</b>  | <i>Transportexperimente im System FeO / ZnO im Temperaturgradienten<br/>900 → 750 °C</i>  | 63 |
| <b>Tab. 8.6</b>  | <i>Mössbauer-Parameter der ZnO(FeO)-Phase bei Raumtemperatur für<br/>eine <sup>57</sup>Fe / Rh-Quelle</i>   | 66 |
| <b>Tab. 8.7</b>  | <i>Transportexperimente im System CoO / ZnO im Temperaturgradienten<br/>800 → 650 °C</i>  | 70 |
| <b>Tab. 8.8</b>  | <i>Transportexperimente im System NiO / ZnO im Temperaturgradienten<br/>900 → 750 °C</i>  | 73 |
| <b>Tab. 8.9</b>  | <i>Vergleich der beobachteten Bandenlagen für Ni<sub>0,01</sub>Zn<sub>0,99</sub> mit den<br/>Literaturwerten</i>                                      | 77 |
| <b>Tab. 8.10</b> | <i>Transportexperimente im System CuO / ZnO im Temperaturgradienten<br/>900 → 800 °C</i>  | 80 |
| <b>Tab. 8.11</b> | <i>Massenspektren der bestimmten Kupfer- und Zink-Spezies</i>   | 82 |
| <b>Tab. 9.1</b>  | <i>Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MnO)-Ausgangsboden-<br/>körper unter Verwendung verschiedener TM (1000 → 900 °C)</i> | 87 |
| <b>Tab. 9.2</b>  | <i>Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(FeO)-Ausgangsboden-<br/>körper unter Verwendung verschiedener TM (1000 → 900 °C)</i> | 87 |
| <b>Tab. 9.3</b>  | <i>Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CoO)-Ausgangsboden-<br/>körper unter Verwendung verschiedener TM (1000 → 900 °C)</i> | 88 |
| <b>Tab. 9.4</b>  | <i>Experimentelle Ergebnisse mit dem Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(NiO)-Ausgangsboden-<br/>körper unter Verwendung verschiedener TM (1000 → 900 °C)</i> | 88 |

---

|                  |  |     |
|------------------|--|-----|
| <b>Tab. 9.5</b>  | <i>Erhaltenes Produkt der Transportversuche <math>Ga_2O_3</math> mit <math>M^{2+}O</math> bei Verwendung verschiedener Transportmittel (Zusammenfassung)</i>   | 89  |
| <b>Tab. 9.6</b>  | <i>Experimentelle Ergebnisse im <math>Ga_2O_3</math>-System im Vergleich zu den Modellrechnungen mit dem Transportmittel <math>Cl_2</math> (900 <math>\rightarrow</math> 800 <math>^{\circ}C</math>)</i> | 97  |
| <b>Tab. 9.7</b>  | <i>Experimentelle Ergebnisse mit dem <math>Ga_2O_3(ZnO)</math>-Ausgangsbodenkörper im Vergleich zu Modellrechnungen unter Verwendung verschiedener Transportmittel</i>                                   | 99  |
| <b>Tab. 10.1</b> | <i>Bedingungen für den chemischen Transport einiger binärer Oxide</i>  | 104 |
| <b>Tab. 10.2</b> | <i>Transportergebnisse der Rutilmischphasen mit dem Transportmittel <math>Cl_2</math> (Transporttemperatur: 1050 <math>\rightarrow</math> 900 <math>^{\circ}C</math>)</i>                                | 105 |

## Anhang C

Visual-Basic Programm zur Berechnung der Löslichkeiten eines binären Oxids am Beispiel des Systems NiO mit NH<sub>4</sub>Cl:

```
' 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 d As Double
Global dH As Double
Global dS As Double

Sub Lös_Rech()
' Löslichkeit des Systems nio
System_Name$ = "nio"
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# = 2
Dim H(6)
Dim S(6)
Dim K#(6)
Dim G#(6)

'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) = "NiO"

'THERMODYNAMIK:

'Menge nh4cl  
 n = 0.0009025  
 ' V in ml  
 v = 73.6  
 ' R1 in ml und bar  
 R = 8.31441: R1 = 82.05  
 'Druck bei 298 K  
 $p_{298} = n * R1 * 298 / v$   
 'Aktivität  
 anio# = 1

For T = tstart To tend Step 50

' nio + 2 hcl = nicl2 + h2o  
 'nio  
 dH = -239700: dS = 38: a = 46.78: b = 8.45: c = 0  
 TD  
 Hnio = dH: Snio = dS  
 'hcl  
 dH = -92300: dS = 186.9: a = 26.53: b = 4.6: c = 1.09  
 TD  
 Hhcl = dH: Shcl = dS  
 'nicl2  
 dH = -73900: dS = 294.2: a = 58.1: b = 0: c = 0  
 TD  
 Hnicl2 = dH: Snicl2 = dS  
 'h2o  
 dH = -241800: dS = 188.8: a = 30: b = 10.71: c = 0.33  
 TD  
 Hh2o = dH: Sh2o = dS  
 H(1) = Hnicl2 + Hh2o - Hnio - (2 \* Hhcl)  
 S(1) = Snicl2 + Sh2o - Snio - (2 \* Shcl)

' 2 nicl2 = ni2cl4

'ni2cl4  
 dH = -292600: dS = 454.5: a = 127: b = 0: c = 0  
 TD  
 Hni2cl4 = dH: Sni2cl4 = dS  
 H(2) = Hni2cl4 - (2 \* Hnicl2)  
 S(2) = Sni2cl4 - (2 \* Snicl2)

For lauf = 1 To AnzRkten#

dp = (n \* R1 \* T / v) - p298  
 G#(lauf) = (H(lauf) - T \* S(lauf)) - (R \* T) \* (Log(T / 298)) \* R \* T + v \* dp  
 K#(lauf) = Exp(-G#(lauf) / (R \* T))  
 Next lauf  
 p0# = n \* R1 \* T / v

```
nh3# = p0#: hcl# = 1: ni2# = 0.1
```

```
Do
```

```
  Do
```

```
    h2o# = (K#(1) * (hcl# ^ 2) * anio#) / ni2#
```

```
    ni2cl4# = (K#(2) * (ni2# ^ 2))
```

```
    xh# = hcl# + (2 * h2o#)
```

```
    hcl# = hcl# * (p0# / xh#) ^ 0.5
```

```
    Loop Until Abs((p0# / xh#) - 1) < 0.0001
```

```
    ycl# = hcl# + (2 * ni2#) + (4 * ni2cl4#)
```

```
    ni2# = ni2# * (p0# / ycl#) ^ 0.5
```

```
    Loop Until Abs((p0# / ycl#) - 1) < 0.0001
```

```
lnio# = (ni2# + 2 * ni2cl4# + h2o#) / (hcl# + 2 * ni2# + 4 * ni2cl4# + 2 * h2o# + nh3#)
```

```
'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) = lnio#
```

```
  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
```

Visual-Basic Programm zur Berechnung der Löslichkeiten eines Systems MeO / ZnO mit NH<sub>4</sub>Cl am Beispiel des NiO / ZnO – Systems:

```
' 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 d As Double
Global dH As Double
Global dS As Double

Sub Lös_Rech()
' Löslichkeit des Systems zno/nio
System_Name$ = "zno / nio"
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) = "Zn"
Cells(1, 3) = "Ni * 10"
```

## 'THERMODYNAMIK:

'Menge nh4cl  
 $n = 0.0009025$   
 ' V in ml  
 $v = 73$   
 ' R1 in ml und bar  
 $R = 8.31441: R1 = 82.05$   
 'Druck bei 298 K  
 $p_{298} = n * R1 * 298 / v$   
 'Aktivität  
 $anio\# = 0.76: azno\# = 0.99$

For T = tstart To tend Step 50

' zno + 2 hcl = zncl2 + h2o  
 'zno  
 $dH = -350500: dS = 43.6: a = 48.99: b = 5.1: c = -9.12$   
 TD  
 $H_{zno} = dH: S_{zno} = dS$   
 'hcl  
 $dH = -92300: dS = 186.9: a = 26.53: b = 4.6: c = 1.09$   
 TD  
 $H_{hcl} = dH: S_{hcl} = dS$   
 'zncl2  
 $dH = -265700: dS = 276.6: a = 56.9: b = 0: c = 0$   
 TD  
 $H_{zncl2} = dH: S_{zncl2} = dS$   
 'h2o  
 $dH = -241800: dS = 188.8: a = 30: b = 10.71: c = 0.33$   
 TD  
 $H_{h2o} = dH: S_{h2o} = dS$   
 $H(1) = H_{zncl2} + H_{h2o} - H_{zno} - (2 * H_{hcl})$   
 $S(1) = S_{zncl2} + S_{h2o} - S_{zno} - (2 * S_{hcl})$

' 2 zncl2 = zn2cl4  
 'zn2cl4  
 $dH = -639400: dS = 419.3: a = 122.2: b = 0: c = 0$   
 TD  
 $H_{zn2cl4} = dH: S_{zn2cl4} = dS$   
 $H(2) = H_{zn2cl4} - (2 * H_{zncl2})$   
 $S(2) = S_{zn2cl4} - (2 * S_{zncl2})$

' nio + 2 hcl = nicl2 + h2o  
 'nio  
 $dH = -239700: dS = 38: a = 46.78: b = 8.45: c = 0$   
 TD  
 $H_{nio} = dH: S_{nio} = dS$   
 'nicl2  
 $dH = -73900: dS = 294.2: a = 58.1: b = 0: c = 0$   
 TD  
 $H_{nicl2} = dH: S_{nicl2} = dS$

---

```

H(3) = Hnicl2 + Hh2o - Hnio - (2 * Hhcl)
S(3) = Snicl2 + Sh2o - Snio - (2 * Shcl)

' 2 nicl2 = ni2cl4
'ni2cl4
dH = -292600: dS = 454.5: a = 127: b = 0: c = 0
TD
Hni2cl4 = dH: Sni2cl4 = dS
H(4) = Hni2cl4 - (2 * Hnicl2)
S(4) = Sni2cl4 - (2 * Snicl2)

' zncl2 + nicl2 = znnicl4
'znnicl4
dH = -464000: dS = 436.8: a = 124.6: b = 0: c = 0
TD
Hznnicl4 = dH: Sznnicl4 = dS
H(5) = Hznnicl4 - Hznc12 - Hnicl2
S(5) = Sznnicl4 - Sznc12 - Snicl2

For lauf = 1 To AnzRkten#
  dp = (n * R1 * T / v) - p298
  G#(lauf) = (H(lauf) - T * S(lauf)) - (R * T) * (Log(T / 298)) * R * T + v * dp
  K#(lauf) = Exp(-G#(lauf) / (R * T))
Next lauf
p0# = n * R1 * T / v
nh3# = p0#: hcl# = 1: zncl2# = 0.1

Do
  Do
    h2o# = (K#(1) * (hcl# ^ 2) * azno#) / zncl2#
    zn2cl4# = (K#(2) * (zncl2# ^ 2))
    nicl2# = (K#(3) * (hcl# ^ 2) * anio) / h2o#
    ni2cl4# = (K#(4) * (nicl2# ^ 2))
    znnicl4# = (K#(5) * zncl2# * nicl2#)

    xh# = hcl# + (2 * h2o#)
    hcl# = hcl# * (p0# / xh#) ^ 0.5
  Loop Until Abs((p0# / xh#) - 1) < 0.0001

  ycl# = hcl# + (2 * zncl2#) + (4 * zn2cl4#) + (2 * nicl2#) + (4 * ni2cl4#) + (4 * znnicl4#)
  zncl2# = zncl2# * (p0# / ycl#) ^ 0.5
  Loop Until Abs((p0# / ycl#) - 1) < 0.0001

  lzno# = (zncl2# + 2 * zn2cl4# + znnicl4#) / (hcl# + 2 * zncl2# + 4 * zn2cl4# + 2 * nicl2# + 4 *
ni2cl4# + 4 * znnicl4# + 2 * h2o# + nh3#)
  lnio# = (nicl2# + 2 * ni2cl4# + znnicl4#) / (hcl# + 2 * zncl2# + 4 * zn2cl4# + 2 * nicl2# + 4 *
ni2cl4# + 4 * znnicl4# + 2 * h2o# + nh3#)

'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) = lzn0#
Cells(xpos, 3) = lnio# * 10
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
```

CV-Trans-Programm zur Berechnung der gasförmigen und kondensierten Spezies eines Systems MeO / ZnO mit NH<sub>4</sub>Cl am Beispiel des NiO / ZnO – Systems:

C V T r a n s - Result - File

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

Title: NiO/ZnO mit NH<sub>4</sub>Cl (1 : 1)

Data file: niozno.dat Input file: NiOZnO\_x.ein Date: 02.09.98 Time: 18:20:04

\*\*\* Model calculation for nonstationary chemical vapour transport \*\*\*  
CVT from 900°C --> 750°C with p(HCl,g) = 0.3atm

Diffusion length = 15.00cm Cross section = 4.91cm<sup>2</sup>  
Diffusion coefficient = 0.025cm<sup>2</sup>/s Volume = 73.60ml

| Substance   | n(start)/mmol | m(start)/mg | T°/K | H°/(kcal/mol) | S°/(cal/molK) | G°/(kcal/mol) |
|---|---------------|-------------|------|---------------|---------------|---------------|
| H <sub>2</sub> ,g                                     | 0.000000      | 0.000       | 298  | 0.000         | 31.217        | -9.303        |
| H <sub>2</sub> O,g                                    | 0.030083      | 0.542       | 298  | -57.753       | 45.094        | -71.191       |
| O <sub>2</sub> ,g                                     | 0.000000      | 0.000       | 298  | 0.000         | 48.987        | -14.598       |
| Zn,s  | 0.000000      | 0.000       | 298  | 0.000         | 9.960         | -2.968        |
| Zn,g  | 0.000000      | 0.000       | 298  | 31.146        | 38.454        | 19.686        |
| Cl,g  | 0.000000      | 0.000       | 298  | 28.972        | 39.457        | 17.208        |
| HCl,g   | 0.902503      | 32.906      | 298  | -22.045       | 44.640        | -35.348       |
| ZnO,s   | 13.188781     | 1073.295    | 298  | -83.716       | 10.414        | -86.819       |
| ZnCl <sub>2</sub> ,g                                  | 0.000000      | 0.000       | 298  | -63.461       | 66.089        | -83.156       |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g                    | 0.000000      | 0.000       | 298  | -152.718      | 100.148       | -182.562      |
| O,g   | 0.000000      | 0.000       | 298  | 59.520        | 38.478        | 48.054        |
| NH <sub>3</sub> ,g                                    | 0.902503      | 15.370      | 298  | -10.987       | 46.050        | -24.710       |
| N <sub>2</sub> ,g                                     | 0.000000      | 0.000       | 298  | 0.000         | 45.763        | -13.637       |
| Cl <sub>2</sub> ,g                                    | 0.000000      | 0.000       | 298  | 0.000         | 53.287        | -15.879       |
| NiO,s   | 13.188781     | 985.062     | 298  | -57.251       | 9.076         | -59.956       |
| NiCl <sub>2</sub> ,g                                  | 0.000000      | 0.000       | 298  | -17.651       | 70.268        | -38.591       |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g                    | 0.000000      | 0.000       | 298  | -69.886       | 108.556       | -102.236      |
| ZnNiCl <sub>4</sub> ,g                                | 0.000000      | 0.000       | 298  | -110.825      | 104.328       | -141.914      |
| Ni,s  | 0.000000      | 0.000       | 298  | 0.000         | 7.141         | -2.128        |
| Ni <sub>99</sub> O <sub>100</sub> ,s                  | 0.000000      | 0.000       | 298  | -8345.088     | 1150.020      | -8687.794     |
| Ni <sub>76</sub> Zn <sub>24</sub> O <sub>100</sub> ,s | 0.000000      | 0.000       | 298  | -6298.369     | 1049.274      | -6611.053     |

Calculation: 1 +++++ Tmean = 825°C

+++++

Cycle: 2 -----

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=3.57903079atm Temperature T=900°C Volume V=73.60000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance Number of moles n(i)/mmol mass m(i) / mg

|                |                  |                  |
|----------------|------------------|------------------|
| Ni,s           | 1.3429131237E+00 | 7.8815571233E+01 |
| NiZn99O100,s   | 9.2776744836E-02 | 7.5439090644E+02 |
| Ni76Zn24O100,s | 1.5461665132E-01 | 1.1796477413E+03 |

- Condensed phases with  $a < 1$  -

Zn,s  $a=0.00002$ ; ZnO,s  $a=0.57268$ ; NiO,s  $a=0.81854$ ;

- Gaseous species -

| Substance | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|-----------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H2,g      | 1.0027088536E-02          | 2.02126E-02 | 1.311493720E-02           |
| H2O,g     | 1.6559356280E+00          | 2.98320E+01 | 2.165882119E+00           |
| O2,g      | 1.0612426954E-12          | 3.39584E-11 | 1.388053097E-12           |
| Zn,g      | 1.9979211962E-05          | 1.30624E-03 | 2.613182373E-05           |
| Cl,g      | 2.9221399556E-07          | 1.03598E-05 | 3.822014922E-07           |
| HCl,g     | 3.3825250795E-01          | 1.23329E+01 | 4.424175955E-01           |
| ZnCl2,g   | 2.7835873691E-01          | 3.79363E+01 | 3.640794973E-01           |
| Zn2Cl4,g  | 1.2129131940E-03          | 3.30606E-01 | 1.586430628E-03           |
| O,g       | 1.3216363904E-14          | 2.11453E-13 | 1.728635206E-14           |
| NH3,g     | 2.1278096677E-07          | 3.62374E-06 | 2.783070087E-07           |
| N2,g      | 4.5125135830E-01          | 1.26410E+01 | 5.902145178E-01           |
| Cl2,g     | 9.6584015052E-09          | 6.84838E-07 | 1.263271275E-08           |
| NiCl2,g   | 1.2725814985E-03          | 1.64921E-01 | 1.664473827E-03           |
| Ni2Cl4,g  | 1.3527350901E-06          | 3.50618E-04 | 1.769310771E-06           |
| ZnNiCl4,g | 3.2602341022E-05          | 8.66837E-03 | 4.264225388E-05           |
| -----     |                           |             |                           |
| sum       | 2.7363652634E+00          | 9.32685E+01 | 3.579030788E+00           |

- Sink calculation at  $T = 1023.15\text{K}$

- Pressure  $P=3.57903079\text{atm}$  Temperature  $T=750^\circ\text{C}$  Volume  $V=64.10410458\text{ml}$

- Condensed phases with  $a = 1$  -

| Substance    | Number of moles n(i)/mmol | mass m(i) / mg   |
|--------------|---------------------------|------------------|
| Ni,s         | 1.5880783851E-03          | 9.3204320423E-02 |
| NiZn99O100,s | 2.4740372660E-04          | 2.0117015519E+00 |

- Condensed phases with  $a < 1$  -

Zn,s  $a=0.00000$ ; ZnO,s  $a=0.57294$ ; NiO,s  $a=0.78201$ ;  
Ni76Zn24O100,s  $a=0.00064$ ;

- Gaseous species -

| Substance | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|-----------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H2,g      | 9.2518918580E-03          | 1.86499E-02 | 1.211712681E-02           |
| H2O,g     | 1.6435654417E+00          | 2.96091E+01 | 2.152564167E+00           |
| O2,g      | 7.0043542878E-16          | 2.24130E-14 | 9.173545313E-16           |
| Zn,g      | 6.5682485656E-07          | 4.29432E-05 | 8.602381228E-07           |
| Cl,g      | 1.2215155540E-08          | 4.33063E-07 | 1.599808893E-08           |
| HCl,g     | 3.6454261212E-01          | 1.32915E+01 | 4.774384666E-01           |
| ZnCl2,g   | 2.5890875846E-01          | 3.52856E+01 | 3.390906756E-01           |
| Zn2Cl4,g  | 4.8170629167E-03          | 1.31299E+00 | 6.308867759E-03           |
| O,g       | 7.4850186885E-18          | 1.19755E-16 | 9.803067532E-18           |
| NH3,g     | 4.3339458483E-07          | 7.38088E-06 | 5.676133300E-07           |
| N2,g      | 4.5125124800E-01          | 1.26410E+01 | 5.910000552E-01           |

|                                    |                  |             |                 |
|------------------------------------|------------------|-------------|-----------------|
| Cl <sub>2</sub> ,g                 | 7.0778688686E-10 | 5.01863E-08 | 9.269826756E-10 |
| NiCl <sub>2</sub> ,g               | 3.4151786223E-04 | 4.42593E-02 | 4.472831407E-04 |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 7.5556168262E-07 | 1.95835E-04 | 9.895529334E-07 |
| ZnNiCl <sub>4</sub> ,g             | 4.7119268259E-05 | 1.25281E-02 | 6.171171884E-05 |
| -----                              |                  |             |                 |
| sum                                | 2.7327275109E+00 | 9.22161E+01 | 3.579030788E+00 |

Simultaneous CVT of Ni<sub>s</sub> ; NiZn99O100,s: 900.00°C --> 750.00°C  
with C(HCl,g) = 0.00408atm/ml as transport agent

\*\* Transport rate for Ni<sub>s</sub> = 0.0785 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for NiZn99O100,s = 1.4665 mg/h \*\*

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

| H                                  | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
|------------------------------------|----------------|----------------|------------------|
| -----                              |                |                |                  |
| H <sub>2</sub> ,g                  | 2.00541770E-02 | 1.85037837E-02 | 1.55039335E-03   |
| H <sub>2</sub> O,g                 | 3.31187125E+00 | 3.28713088E+00 | 2.47403726E-02   |
| HCl,g                              | 3.38252507E-01 | 3.64542612E-01 | -2.62901041E-02  |
| NH <sub>3</sub> ,g                 | 6.38342900E-07 | 1.30018375E-06 | -6.61840854E-07  |
| -----                              |                |                |                  |
| Sum:                               | 3.67017857E+00 | 3.67017857E+00 | -3.90312782E-18  |
|                                    |                |                |                  |
| O                                  | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
| -----                              |                |                |                  |
| H <sub>2</sub> O,g                 | 1.65593562E+00 | 1.64356544E+00 | 1.23701863E-02   |
| O <sub>2</sub> ,g                  | 2.12248539E-12 | 1.40087085E-15 | 2.12108452E-12   |
| O,g                                | 1.32163639E-14 | 7.48501868E-18 | 1.32088788E-14   |
| -----                              |                |                |                  |
| Sum:                               | 1.65593562E+00 | 1.64356544E+00 | 1.23701863E-02   |
|                                    |                |                |                  |
| Zn                                 | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
| -----                              |                |                |                  |
| Zn,g                               | 1.99792119E-05 | 6.56824856E-07 | 1.93223871E-05   |
| ZnCl <sub>2</sub> ,g               | 2.78358736E-01 | 2.58908758E-01 | 1.94499784E-02   |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 2.42582638E-03 | 9.63412583E-03 | -7.20829944E-03  |
| ZnNiCl <sub>4</sub> ,g             | 3.26023410E-05 | 4.71192682E-05 | -1.45169272E-05  |
| -----                              |                |                |                  |
| Sum:                               | 2.80837144E-01 | 2.68590660E-01 | 1.22464844E-02   |
|                                    |                |                |                  |
| Cl                                 | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
| -----                              |                |                |                  |
| Cl,g                               | 2.92213995E-07 | 1.22151555E-08 | 2.79998840E-07   |
| HCl,g                              | 3.38252507E-01 | 3.64542612E-01 | -2.62901041E-02  |
| ZnCl <sub>2</sub> ,g               | 5.56717473E-01 | 5.17817516E-01 | 3.88999569E-02   |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 4.85165277E-03 | 1.92682516E-02 | -1.44165988E-02  |
| Cl <sub>2</sub> ,g                 | 1.93168030E-08 | 1.41557377E-09 | 1.79012292E-08   |
| NiCl <sub>2</sub> ,g               | 2.54516299E-03 | 6.83035724E-04 | 1.86212727E-03   |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 5.41094036E-06 | 3.02224673E-06 | 2.38869363E-06   |
| ZnNiCl <sub>4</sub> ,g             | 1.30409364E-04 | 1.88477073E-04 | -5.80677089E-05  |

-----  
 Sum: | 9.02502929E-01 | 9.02502929E-01 | -1.73472347E-18

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

-----  
 NH<sub>3</sub>,g | 2.12780966E-07 | 4.33394584E-07 | -2.20613618E-07

N<sub>2</sub>,g | 9.02502716E-01 | 9.02502496E-01 | 2.20613618E-07

-----  
 Sum: | 9.02502929E-01 | 9.02502929E-01 | -1.24683249E-18

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

-----  
 NiCl<sub>2</sub>,g | 1.27258149E-03 | 3.41517862E-04 | 9.31063636E-04

Ni<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>,g | 2.70547018E-06 | 1.51112336E-06 | 1.19434681E-06

ZnNiCl<sub>4</sub>,g | 3.26023410E-05 | 4.71192682E-05 | -1.45169272E-05

-----  
 Sum: | 1.30788930E-03 | 3.90148253E-04 | 9.17741055E-04

Condensed phase | n(source)/mmol | n(sink)/mmol | m(so)/mg | m(si)/mg

-----  
 Zn,s | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.000 | 0.000

ZnO,s | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.000 | 0.000

NiO,s | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.000 | 0.000

Ni,s | 1.34291312E+00 | 1.58807838E-03 | 78.816 | 0.093

NiZn<sub>99</sub>O<sub>100</sub>,s | 9.27767448E-02 | 2.47403726E-04 | 754.391 | 2.012

Ni<sub>76</sub>Zn<sub>24</sub>O<sub>100</sub>,s | 1.54616651E-01 | 0.00000000E+00 | 1179.648 | 0.000

Cycle: 756 -----

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=3.57915191atm Temperature T=900°C Volume V=73.59999996ml

- Condensed phases with a = 1 -

| Substance   | Number of moles n(i)/mmol | mass m(i) / mg   |
|---|---------------------------|------------------|
| Ni,s  | 7.4422676296E-01          | 4.3678668718E+01 |
| Ni <sub>76</sub> Zn <sub>24</sub> O <sub>100</sub> ,s | 1.5459611425E-01          | 1.1794910536E+03 |

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,s a=0.00001; ZnO,s a=0.47419; NiO,s a=0.86881;

NiZn<sub>99</sub>O<sub>100</sub>,s a=0.00000;

- Gaseous species -

| Substance                          | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|------------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H <sub>2</sub> ,g                  | 9.3821105045E-03          | 1.89124E-02 | 1.227133775E-02           |
| H <sub>2</sub> O,g                 | 1.6445603675E+00          | 2.96270E+01 | 2.151003840E+00           |
| O <sub>2</sub> ,g                  | 1.1955729064E-12          | 3.82568E-11 | 1.563750388E-12           |
| Zn,g                               | 1.5586270402E-05          | 1.01903E-03 | 2.038607287E-05           |
| Cl,g                               | 3.2356172183E-07          | 1.14712E-05 | 4.232027721E-07           |
| HCl,g                              | 3.6229304576E-01          | 1.32095E+01 | 4.738614333E-01           |
| ZnCl <sub>2</sub> ,g               | 2.6624469321E-01          | 3.62854E+01 | 3.482349259E-01           |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 1.1096395474E-03          | 3.02456E-01 | 1.451353793E-03           |
| O,g                                | 1.4027900068E-14          | 2.24437E-13 | 1.834780134E-14           |

|                                   |                  |             |                 |
|-----------------------------------|------------------|-------------|-----------------|
| NH <sub>3,g</sub>                 | 1.9258449725E-07 | 3.27979E-06 | 2.518910229E-07 |
| N <sub>2,g</sub>                  | 4.5125136840E-01 | 1.26410E+01 | 5.902145313E-01 |
| Cl <sub>2,g</sub>                 | 1.1841794115E-08 | 8.39654E-07 | 1.548848259E-08 |
| NiCl <sub>2,g</sub>               | 1.5602631649E-03 | 2.02203E-01 | 2.040747258E-03 |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub> | 2.0334676024E-06 | 5.27058E-04 | 2.659675321E-06 |
| ZnNiCl <sub>4,g</sub>             | 3.8232891102E-05 | 1.01654E-02 | 5.000673568E-05 |
| -----                             |                  |             |                 |
| sum                               | 2.7364578687E+00 | 9.22984E+01 | 3.579151913E+00 |

- Sink calculation at T = 1023.15K

- Pressure P=3.57915191atm Temperature T=750°C Volume V=64.10192300ml

- Condensed phases with a = 1 -

| Substance      | Number of moles n(i)/mmol | mass m(i) / mg   |
|----------------|---------------------------|------------------|
| Ni,s           | 6.0112668049E-01          | 3.5280124878E+01 |
| NiZn99O100,s   | 9.3028303910E-02          | 7.5643639617E+02 |
| Ni76Zn24O100,s | 8.7405352506E-06          | 6.6685913694E-02 |

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,s a=0.00000; ZnO,s a=0.57238; NiO,s a=0.86174;

- Gaseous species -

| Substance                         | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H <sub>2,g</sub>                  | 8.3997999739E-03          | 1.69323E-02 | 1.100152347E-02           |
| H <sub>2</sub> O,g                | 1.6443295610E+00          | 2.96229E+01 | 2.153638220E+00           |
| O <sub>2,g</sub>                  | 8.5051163445E-16          | 2.72153E-14 | 1.113946015E-15           |
| Zn,g                              | 5.9545019114E-07          | 3.89305E-05 | 7.798827682E-07           |
| Cl,g                              | 1.2825732627E-08          | 4.54710E-07 | 1.679832841E-08           |
| HCl,g                             | 3.6471873272E-01          | 1.32979E+01 | 4.776853868E-01           |
| ZnCl <sub>2,g</sub>               | 2.5878465648E-01          | 3.52687E+01 | 3.389396750E-01           |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub> | 4.8126099081E-03          | 1.31178E+00 | 6.303250201E-03           |
| O,g                               | 8.2478656081E-18          | 1.31960E-16 | 1.080252951E-17           |
| NH <sub>3,g</sub>                 | 3.7493490150E-07          | 6.38529E-06 | 4.910658745E-07           |
| N <sub>2,g</sub>                  | 4.5125127723E-01          | 1.26410E+01 | 5.910202070E-01           |
| Cl <sub>2,g</sub>                 | 7.8033961274E-10          | 5.53307E-08 | 1.022039166E-09           |
| NiCl <sub>2,g</sub>               | 3.7652564819E-04          | 4.87962E-02 | 4.931493333E-04           |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4,g</sub> | 9.1843196041E-07          | 2.38050E-04 | 1.202903736E-06           |
| ZnNiCl <sub>4,g</sub>             | 5.1926163929E-05          | 1.38062E-02 | 6.800958513E-05           |
| -----                             |                           |             |                           |
| sum                               | 2.7327269916E+00          | 9.22223E+01 | 3.579151913E+00           |

Simultaneous CVT of Ni,s ; Ni76Zn24O100,s: 900.00°C --> 750.00°C  
with C(HCl,g) = 0.00408atm/ml as transport agent

\*\* Transport rate for Ni,s = 0.1003 mg/h \*\*

\*\* Transport rate for Ni76Zn24O100,s = 0.0257 mg/h \*\*

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

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

|       |  |
|-------|--|
| H2,g  | 1.87642210E-02  1.67995999E-02   1.96462106E-03  |
| H2O,g | 3.28912073E+00  3.28865912E+00   4.61612947E-04  |
| HCl,g | 3.62293045E-01  3.64718732E-01   -2.42568695E-03 |
| NH3,g | 5.77753491E-07  1.12480470E-06   -5.47051212E-07 |

|      |  |
|------|--|
| Sum: | 3.67017857E+00   3.67017857E+00   1.86482773E-17 |
|------|--|

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

|       |   |
|-------|---|
| H2O,g | 1.64456036E+00  1.64432956E+00   2.30806473E-04 |
| O2,g  | 2.39114581E-12  1.70102326E-15   2.38944478E-12 |
| O,g   | 1.40279000E-14  8.24786560E-18   1.40196522E-14 |

|      |  |
|------|--|
| Sum: | 1.64456036E+00   1.64432956E+00   2.30806476E-04 |
|------|--|

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

|           |  |
|-----------|--|
| Zn,g      | 1.55862704E-05  5.95450191E-07   1.49908202E-05  |
| ZnCl2,g   | 2.66244693E-01  2.58784656E-01   7.46003672E-03  |
| Zn2Cl4,g  | 2.21927909E-03  9.62521981E-03   -7.40594072E-03 |
| ZnNiCl4,g | 3.82328911E-05  5.19261639E-05   -1.36932728E-05 |

|      |  |
|------|--|
| Sum: | 2.68517791E-01   2.68462397E-01   5.53935542E-05 |
|------|--|

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

|           |  |
|-----------|--|
| Cl,g      | 3.23561721E-07  1.28257326E-08   3.10735989E-07  |
| HCl,g     | 3.62293045E-01  3.64718732E-01   -2.42568695E-03 |
| ZnCl2,g   | 5.32489386E-01  5.17569312E-01   1.49200734E-02  |
| Zn2Cl4,g  | 4.43855818E-03  1.92504396E-02   -1.48118814E-02 |
| Cl2,g     | 2.36835882E-08  1.56067922E-09   2.21229090E-08  |
| NiCl2,g   | 3.12052632E-03  7.53051296E-04   2.36747503E-03  |
| Ni2Cl4,g  | 8.13387040E-06  3.67372784E-06   4.46014256E-06  |
| ZnNiCl4,g | 1.52931564E-04  2.07704655E-04   -5.47730913E-05 |

|      |  |
|------|--|
| Sum: | 9.02502929E-01   9.02502929E-01   4.06575814E-18 |
|------|--|

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

|       |  |
|-------|--|
| NH3,g | 1.92584497E-07  3.74934901E-07   -1.82350404E-07 |
| N2,g  | 9.02502736E-01  9.02502554E-01   1.82350404E-07  |

|      |   |
|------|---|
| Sum: | 9.02502929E-01   9.02502929E-01   -3.19839640E-18 |
|------|---|

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

|           |  |
|-----------|--|
| NiCl2,g   | 1.56026316E-03  3.76525648E-04   1.18373751E-03  |
| Ni2Cl4,g  | 4.06693520E-06  1.83686392E-06   2.23007128E-06  |
| ZnNiCl4,g | 3.82328911E-05  5.19261639E-05   -1.36932728E-05 |

|      |  |
|------|--|
| Sum: | 1.60256299E-03   4.30288676E-04   1.17227431E-03 |
|------|--|

Condensed phase | n(source)/mmol | n(sink)/mmol | m(so)/mg | m(si)/mg

|                |  |
|----------------|--|
| Zn,s           | 0.00000000E+00   0.00000000E+00   0.000   0.000    |
| ZnO,s          | 0.00000000E+00   0.00000000E+00   0.000   0.000    |
| NiO,s          | 0.00000000E+00   0.00000000E+00   0.000   0.000    |
| Ni,s           | 7.44226762E-01   6.01126680E-01   43.679   35.280  |
| NiZn99O100,s   | 0.00000000E+00   9.30283039E-02   0.000   756.436  |
| Ni76Zn24O100,s | 1.54596114E-01   8.74053525E-06   1179.491   0.067 |

Cycle: 1506 -----

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=3.57914678atm Temperature T=900°C Volume V=73.60000003ml

- Condensed phases with a = 1 -

| Substance      | Number of moles n(i)/mmol | mass m(i) / mg   |
|----------------|---------------------------|------------------|
| Ni76Zn24O100,s | 1.5282049452E-01          | 1.1659439629E+03 |

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,s a=0.00001; ZnO,s a=0.47672; NiO,s a=0.86735;  
Ni,s a=0.89172; NiZn99O100,s a=0.00000;

- Gaseous species -

| Substance | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|-----------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H2,g      | 8.3868944425E-03          | 1.69063E-02 | 1.096964422E-02           |
| H2O,g     | 1.6458597988E+00          | 2.96504E+01 | 2.152703431E+00           |
| O2,g      | 1.4985141002E-12          | 4.79506E-11 | 1.959982525E-12           |
| Zn,g      | 1.3996048931E-05          | 9.15061E-04 | 1.830614161E-05           |
| Cl,g      | 3.4164649280E-07          | 1.21123E-05 | 4.468567601E-07           |
| HCl,g     | 3.6168470462E-01          | 1.31873E+01 | 4.730657527E-01           |
| ZnCl2,g   | 2.6655317691E-01          | 3.63274E+01 | 3.486384070E-01           |
| Zn2Cl4,g  | 1.1122123979E-03          | 3.03157E-01 | 1.454718954E-03           |
| O,g       | 1.5704895398E-14          | 2.51268E-13 | 2.054122850E-14           |
| NH3,g     | 1.6276921940E-07          | 2.77202E-06 | 2.128941100E-07           |
| N2,g      | 4.5125138331E-01          | 1.26410E+01 | 5.902145503E-01           |
| Cl2,g     | 1.3202530017E-08          | 9.36138E-07 | 1.726825801E-08           |
| NiCl2,g   | 1.5511972825E-03          | 2.01028E-01 | 2.028889529E-03           |
| Ni2Cl4,g  | 2.0099053968E-06          | 5.20951E-04 | 2.628857116E-06           |
| ZnNiCl4,g | 3.8054780553E-05          | 1.01180E-02 | 4.977377582E-05           |
| sum       | 2.7364539461E+00          | 9.23390E+01 | 3.579146779E+00           |

- Sink calculation at T = 1023.15K

- Pressure P=3.57914678atm Temperature T=750°C Volume V=64.10201510ml

- Condensed phases with a = 1 -

| Substance      | Number of moles n(i)/mmol | mass m(i) / mg   |
|----------------|---------------------------|------------------|
| Ni,s           | 1.3453534434E+00          | 7.8958793598E+01 |
| NiZn99O100,s   | 9.3028303943E-02          | 7.5643639643E+02 |
| Ni76Zn24O100,s | 1.7843602630E-03          | 1.3613776626E+01 |

- Condensed phases with  $a < 1$  -

Zn<sub>s</sub>  $a=0.00000$ ; ZnO<sub>s</sub>  $a=0.57238$ ; NiO<sub>s</sub>  $a=0.86174$ ;

- Gaseous species -

| Substance                          | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|------------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H <sub>2</sub> ,g                  | 8.3997999571E-03          | 1.69323E-02 | 1.100150764E-02           |
| H <sub>2</sub> O,g                 | 1.6443295577E+00          | 2.96229E+01 | 2.153635121E+00           |
| O <sub>2</sub> ,g                  | 8.5051285638E-16          | 2.72153E-14 | 1.113946015E-15           |
| Zn,g                               | 5.9545104662E-07          | 3.89305E-05 | 7.798827682E-07           |
| Cl,g                               | 1.2825742086E-08          | 4.54711E-07 | 1.679831666E-08           |
| HCl,g                              | 3.6471873934E-01          | 1.32979E+01 | 4.776847092E-01           |
| ZnCl <sub>2</sub> ,g               | 2.5878466639E-01          | 3.52687E+01 | 3.389392010E-01           |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 4.8126033624E-03          | 1.31178E+00 | 6.303232572E-03           |
| O,g                                | 8.2478774578E-18          | 1.31961E-16 | 1.080252951E-17           |
| NH <sub>3</sub> ,g                 | 3.7493436170E-07          | 6.38528E-06 | 4.910644620E-07           |
| N <sub>2</sub> ,g                  | 4.5125127723E-01          | 1.26410E+01 | 5.910193579E-01           |
| Cl <sub>2</sub> ,g                 | 7.8033964262E-10          | 5.53307E-08 | 1.022037737E-09           |
| NiCl <sub>2</sub> ,g               | 3.7652566261E-04          | 4.87962E-02 | 4.931486437E-04           |
| Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 9.1843071124E-07          | 2.38049E-04 | 1.202900372E-06           |
| ZnNiCl <sub>4</sub> ,g             | 5.1926093304E-05          | 1.38062E-02 | 6.800939492E-05           |
| sum                                | 2.7327269982E+00          | 9.22223E+01 | 3.579146779E+00           |

CVT of Ni<sub>76</sub>Zn<sub>24</sub>O<sub>100</sub>,s: 900.00°C --> 750.00°C with  
C(HCl,g) = 0.00408atm/ml as transport agent

\*\* Transport rate for Ni<sub>76</sub>Zn<sub>24</sub>O<sub>100</sub>,s = 0.1702 mg/h \*\*

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

| H                                  | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
|------------------------------------|----------------|----------------|------------------|
| H <sub>2</sub> ,g                  | 1.67737888E-02 | 1.67995999E-02 | -2.58110291E-05  |
| H <sub>2</sub> O,g                 | 3.29171959E+00 | 3.28865911E+00 | 3.06048224E-03   |
| HCl,g                              | 3.61684704E-01 | 3.64718739E-01 | -3.03403472E-03  |
| NH <sub>3</sub> ,g                 | 4.88307658E-07 | 1.12480308E-06 | -6.36495426E-07  |
| Sum:                               | 3.67017857E+00 | 3.67017857E+00 | 1.49619899E-17   |
| O                                  | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
| H <sub>2</sub> O,g                 | 1.64585979E+00 | 1.64432955E+00 | 1.53024112E-03   |
| O <sub>2</sub> ,g                  | 2.99702820E-12 | 1.70102571E-15 | 2.99532717E-12   |
| O,g                                | 1.57048953E-14 | 8.24787745E-18 | 1.56966475E-14   |
| Sum:                               | 1.64585979E+00 | 1.64432955E+00 | 1.53024112E-03   |
| Zn                                 | n(source)/mmol | n(sink)/mmol   | n(so)-n(si)/mmol |
| Zn,g                               | 1.39960489E-05 | 5.95451046E-07 | 1.34005978E-05   |
| ZnCl <sub>2</sub> ,g               | 2.66553176E-01 | 2.58784666E-01 | 7.76851051E-03   |
| Zn <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ,g | 2.22442479E-03 | 9.62520672E-03 | -7.40078192E-03  |

ZnNiCl<sub>4</sub>,g | 3.80547805E-05| 5.19260933E-05 | -1.38713127E-05

-----  
Sum: | 2.68829652E-01 | 2.68462394E-01 | 3.67257870E-04

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

-----  
Cl,g | 3.41646492E-07| 1.28257420E-08 | 3.28820750E-07  
HCl,g | 3.61684704E-01| 3.64718739E-01 | -3.03403472E-03  
ZnCl<sub>2</sub>,g | 5.33106353E-01| 5.17569332E-01 | 1.55370210E-02  
Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>,g | 4.44884959E-03| 1.92504134E-02 | -1.48015638E-02  
Cl<sub>2</sub>,g | 2.64050600E-08| 1.56067928E-09 | 2.48443807E-08  
NiCl<sub>2</sub>,g | 3.10239456E-03| 7.53051325E-04 | 2.34934323E-03  
Ni<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>,g | 8.03962158E-06| 3.67372284E-06 | 4.36589874E-06  
ZnNiCl<sub>4</sub>,g | 1.52219122E-04| 2.07704373E-04 | -5.54852510E-05

-----  
Sum: | 9.02502929E-01 | 9.02502929E-01 | -4.66206934E-18

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

-----  
NH<sub>3</sub>,g | 1.62769219E-07| 3.74934361E-07 | -2.12165142E-07  
N<sub>2</sub>,g | 9.02502766E-01| 9.02502554E-01 | 2.12165142E-07

-----  
Sum: | 9.02502929E-01 | 9.02502929E-01 | 7.58941520E-19

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

-----  
NiCl<sub>2</sub>,g | 1.55119728E-03| 3.76525662E-04 | 1.17467161E-03  
Ni<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>,g | 4.01981079E-06| 1.83686142E-06 | 2.18294937E-06  
ZnNiCl<sub>4</sub>,g | 3.80547805E-05| 5.19260933E-05 | -1.38713127E-05

-----  
Sum: | 1.59327187E-03 | 4.30288617E-04 | 1.16298325E-03

Condensed phase | n(source)/mmol | n(sink)/mmol | m(so)/mg | m(si)/mg

-----  
Zn,s | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.000 | 0.000  
ZnO,s | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.000 | 0.000  
NiO,s | 0.00000000E+00 | 0.00000000E+00 | 0.000 | 0.000  
Ni,s | 0.00000000E+00 | 1.34535344E+00 | 0.000 | 78.959  
NiZn<sub>99</sub>O<sub>100</sub>,s | 0.00000000E+00 | 9.30283039E-02 | 0.000 | 756.436  
Ni<sub>76</sub>Zn<sub>24</sub>O<sub>100</sub>,s | 0.00000000E+00 | 1.54604854E-01 | 0.000 | 1179.558

Cycle: 1509 - - - - -

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=3.57918885atm Temperature T=900°C Volume V=73.59999999ml

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,s a=0.00001; ZnO,s a=0.46773; NiO,s a=0.23055;  
Ni,s a=0.23725; NiZn<sub>99</sub>O<sub>100</sub>,s a=0.00000; Ni<sub>76</sub>Zn<sub>24</sub>O<sub>100</sub>,s a=0.00000;

- Gaseous species -

Substance Number of moles n(i)/mmol Mass m / mg Partial pressure p(i)/atm

|           |                  |             |                 |
|-----------|------------------|-------------|-----------------|
| H2,g      | 8.3871468947E-03 | 1.69068E-02 | 1.096997442E-02 |
| H2O,g     | 1.6443295847E+00 | 2.96229E+01 | 2.150701987E+00 |
| O2,g      | 1.4956389104E-12 | 4.78586E-11 | 1.956221920E-12 |
| Zn,g      | 1.3745389653E-05 | 8.98673E-04 | 1.797829165E-05 |
| Cl,g      | 3.4453170360E-07 | 1.22146E-05 | 4.506304737E-07 |
| HCl,g     | 3.6474462798E-01 | 1.32989E+01 | 4.770679817E-01 |
| ZnCl2,g   | 2.6621953256E-01 | 3.62819E+01 | 3.482020168E-01 |
| Zn2Cl4,g  | 1.1094298306E-03 | 3.02399E-01 | 1.451079494E-03 |
| O,g       | 1.5689821718E-14 | 2.51027E-13 | 2.052151288E-14 |
| NH3,g     | 1.6277656875E-07 | 2.77215E-06 | 2.129037227E-07 |
| N2,g      | 4.5125138331E-01 | 1.26410E+01 | 5.902145506E-01 |
| Cl2,g     | 1.3426462814E-08 | 9.52016E-07 | 1.756115107E-08 |
| NiCl2,g   | 4.1971112651E-04 | 5.43928E-02 | 5.489614505E-04 |
| Ni2Cl4,g  | 1.4714398412E-07 | 3.81385E-05 | 1.924570731E-07 |
| ZnNiCl4,g | 1.0283683994E-05 | 2.73424E-03 | 1.345055140E-05 |
| -----     |                  |             |                 |
| sum       | 2.7364861134E+00 | 9.22223E+01 | 3.579188854E+00 |

- Sink calculation at T = 1023.15K

- Pressure P=3.57918885atm Temperature T=750°C Volume V=64.10126028ml

- Condensed phases with a = 1 -

| Substance      | Number of moles n(i)/mmol | mass m(i) / mg   |
|----------------|---------------------------|------------------|
| Ni,s           | 1.3453534433E+00          | 7.8958793589E+01 |
| NiZn99O100,s   | 9.3028303674E-02          | 7.5643639425E+02 |
| Ni76Zn24O100,s | 1.5460485478E-01          | 1.1795577396E+03 |

- Condensed phases with a < 1 -

Zn,s a=0.00000; ZnO,s a=0.57238; NiO,s a=0.86174;

- Gaseous species -

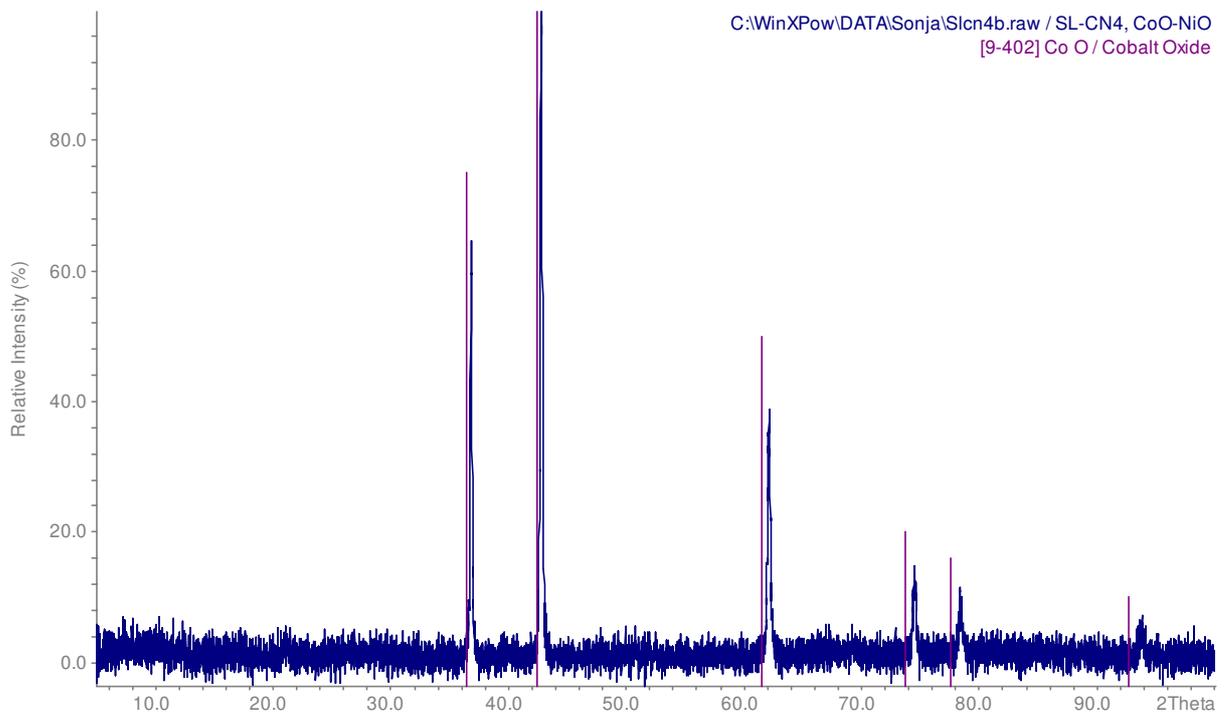
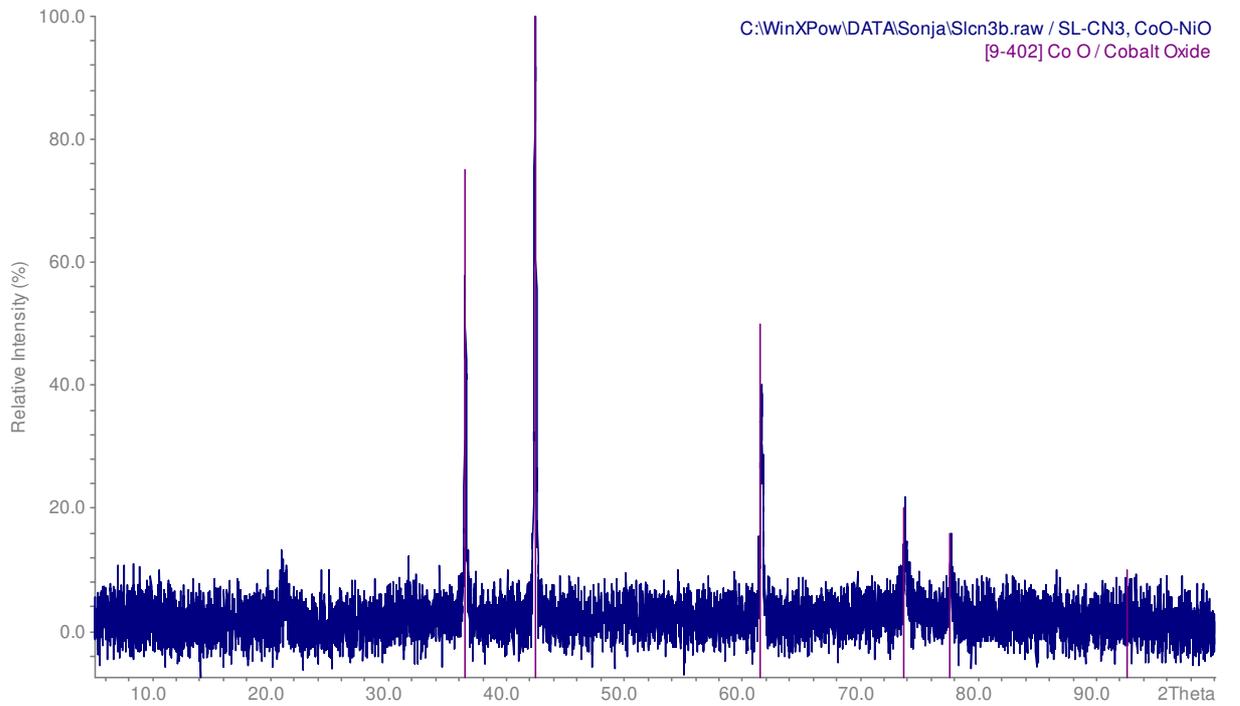
| Substance | Number of moles n(i)/mmol | Mass m / mg | Partial pressure p(i)/atm |
|-----------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| H2,g      | 8.3998000949E-03          | 1.69323E-02 | 1.100163737E-02           |
| H2O,g     | 1.6443295847E+00          | 2.96229E+01 | 2.153660516E+00           |
| O2,g      | 8.5050284141E-16          | 2.72150E-14 | 1.113946015E-15           |
| Zn,g      | 5.9544403506E-07          | 3.89301E-05 | 7.798827682E-07           |
| Cl,g      | 1.2825664560E-08          | 4.54708E-07 | 1.679841293E-08           |
| HCl,g     | 3.6471868509E-01          | 1.32979E+01 | 4.776902630E-01           |
| ZnCl2,g   | 2.5878458516E-01          | 3.52687E+01 | 3.389430857E-01           |
| Zn2Cl4,g  | 4.8126570111E-03          | 1.31179E+00 | 6.303377062E-03           |
| O,g       | 8.2477803373E-18          | 1.31959E-16 | 1.080252951E-17           |
| NH3,g     | 3.7493878591E-07          | 6.38535E-06 | 4.910760391E-07           |
| N2,g      | 4.5125127723E-01          | 1.26410E+01 | 5.910263173E-01           |
| Cl2,g     | 7.8033939768E-10          | 5.53307E-08 | 1.022049451E-09           |
| NiCl2,g   | 3.7652554442E-04          | 4.87962E-02 | 4.931542959E-04           |
| Ni2Cl4,g  | 9.1844094949E-07          | 2.38052E-04 | 1.202927946E-06           |
| ZnNiCl4,g | 5.1926672152E-05          | 1.38063E-02 | 6.801095390E-05           |
| -----     |                           |             |                           |
| sum       | 2.7327269439E+00          | 9.22223E+01 | 3.579188854E+00           |

The gas phases and condensed phases are in equilibrium.

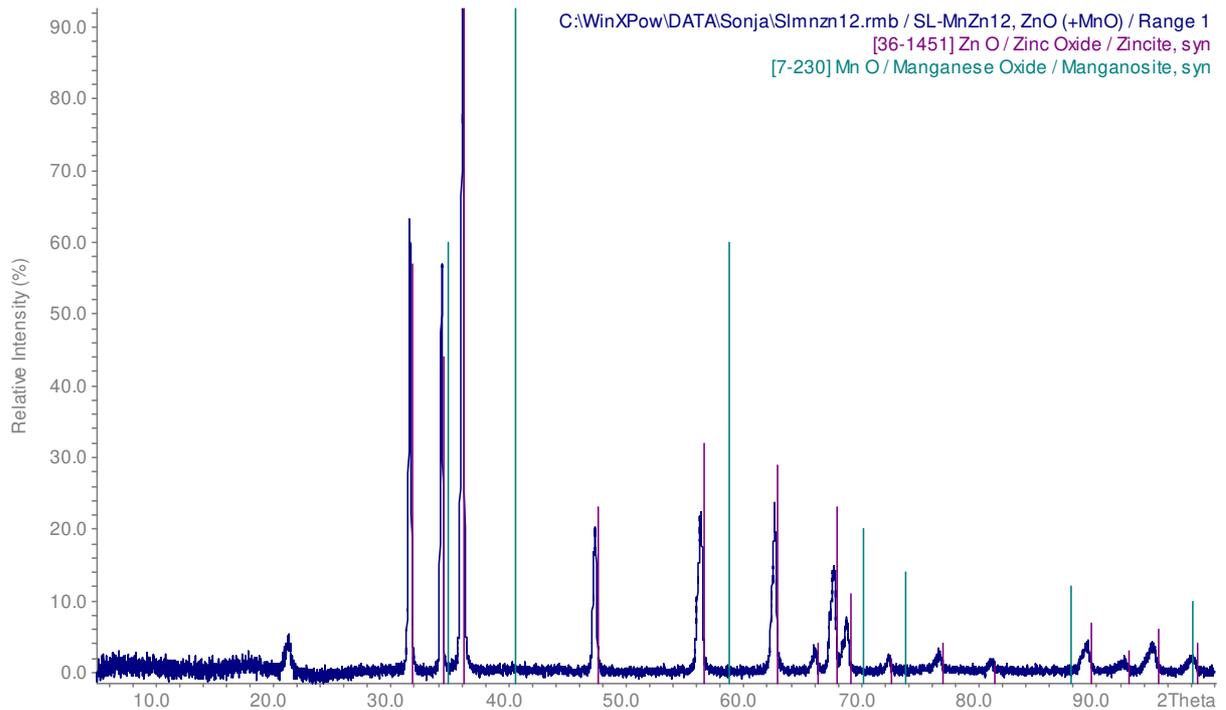
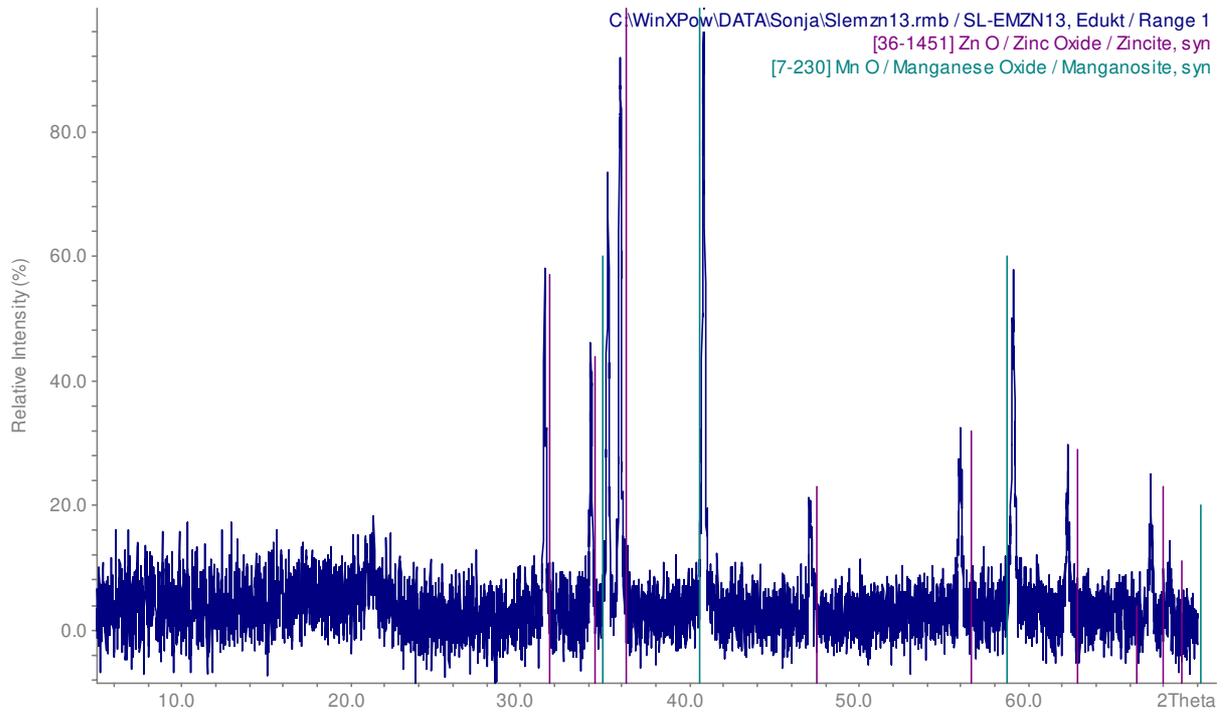
=> Calculation terminated!

## Anhang D

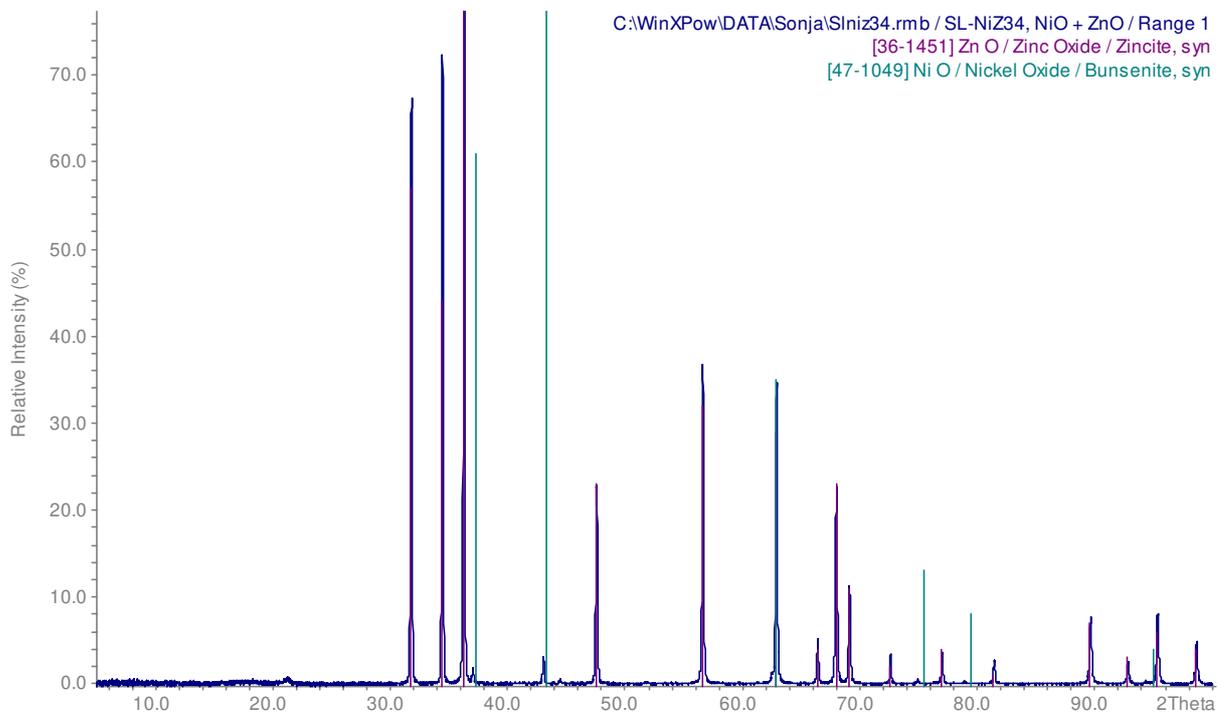
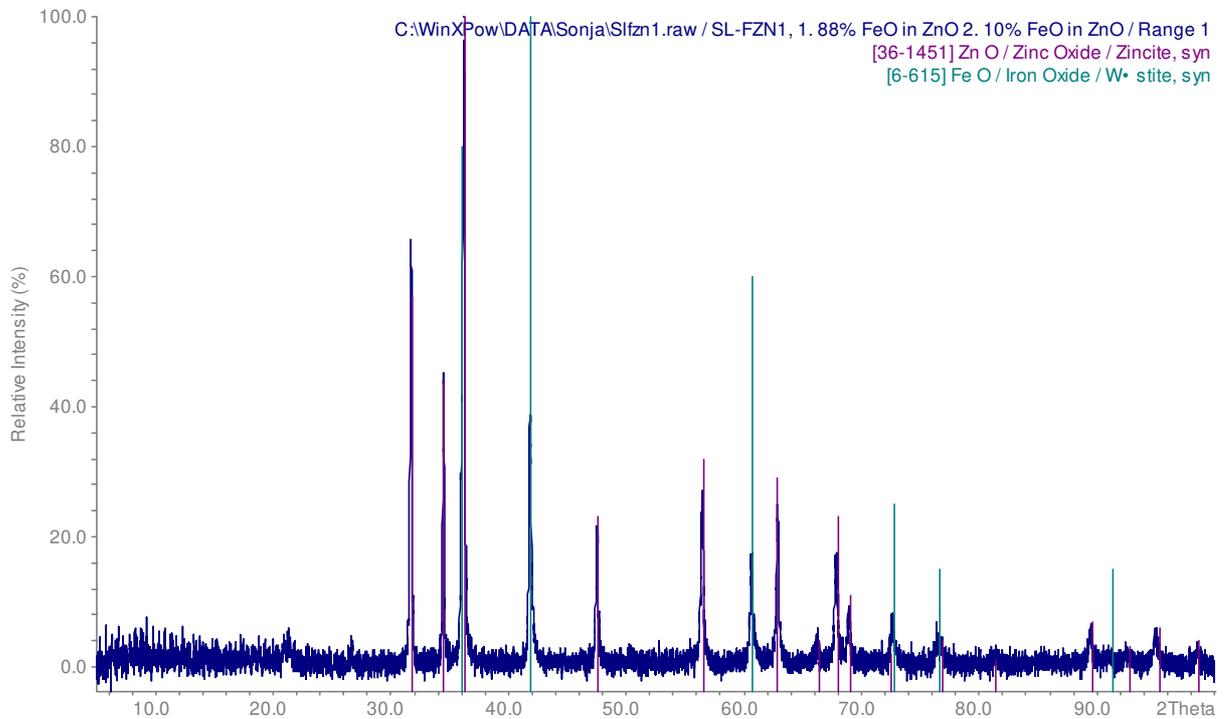
Beispielhafte Röntgendiffraktogramme des Systems NiO / CoO, die eine Gitterkonstantenverringerng mit zunehmenden NiO-Gehalt im Mischkristall verdeutlichen:



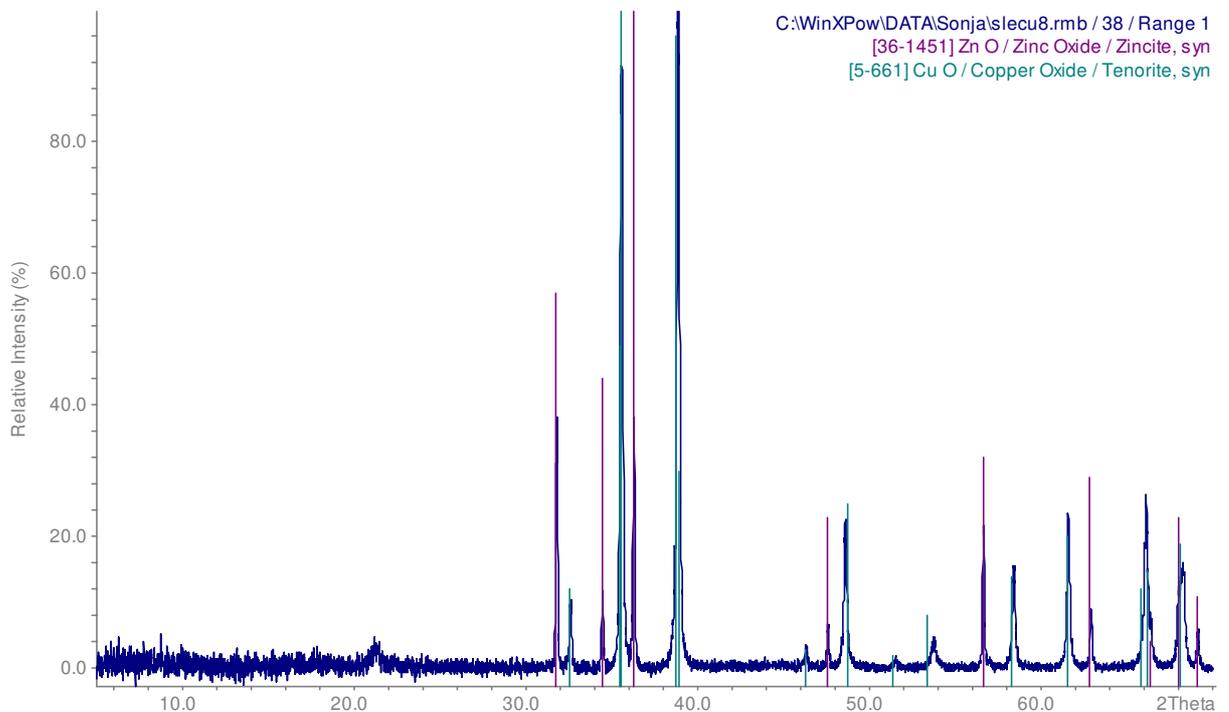
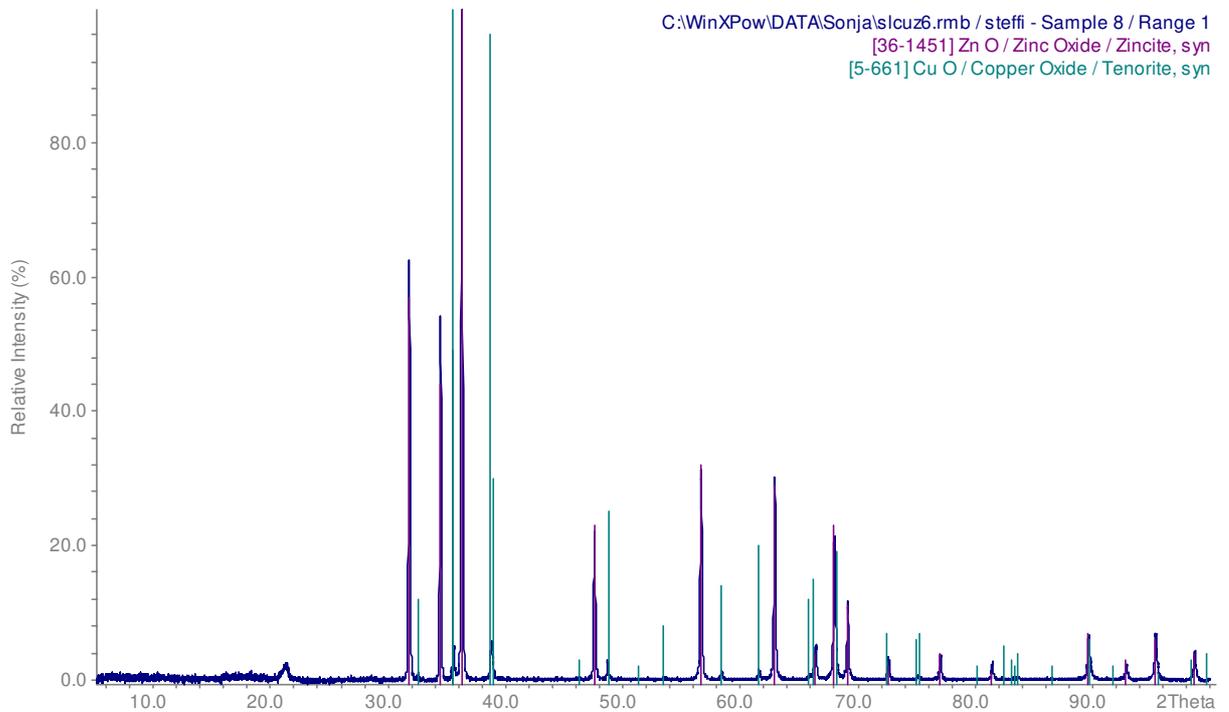
Beispielhafte Röntgendiffraktogramme des Transportprodukts und –edukts im MnO / ZnO-System, die verdeutlichen, daß sich die MnO(ZnO)-Phase im Edukt zwar auskristallisierte, aber nicht im Produkt zu finden ist:



Beispielhafte Röntgendiffraktogramme von den Systemen FeO / ZnO und NiO / ZnO, die die unterschiedliche Konzentrationen der entsprechenden Phasen mit Kochsalzstruktur im Produkt bei gleicher Ausgangsbodenkörpermenge verdeutlichen:



Beispielhafte Röntgendiffraktogramme vom CuO / ZnO-System, die veranschaulichen, daß je nach Molverhältnis des Ausgangsbodenkörpers, die entsprechenden Randphasen im ähnlichen Molverhältnis abgeschieden werden:



## Lebenslauf

Name: Sonja Locmelis, geb. Meyer

Anschrift: Auerhahnhof 5a, 30455 Hannover

Geburtsort, -datum: Hannover, 29.04.1959

Familienstand: geschieden, 3 Kinder (18, 15 und 2 Jahre)

Schulbildung:  
1966 - 1969 Grundschule, Garbsen  
1969 - 1975 Realschule, Garbsen  
1975 - 1977 Chemieschule, Hannover  
1988 - 1991 Abendgymnasium, Hannover

Hochschule: 1991 - 1996 Chemiestudium an der Universität in Hannover mit Diplom-Abschluß im Juni 1996  
Feb. 1999 Promotion im Fachbereich Anorg. Chemie der Universität Hannover

Berufliche Tätigkeit: 1977 - 1981 Firma All-Optik, Brillenglasfärberin  
1981 - 1988 Hausfrau nach Geburt der ersten beiden Kinder  
seit Juli 1996 Wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

Hannover, den 18.12.1998

Sonja Locmelis