

- [1] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [2] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [3] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 93 (1981) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 63.
- [4] W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52.
- [5] B. Chabot, K. Cenxual, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* A37 (1981) 6.
- [6] G. D. Birkhoff: *Aesthetic Measure*, Harvard University Press, Cambridge, MA, USA, 1933.
- [7] S. Andersson, W. G. Mumme, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 803.
- [8] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Acta Crystallogr.* A33 (1977) 914.
- [9] H. Bärnighausen, *Match (Commun. Math. Chem.)* 9 (1980) 139.
- [10] J. G. Allpress, J. V. Sanders, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* B25 (1969) 1165.
- [11] J. O. Bovin, L. Douxing, L. Stenberg, H. Annehed, *Proc. 10th Int. Congr. Electron Microscopy*, Hamburg 1981, 55.
- [12] R. Gruehn, W. Mertin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [13] L. Stenberg, *Acta Crystallogr.* A35 (1979) 387.
- [14] a) S. Andersson, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 92; b) J. M. Thomas, *Ultramicroscopy* 8 (1982) 13.
- [15] E. Parthé, *Acta Crystallogr.* B32 (1976) 2813.
- [16] S. Andersson, C. Leygraf, T. Johnsson, *J. Solid State Chem.* 14 (1975) 78.
- [17] L. Stenberg, *J. Solid State Chem.* 28 (1979) no. 3.
- [18] L. Stenberg, *Chem. Scr.* 14 (1978/79) 219.
- [19] L. A. Bursill, B. G. Hyde, *Nature (London) Phys. Sci.* 240 (1972) 122.
- [20] S. Andersson, *J. Solid State Chem.* 23 (1978) 191.
- [21] S. Andersson, L. Stenberg, *Z. Kristallogr.* 158 (1982) 133.
- [22] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 208.
- [23] S. Andersson in M. O'Keeffe: *Structure and Bonding in Crystals, Vol. 11*, Academic Press, New York 1981, S. 233.
- [24] E. K. Gordon, S. Samson, W. B. Kamb, *Science* 154 (1966) 1004.
- [25] S. Andersson, L. Fälvh, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [26] S. Hansen, L. Fälvh, S. Andersson, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 137.
- [27] F. Fälvh, S. Andersson, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [28] S. Andersson, B. G. Hyde, *Z. Kristallogr.* 158 (1982) 119.
- [29] A. Schoen, *NASA Tech. Note D-5541* (1970) 1-98: Infinite Periodic Minimal Surfaces without Self-Intersections.
- [30] E. R. Neovius: *Bestimmung zweier speziellen periodischen Minimalflächen*, J. C. Frenckel, Helsingfors 1883.
- [31] D. Hilbert, S. Cohn-Vossen: *Geometry and the Imagination*, Chelsea, New York 1952.
- [32] L. E. Scriven, *Nature (London)* 263 (1976) 123.
- [33] a) A. L. MacKay, *Izv. Jugosl. Centr. Krist. (Zagreb)* 10 (1975) 15; b) IUC Copenhagen, August 1979.
- [34] K. Larsson, K. Fontell, N. Krog, *Chem. Phys. Lipids* 27 (1980) 321.
- [35] K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 63 (1981) 59.
- [36] S. Andersson, L. Fälvh, unveröffentlicht.

Feststoffpräparation durch chemischen Transport – Interpretation und Steuerung mit dem Kooperativen Transport-Modell**

Von Reginald Gruehn* und Hans-Jürgen Schweizer

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Forderung des Festkörperchemikers, daß eine Präparationsmethode es ermöglichen muß, interessante Feststoffe reproduzierbar herzustellen, ist keineswegs einfach zu erfüllen. Wie bekannt ist, lassen sich publizierte Angaben zur Synthese neuer Verbindungen – mitunter auch von derselben Arbeitsgruppe – nach einiger Zeit oftmals nicht mehr reproduzieren. Fortschritte hat hier z. B. die übersichtliche Methode des chemischen Transports gebracht, bei der sich auch geeignete experimentelle Bedingungen in nicht zu schwierigen Fällen vorher festlegen lassen. Bei komplizierten Phasenverhältnissen und ähnlicher Zusammensetzung und Stabilität der Stoffe waren solche Voraussagen jedoch bisher kaum zu treffen. Hier wird nun ein weiterentwickeltes Transportmodell vorgestellt, das Kooperative Transport-Modell, das es auf der Grundlage thermodynamischer Daten auch in komplizierten Systemen ermöglicht, günstige experimentelle Bedingungen für die jeweilige Feststoffsynthese vorher gezielt einzustellen. Die Brauchbarkeit der Modellvorstellung wird am Beispiel komplexer Systeme mit binären und ternären Metalloxiden demonstriert.

1. Einleitung

Die Synthese anorganischer Festkörper stellt den Chemiker oftmals vor erhebliche Probleme, sei es, daß hochschmelzende Stoffe schwer zur Reaktion zu bringen sind, oder daß eine besondere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luftsauerstoff oder speziellen Verunreinigungen die Handhabung kompliziert. Zu den ältesten Feststoffsynthesen gehört die Umsetzung der miteinander vermengten Komponenten bei erhöhter Temperatur^[1], eine Arbeitsweise, die auch heute noch, z. B. zur Herstellung hochschmelzender keramischer Materialien, verwendet wird. Die angestrebte Vollständigkeit der Umsetzung, d. h. die Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes, erfordert infolge meist kleiner Diffusionskoeffizienten und relativ langer Diffusionsstrecken (Korngröße!) besonders hohe Reaktionstemperaturen. Bei diesen relativ „groben“ präparativen Verfahren sind die Versuchsparameter – mit Ausnahme der Temperatur – einer direkten thermodyna-

gungen die Handhabung kompliziert. Zu den ältesten Feststoffsynthesen gehört die Umsetzung der miteinander vermengten Komponenten bei erhöhter Temperatur^[1], eine Arbeitsweise, die auch heute noch, z. B. zur Herstellung hochschmelzender keramischer Materialien, verwendet wird. Die angestrebte Vollständigkeit der Umsetzung, d. h. die Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes, erfordert infolge meist kleiner Diffusionskoeffizienten und relativ langer Diffusionsstrecken (Korngröße!) besonders hohe Reaktionstemperaturen. Bei diesen relativ „groben“ präparativen Verfahren sind die Versuchsparameter – mit Ausnahme der Temperatur – einer direkten thermodyna-

[*] Prof. Dr. R. Gruehn, H.-J. Schweizer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Die Modellvorstellung wurde in H.-J. Schweizers Dissertation (Universität Gießen 1983) entwickelt.

mischen Steuerung nicht zugänglich, da die Reaktionswege meist unbekannt sind. Kommt eine Lösungsmittelphase hinzu, so werden die Synthesemethoden übersichtlicher und variabler; im allgemeinen lassen sich auch ohne detaillierte Rechnung aufgrund einfacher thermodynamischer Vorstellungen nützliche Informationen für den gezielten Eingriff in das Reaktionsgeschehen ableiten^[2]. Die Produkte werden meistens kristallin, zum Teil sogar als größere Kristallindividuen, erhältlich.

Eine Vielfalt von Möglichkeiten eröffnet sich, wenn man die Gasphase als Lösungsmittel für Festkörper benutzt. Die erste geschlossene Darstellung dieses Gebiets ist *Harald Schäfer* zu verdanken, der in seiner Monographie^[3] ein allgemein brauchbares Konzept zur vielseitigen Anwendung der von ihm „chemische Transportreaktionen“ benannten Phänomene vorgelegt hat (vgl. Abschnitt 2.1). Im Laboratorium sind Transportexperimente in zugeschmolzenen Ampullen besonders nützlich; auf diese Ausführungsweise gehen wir bevorzugt ein. Wie *Schäfer* am Beispiel zahlreicher Stoffklassen gezeigt hat^[3], bietet der chemische Transport als präparative Methode deutliche Vorteile^[2]:

- 1) Die Umsetzung wird gefördert, weil sich die Beweglichkeit der Bausteine der Reaktanden erhöht (Mineralisatorwirkung des Transportgases).
- 2) Die hinderliche Deckschichtbildung wird vermieden; der Abtransport von Reaktionsprodukt oder Verunreinigungen aufgrund unterschiedlicher Wanderung im Temperaturgefälle führt zu Reinigungseffekten.
- 3) Relativ niedrige Reaktionstemperaturen ermöglichen die Herstellung von Verbindungen, die nur bei mäßigen Temperaturen stabil sind, sowie die Entstehung „metastabiler“ Phasen.
- 4) Gut kristallisierte Präparate (Fig. 1) und Einkristalle sind bereits ohne besondere Vorkehrungen in einer für röntgenographische Untersuchungen geeigneten Größe (≤ 1 mm) erhältlich.
- 5) Die weitgehende Reversibilität der heterogenen Reaktion erleichtert die Festlegung reproduzierbarer Arbeitsvorschriften für eine Substanz.
- 6) Die Anwendung geeigneter Gleichgewichtsgasphasen ermöglicht die Herstellung einphasiger Verbindungen mit Homogenitätsgebieten.

Darüber hinaus können Beobachtungen bei präparativen Experimenten, z. B. zum Ablauf oder Nicht-Ablauf von Reaktionen, bereits qualitative Hinweise auf unbekannte Gasteilchen (Gaskomplexe), kinetische Hemmungen der heterogenen Reaktion am Bodenkörper sowie auf die thermodynamischen Verhältnisse bei der Synthese geben. Das Reaktionsgeschehen in komplizierten Systemen läßt sich jedoch erst durch vollständige thermodynamische Analyse unter Einbeziehung aller relevanten Bestandteile erfassen^[10].

Es ist das Ziel dieses Fortschrittsberichts, in die thermodynamische Beschreibung stationärer Transportzustände in Systemen mit eng benachbarten Phasen einzuführen und die erweiterten Möglichkeiten des neu entwickelten Transportmodells am Beispiel mehrerer experimentell bearbeiteter Transportsysteme vorzustellen (vgl. auch ^[11–16]).

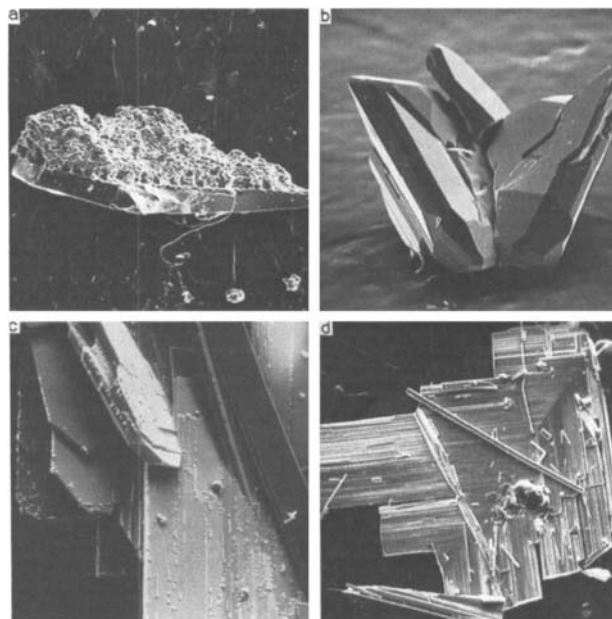
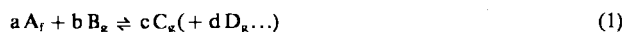


Fig. 1. Kristallwachstum durch chemischen Transport (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen). a) Cristobalit als Produkt der Rekristallisation von Quarzglas (Ampullenwand, unten); Einwirkung von NbCl_5 ; 1100°C ; Vergrößerung 36fach. b) Ti_6O_{11} als Beispiel einer Magnéli-Phase [4]; in der weniger heißen Zone bei 920°C aus der Gasphase abgeschieden; Transportmittel: HCl [5]; Vergrößerung 155fach. c) LaNb_3O_9 (metastabil) als Beispiel eines neuen Strukturtyps [6]; wie b), jedoch bei 980°C erhalten; Transportmittel: Cl_2 [7]; Vergrößerung 115fach. d) $\text{Nb}_{12}\text{O}_{39}$ (orthorhombisch), eine aufgrund ihrer „Blockstruktur“ für die hochauflösende Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie besonders geeignete Modellschubstanz [8, 9]; wie b), jedoch bei 1000°C abgeschieden; Transportmittel: $\text{Nb}_2\text{O}_7\text{Cl}(\text{NbCl}_5)$; Vergrößerung 66fach.

2. Entwicklungen der letzten Jahre

2.1. Grundlagen

Voraussetzung für chemischen Transport ist eine reversible Reaktion des zu transportierenden Festkörpers A mit einem bei der Versuchstemperatur gasförmigen Transportmittel B [Gl. (1)], wobei nur gasförmige Produkte entstehen sollen:



Wenn in einem geschlossenen Rohr (Transportampulle), das gedanklich in zwei Subräume I und II unterteilt wird (Fig. 2), der Bodenkörper A bei I und II mit unterschiedlichem chemischem Potential vorliegt, ist eine Wanderung von A in Richtung des Potentialgefälles zu erwarten. Bei einem Temperaturgradienten zwischen den Subräumen (T_1 bezeichnet üblicherweise die niedrigere Temperatur^[3]) ist das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die Wanderungsrichtung maßgeblich. Bei einer endothermen Transportreaktion nimmt die Löslichkeit von A in der Gasphase mit der Temperatur zu; A wird daher von T_2 in die weniger heiße Zone (T_1 , Subraum I) transportiert werden. Die Löslichkeit kann über die Gleichgewichtsdrücke bei T_1 und T_2 , z. B. mit der Transportgleichung [Gl. (1)] oder einem Gleichungssystem (Kp-Methode, vgl. Abschnitt 3.1), bestimmt werden.

Die Berechnung der Transportrate $n(\text{A})$ (vgl. Tabelle 1) folgt einem Modell, das nach Einstellung der Gleichge-

Tabelle 1. Transport von Nioboxiden aus $\text{SiO}_2/\text{NbO}_x$ -Quellen (100 bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ mol); Transportmittel NbCl_5 ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mol); Rohrvolumen $\approx 14 \text{ cm}^3$ ($\varnothing = 1,5 \text{ cm}$), $\Sigma P = 3 \text{ atm}$; Abscheidungstemperatur $T_1 = 1300 \text{ K}$; ($T_2 - T_1$) = 100 K.

Quelle (T_2) Gleichgewichtsphasen	Senke (T_1) transportierte Phasen [a]	reduzierte Transportrate ($n_r \cdot 10^4$) [b]	
		berechnet	beobachtet
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$	2	1
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}/\text{NbO}_{2,024}$	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$	1	2
$\text{SiO}_2/\text{NbO}_2 + \Delta x_1$	$\text{NbO}_2 + \Delta x_1$ [c]	3	2
$\text{SiO}_2/\text{NbO}_2/\text{NbO}$	NbO_2	5	4 [d]
SiO_2/NbO	NbO	0,2	< 0,1 [e]

[a] Die Modellrechnung liefert die Phasen bei T_1 unter der Voraussetzung, daß die SiO_2 -Abscheidung bei T_1 gehemmt ist. Diese Phasen werden auch im Experiment erhalten. [b] Reduzierte Transportrate $n_r = \Delta P / \Sigma P$; Transportrate nach Schäfer [3]: $n(A) = \frac{c}{a} \cdot \frac{\Delta P}{\Sigma P} \cdot \frac{T_1^{0,8} q}{d} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} [\text{mol h}^{-1}]$ (mit $T = \frac{T_1 + T_2}{2} [\text{K}]$; $q [\text{cm}^2] =$ Querschnitt der Diffusionsstrecke mit der Länge $d [\text{cm}]$; a, c = Stöchiometriekoeffizienten [Gl. (1)]). [c] $\Delta x_2 < \Delta x_1$ ($\Delta x_2 < \varepsilon \rightarrow \Delta x_1 \leq 0,024$ [68], $\Delta x_2 > \varepsilon \rightarrow$ Transport von $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$; in allen Fällen mit $\varepsilon = 0,01$, vgl. Text). [d] Abscheidung von α - oder β - NbO_2 (vgl. Abschnitt 4.5). [e] Der minimale endotherme Transport von NbO wurde von Schaum [62] ebenfalls beobachtet ($\Sigma P \approx 5 \text{ atm}$, $T_2 = 1400 \text{ K}$, $\Delta T = 200 \text{ K}$).

wichte in I und II einen stationären Gasfluß aufgrund von Diffusion [gegebenenfalls überlagert von einer Strömung infolge von Molzahländerung (Änderung der Molekülan-

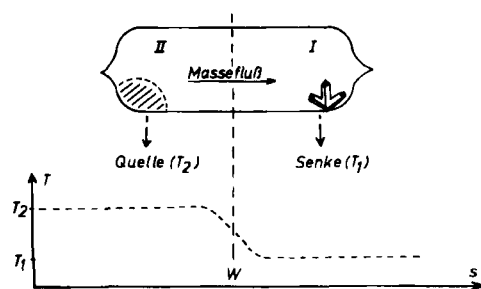


Fig. 2. Prinzip des chemischen Transports im geschlossenen Rohr (Transportampulle) am Beispiel einer endothermen Transportreaktion. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen kann das Rohr gedanklich durch die hypothetische Wand (W) in zwei Gleichgewichtsräume (Subräume I, II) geteilt werden. Der resultierende Massefluß des Bodenkörpers [z. B. A in Gl. (1)] ergibt sich additiv aus den Gasflüssen von B (I \rightarrow II) sowie C und D (II \rightarrow I).

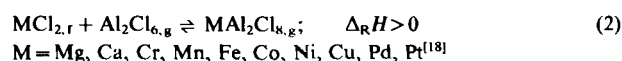
zahlendichte) in der Transportgleichung] zwischen den Subräumen voraussetzt^[3]. Der sich einstellende *stationäre Zustand* ist dadurch charakterisiert, daß die resultierenden Flüsse der Bodenkörperelemente (Quelle \rightarrow Senke) der Zusammensetzung des abgeschiedenen Festkörpers entsprechen. Bei der Berechnung der Gleichgewichte sowie der Transportraten muß im allgemeinen vorausgesetzt werden, daß keine kinetischen Hemmungen, z. B. der Phasendurchtrittsreaktion, auftreten.

2.2. Erweiterte präparative Möglichkeiten

Großes Interesse beanspruchen neue Transportmittel, die den umzusetzenden Feststoffen thermodynamisch optimal angepaßt sind. Hier führt die Anwendung der vorzugsweise von Schäfer untersuchten *gasförmigen Halogenidkomplexe*^[17–19] weiter.

Als Komplexbildner besonders geeignet sind leichtflüchtige (monomere oder dimere) Trihalogenide (AlX_3 , GaX_3 , FeX_3 ...). Wenn niedrige Sättigungsdrücke der Halogenide MX_n die Beweglichkeit der Metallkomponente M des Bodenkörpers in einem Transportsystem erheblich einschränken, können die so entstehenden „labilen“ Halogenidkomplexe – Bildung und Zerfall verlaufen ohne merkliche kinetische Hemmung – dazu führen, daß das Metallhalogenid MX_n in hoher Konzentration zur Verfügung steht.

Nach dieser Methode [Transportmittel Al_2Cl_6 ; Gl. (2)] ließen sich viele Metallhalogenide transportieren ($400^\circ\text{C} \rightarrow 350^\circ\text{C}$ ^[18]) und dadurch bei relativ niedriger Temperatur als Einkristalle gewinnen.



Analog kann man Transportmittel (Halogene, Halogenwasserstoffe) und Komplexbildner beim chemischen Transport von Metallen, Oxiden und Chalkogeniden kombinieren^[17].

Für die Züchtung von *Einkristallen*, z. B. für röntgenographische Strukturuntersuchungen, ist die Transportmethode besonders nützlich, wenn rein thermische Verfahren wie Sublimations- oder Schmelzflußtechniken aus thermodynamischen Gründen versagen. So wurden größere Kristalle der thermisch wenig beständigen wasserfreien Sulfate, insbesondere von Übergangsmetallen (Mn^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Co , Ni , Cu , Zn , Cd , Hg , auch Pb) zugänglich; die Abscheidung (Transportmittel Cl_2 , HCl , HgCl_2) fand in der weniger heißen Zone statt^[20–22]. Ein weiteres Beispiel, das die Vorteile einer Herabsetzung der Reaktionstemperatur zeigt, ist der chemische Transport von Fluoriden (AlF_3 , FeF_3 , TiF_3 ^[23], ScF_3 ^[24]) mit SiCl_4 .

Die präparativ und strukturell interessanten *metastabilen* Verbindungen bleiben in der Regel bei hohen Herstellungstemperaturen (Feststoffreaktion) unzugänglich. Ihre Bildung wird dagegen durch niedrige Abscheidungstemperaturen, Ungleichgewichte (z. B. bei kleinem ΣP) sowie durch Zusätze („Verunreinigungen“) wesentlich gefördert. Die miteinander konkurrierenden Bodenkörper unterscheiden sich dabei im Energieinhalt nur wenig, so daß Keimbildung und Keimwachstum an Bedeutung gewinnen^[2, 25]. Beispiele zur Polymorphie sind die zahlreichen Modifikationen von Nb_2O_5 ^[26], TiO_2 sowie von Chalkogeniden (ZnS , NbS_2)^[25]. In den Systemen $\text{La}/\text{Nb}/\text{O}/\text{Cl}$ ^[17], $\text{Fe}/\text{Nb}/\text{O}/\text{Cl}$ ^[27] sowie $\text{NbO}_2/\text{NbCl}_5$ ^[28] wurden ebenfalls metastabile Verbindungen zugänglich. Auch ein äußerst geringer Unterschied der Zusammensetzung des metastabilen Festkörpers gegenüber einer stabileren Phase läßt sich ausnutzen. Durch geeignete Zusammensetzung der Gasphase können dann Abscheidungs- und/oder Bildungszustände mit minimaler freier Enthalpie realisiert werden^[28, 29] (vgl. Abschnitt 4.5).

Bemerkenswerte physikalische und strukturelle Eigenschaften lassen viele *nichtstöchiometrisch* zusammenge-

setzte Phasen zum bevorzugten Gegenstand präparativer Arbeiten werden^[30–35]. Die Herstellung nichtstöchiometrisch zusammengesetzter Metalloxide und -sulfide durch chemischen Transport ist in einem komplexen System mit enger Phasenabfolge im allgemeinen nur reproduzierbar, wenn die Thermodynamik von Reaktionen der Nachbarphasen berücksichtigt wird. Bereits geringe Änderungen der Versuchsbedingungen (Temperaturgradient, Transportmittelzusatz, Volumen der Ampulle) können zur Abscheidung heterogener Bodenkörper oder zu anderen Phasen des Systems führen (z. B. System Ti/O/HCl^[16]; Abschnitt 4.2). Durch Vorgabe geeigneter heterogener Ausgangsbodenkörper und durch Festlegung der freien Variablen des Transportsystems (thermodynamische Rechnung!) gelingt es jedoch, stationäre Transportzustände einzustellen, die ein kontinuierliches Kristallwachstum der gewünschten Phase ermöglichen^[28].

Festkörper mit Homogenitätsgebieten zeigen besonders eindrucksvoll, wie die Zusammensetzung der abgeschiedenen Phase vom Aufbau des Bodenkörpers im Quellenraum abhängt, der seinerseits auf die An- und Abreicherung von Elementen durch den Transportvorgang reagiert. Diese Problematik wurde beispielhaft von Krabbes et al.^[36] für den Transport von FeS_x mit I₂ (1 ≤ x ≤ 1.15) behandelt.

2.3. Fortschritte in der thermodynamischen Beschreibung

In Systemen mit mehreren eng benachbarten Phasen ist die Berechnung des chemischen Transports der *äußeren Phasen* („Randphasen“, vgl. Fig. 3) noch leicht möglich^[3],

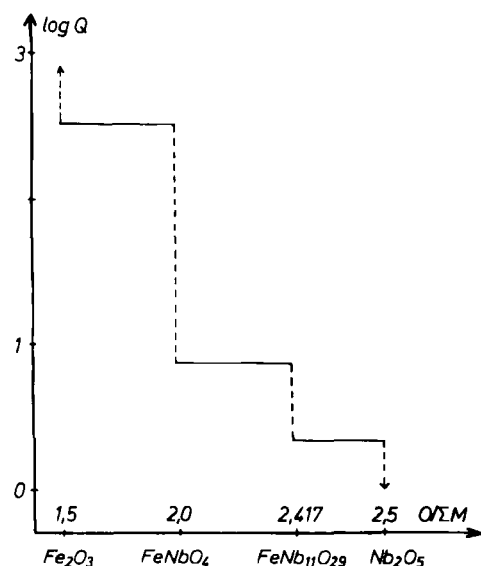


Fig. 3. Isothermendiagramm ($T = 1400\text{ K}$) für das System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cl}_2$ [27]; ---- = einphasige, — = zweiphasige Bereiche; äußere Phasen (Randphasen): Fe_2O_3 und Nb_2O_5 ; innere Phasen: FeNbO_4 und $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$; O/S-M ist nicht maßstäblich aufgetragen; $Q = P(\text{FeCl}_3)/P(\text{NbOCl}_3)$ ist durch die Austauschreaktionen [z. B. Gl. (4)] definiert.

wenn man die Entstehung fester Nachbarphasen durch ein geeignetes Transportmittel ausschließt. Modellrechnungen für „innere Phasen“ sind schwierig, da sich diese Phasen aufgrund ihrer begrenzten Stabilitätsbereiche (Fig. 3) unter

den Versuchsbedingungen leicht in heterogene Gemenge umwandeln.

Für ternäre Oxidsysteme aus zwei binären Randphasen und einer ternären (inneren) Phase hat erstmals Emmenegger^[37] qualitative Regeln diskutiert. Ist die Stabilität des ternären Oxids relativ groß [$\Delta_R G^0$ (ternär) $\ll \Sigma \Delta_R G^0$ (binär)], so kann dessen chemischer Transport rechnerisch wie der der binären Oxide behandelt werden ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{HCl}$ ^[38]). Die Zusammensetzung der Gleichgewichts-*Gasphase* über einem einphasigen ternären Bodenkörper von hinreichender Stabilität ist dann in einem ausgedehnten Bereich variabel (Fig. 3), so daß sie sich durchaus so einstellen kann, wie es der Stöchiometrie einer Transportgleichung oder eines komplexen Gleichungssystems entspricht. Der ternäre Bodenkörper bleibt dadurch unzersetzt und läßt sich einphasig transportieren. Bei der Mehrzahl der untersuchten Systeme (z. B. [7, 16, 27, 28, 39–43]) wird dagegen die ternäre Phase infolge ihrer zu geringen Stabilität bei der Reaktion mit dem Transportgas heterogen.

Mit den Möglichkeiten, einen einphasigen ternären Bodenkörper während des Transportexperiments intakt zu erhalten, haben sich Wehmeyer^[39] und Schäfer et al.^[25, 43] eingehend befaßt. Grundsätzlich sind alle Aussagen des Transportmodells von Schäfer streng an die Existenz von gleichartigen Bodenkörpern in Quelle und Senke gebunden. Der teilweise Zerfall einer ternären Verbindung unter Bildung einer der Nachbarphasen muß daher durch Änderung der Versuchsbedingungen wie Temperatur und Transportmittelmenge oder durch Verschiebung des Gleichgewichts durch Zusatz eines Bestandteils der Gasphase sowie gegebenenfalls durch Anwendung anderer Transportmittel verhindert werden^[43]. Thermodynamische Grundlage dieses Konzepts ist die Definitionsgleichung der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ für die Transportreaktionen der beteiligten binären Randphasen:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \prod_i P_i^{\nu_i} \quad (3)$$

Anhand der $\Delta_R G$ -Werte erkennt man, ob der betrachtete ternäre Bodenkörper in Gegenwart seiner (nach einem geeigneten Gleichungssystem berechneten) Gasphase (P_i ; $i = 1, \dots$) stabil bleibt ($\Delta_R G < 0$) oder ob Zersetzung ($\Delta_R G > 0$) zu erwarten ist. Wird jedoch neben dem Transportgas ein Bestandteil der Gasphase zur Stabilisierung oder Erzeugung einphasiger Bodenkörper zugesetzt, so muß die stationäre Einstellung des Masseflusses zwischen Quelle und Senke neu definiert werden (siehe unten), da die Stöchiometrie der Gasphase in den beiden Teilräumen (I, II) nicht mehr übereinstimmt. Bei der Beschreibung des Transports stabiler binärer Bodenkörper („Randphasen“) wird meist die Stationarität des Gasflusses als selbstverständlich vorausgesetzt.

Die variable Stöchiometrie der Gasphase im Transportsystem bedingt einen zusätzlichen Freiheitsgrad^[27, 44]. Neben der Schwierigkeit, diesen Freiheitsgrad bezüglich der Ausgangszusammensetzung geeignet festzulegen, wird es mit steigender Anzahl der simultan transportierenden Reaktionen auch zunehmend problematischer, ΔP_i (Tabelle 1) als Maß für die Ermittlung des Transporteffektes heranzuziehen. Deshalb muß zunächst zwischen der Bestimmung der Transportrate $n(A)$ und der Gleichgewichtsbe-

rechnung stärker differenziert werden. Dies wird mit dem allgemein anwendbaren Konzept der Löslichkeit λ des Bodenkörpers erreicht (vgl. Fig. 4)^[45-47]. Schäfer bestimmte die Größe λ über den Quotienten aus den Molzahlen der im Gasraum gelösten Bodenkörperanteile bezogen auf die Lösungsmittelmenge. Die Transportrate $n(A)$ wird anhand der Löslichkeitsdifferenz $\Delta\lambda(A) = \lambda(T_2) - \lambda(T_1)$ des Bodenkörpers A in Quelle (T_2) und Senke (T_1) berechnet (vgl. hierzu^[47]).

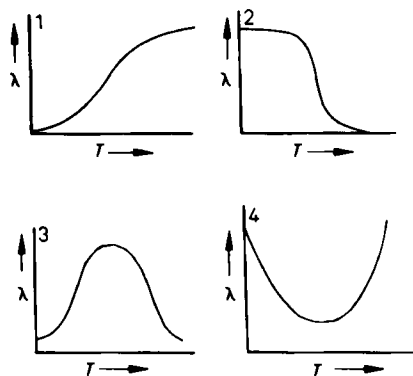
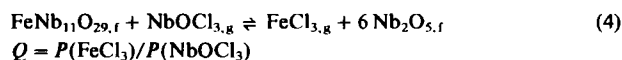


Fig. 4. Löslichkeit λ des Bodenkörpers in der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur ($\Sigma P = \text{const.}$) nach Schäfer [18]; 1) endotherme, 2) exotherme Transportreaktion [Gl. (1)]; 3) Löslichkeitsmaximum, 4) Löslichkeitsminimum durch Kombination endothermer und exothermer Vorgänge.

Da sich durch Reaktion der Startphase mit dem Transportgas häufig heterogene Bodenkörper bilden, gibt man zur Vereinfachung zweiphasige Bodenkörper vor. Dadurch kann die Zusammensetzung der transportierenden Gasphase auch in Systemen mit enger Phasenabfolge gezielt eingestellt werden (Pufferwirkung des Bodenkörpers), so daß konstante Bedingungen für ein Einkristallwachstum vorliegen. Näherungsweise können die isothermen Quellengleichgewichte nach Gruehn^[40, 48] und Brunner^[27] durch geeignete Austauschreaktionen, die die Koexistenz zweier fester Nachbarphasen in den mehrkomponentigen Systemen festlegen, beschrieben werden, z. B. im System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^[27] (Fig. 3):



Die charakteristische Zusammensetzung der Gleichgewichts-Gasphase über dem heterogenen Bodenkörper sowie ihre Variationsbreite bezüglich des Stabilitätsbereiches einer einphasigen Verbindung lassen sich anschaulich durch den Partialdruckquotienten Q der reagierenden Gase (FeCl_3 , NbOCl_3) in einem Isothermendiagramm (Fig. 3) wiedergeben. Falls jedoch der Bodenkörper ein Homogenitätsgebiet hat, wird die Situation komplizierter (vgl. hierzu^[50]).

Anhand von Isothermenschnitten der beiden Gleichgewichtsräume (T_1, T_2) wurde zuerst von Schäfer et al.^[51] und später von unserer Arbeitsgruppe versucht, Kriterien für den Transport definierter Phasen aus heterogenen Bodenkörpern abzuleiten (Fig. 5). Die nach dieser graphischen Methode für den Abscheidungsraum (Senke; T_1) ermittelten Q -Werte entsprechen der Zusammensetzung einer

„metastabilen“ Gasphase bei T_1 ($[Q(T_1)]_*$). Die noch näher zu bestimmende Gleichgewichtslage $Q(T_1)$ kann zu erheblichen Änderungen der graphisch ermittelten Phasenverhältnisse der Senke (T_1) führen (Fig. 5).

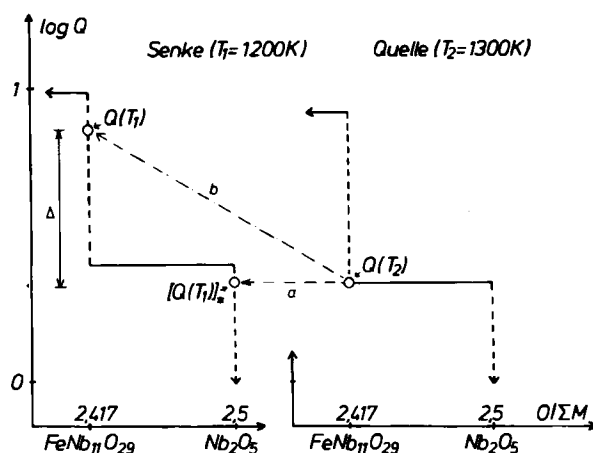


Fig. 5. Isothermen ($T_1; T_2$) für das Teilsystem $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [27]. Mit einem heterogenen Bodenkörper bei T_2 [Gl. (4)] führt der Schnitt a zu einer metastabilen Gasphase bei T_1 ; der Pfeil b zeigt die berechnete Gleichgewichtslage für T_1 an; weitere Angaben vgl. Legende von Fig. 3. Im System $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [49] führt der Isothermenschnitt a jedoch in das Existenzgebiet von $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$.

Für die Berechnung des zunächst unbekannten Gleichgewichtswerts $Q(T_1)$ bei der Abscheidung von Eisen(III)-niobaten mit Cl_2 als Transportmittel (vgl. Abschnitt 4.1.2) zog Brunner^[27] die Bedingung des stationären Transports für strömungsfreie Systeme heran. Unabhängig hiervon diskutieren Oppermann et al.^[33, 44] ein Transportmodell, das neben Gasdiffusion auch laminare Strömung der gesamten Gasmasse als Folge von Molzahländerungen der heterogenen Reaktion in Senke und Quelle zuläßt. Auch diese Methode setzt Kenntnisse über Art und Anzahl der festen Gleichgewichtsphasen in zumindest einem Teilraum voraus; die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen im anderen Raum wird iterativ über ein geeignetes Gleichungssystem unter Berücksichtigung der Bedingung des stationären Transports ermittelt.

3. Erweitertes Transportmodell für Experimente mit mehrphasigen Bodenkörpern

3.1. Isotherme Berechnung von Gleichgewichten

Zur Beschreibung des chemischen Transports benötigt man grundsätzlich das Ergebnis einer isothermen Berechnung der Gleichgewichtslage bei T_1 und T_2 , die alle am Transport beteiligten gasförmigen und festen Bestandteile b einbezieht, die aus den Komponenten k des betrachteten chemischen Systems gebildet werden können. Dabei ist zu beachten, daß die Zahl der Komponenten k nicht mit der Zahl der im System vorliegenden Elemente übereinstimmen muß [vgl. c)].

Im allgemeinen werden die Gleichgewichte mit einem System linear unabhängiger Reaktionsgleichungen, d. h. der Kp-Methode^[41, 43, 52-54] (z. B. Rechenprogramm GEPA^[55]), ermittelt. Die Anwendung der Kp-Methode ist an mehrere Voraussetzungen gebunden:

- Art und Zahl der Gleichgewichtsphasen p müssen bekannt, jedoch nicht mit denen im Ausgangszustand identisch sein;
- die Festlegung der „stöchiometrischen“ Freiheitsgrade f_s der Gasphase ist abhängig von der Verteilung der Elemente im Ausgangs- und zu berechnenden Gleichgewichtszustand (Phasenneubildung!);
- die Zahl der linear unabhängigen Reaktionsgleichungen e wird durch eine vorab „unbekannte“ Zahl von Komponenten k bestimmt ($e = b - k$).

Während die erfolgreiche Aufstellung eines Gleichungssystems [vgl. c)] im wesentlichen von der Erfahrung im Umgang mit dieser Methode abhängt, sind die Voraussetzungen a) und b) von prinzipieller Art; sie betreffen die *Problematik der Zuordnung* experimenteller Ausgangs- und berechneter Gleichgewichtszustände. Insbesondere in Systemen mit enger Phasenabfolge ist nämlich die Bestimmung von Art und Anzahl der festen Gleichgewichtsphasen (im Fall der Kp-Methode) nur *experimentell*, z. B. über Versuche mit variabler Transportmittelmenge, möglich. Erschwerend ist hierbei, daß die Bildung thermodynamisch stabiler Phasen aus (unbekannten) kinetischen Gründen unterbleiben kann. Zusätzlich sind [in Systemen mit mehreren Freiheitsgraden ($f > 2$)] Zwangsbedingungen (z. B. Druckgleichung) zur Festlegung der „stöchiometrischen“ Freiheitsgrade der Gasphase in Abhängigkeit vom experimentellen Ausgangszustand aufzufinden.

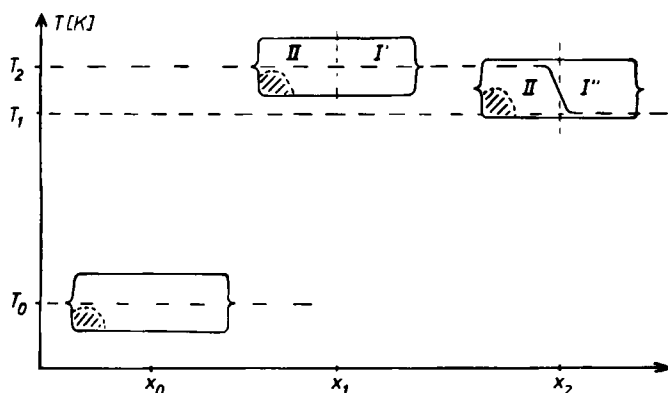


Fig. 6. Modellversuch für einen endothermen Transportvorgang. Zur Unterteilung in die Subräume I und II vgl. Legende zu Fig. 2. x_0 Beginn des Experiments bei $T_0 = 298$ K; x_1 isothermer Ausgangszustand bei T_2 ; x_2 metastabiler Ausgangszustand (für T_1).

Masseäquivalente Umformungen von Ausgangszuständen (x_0 in Fig. 6) in entsprechende Gleichgewichtszustände (x_1) können mit der Funktion der Freien Enthalpie für abgeschlossene Systeme ($\Sigma P, T = \text{const.}$) unter Beachtung konstanter *Massenbilanzen* sowie der Austauschbarkeit aller festen Phasen (Phasenregel nach Gibbs) eindeutig berechnet werden. Mit dem Rechenprogramm EPCBN^[56–59] ermittelt man die Molzahlen n_i und die Partialdrücke P_i aller Bestandteile der Gleichgewichtsphasen in Abhängigkeit von der quantitativen Ausgangszusammensetzung n_i^0 anhand des Minimums der Freien Enthalpie, d. h. mit der *G(Min)-Methode*. Die zugrundeliegende Massenbilanz der Elemente des abgeschlossenen Systems ist in jeder Phase der iterativen Bestimmung von $G(\text{Min})$ streng ausgeglichen.

Durch die Zahl der Komponenten k des Systems wird bei Festlegung von ΣP und T der Wert der Systemvariablen p und f_s mit $p + f_s \leq k$ eindeutig begrenzt. Mit k Massenbilanzgleichungen, die über die Anfangsmolzahlen der beteiligten Elemente ($\hat{=}$ dem experimentellen Ausgangszustand x_0) fixiert werden, können stets alle „stöchiometrischen“ Freiheitsgrade der Gasphase (f_s , max. $k - 1$) festgelegt werden. Aufgrund dieser Eigenschaft der Massenbilanz ermöglicht es das Kriterium $G(\text{Min}) (T, \Sigma P = \text{const.})$, die festen Gleichgewichtsphasen (entsprechend der Phasenregel) unabhängig von Art und Anzahl der Startphasen zu bestimmen.

3.2. Thermodynamische Behandlung des vollständigen Modellexperiments

Die Interpretation von Reaktionsabläufen beim chemischen Transport beruht im einfachsten Fall auf der Annahme, daß die Reaktion eines *einphasigen* Ausgangsbodenkörpers (Randphase) mit einem vorgegebenen Transportmittel zu einer Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase entsprechend der Stöchiometrie der Transportgleichung [Gl. (1)] führt. Dies gilt bei Reversibilität der heterogenen Reaktion auch für die Abscheidungsseite, so daß die zwischen Quelle und Senke auftretenden Partialdruckdifferenzen ΔP_i relevanter Gasteilchen sich wie die Stöchiometriekoeffizienten (c, d, \dots) der Transportgleichung verhalten. Der Fluß der Bodenkörperelemente entspricht somit der Zusammensetzung der Ausgangsphase; die Bedingungen des stationären Transports sind damit erfüllt.

In allen anderen (komplizierteren) Fällen (siehe z. B. Abschnitt 2.3), insbesondere wenn in *einem* der Subräume ein *zweiphasiger* Bodenkörper vorliegt, trifft die obige Annahme über den Zusammenhang zwischen ΔP_i und den Stöchiometriekoeffizienten (c, d, \dots) für die Gasphase in den Subräumen nicht mehr zu. Zur Berechnung der Gleichgewichtslage im phasenärmeren Subraum muß man deshalb zusätzlich eine Variable der Gasphase [z. B. $Q(T_1)$] unter Beachtung der Bedingungen des stationären Transports (Abschnitt 2.1) festlegen.

Nach Abschnitt 3.1 ist die eindeutige Berechnung isothermer Gleichgewichte nach der *G(Min)-Methode* an die Kenntnis der Ausgangszustände gebunden. Aussagen über die Art des Ausgangszustandes im Abscheidungsraum (als phasenärmerem Subraum) lassen sich aus dem Ablauf eines Modellexperiments (Fig. 6) herleiten.

Modellexperiment: Das gesamte Transportsystem wird von den Anfangsbedingungen (x_0) im ersten Schritt (x_1) auf die Temperatur T_2 erhitzt; danach wird die eine Hälfte der Transportampulle (Senke I') auf die Temperatur T_1 gebracht (x_2). Im „metastabilen“ Ausgangszustand (x_2) in der Senke I'' ist die Zusammensetzung der Gasphase bei T_1 identisch mit der Gleichgewichts-Gasphase bei T_2 (Quelle). Im Modellexperiment scheidet sich nun der Bodenkörper aus der übersättigten Muttergasphase unter Einstellung eines stabilen Gleichgewichts bei T_1 ab.

Die skizzierte isotherme Zustandsänderung kann in abgeschlossenen Systemen mit der Funktion der Freien Enthalpie (Programm EPCBN) eindeutig berechnet werden (Fig. 7). Die Ermittlung der Gleichgewichtslage in der Senke (I) anhand der Molzahlen der Gleichgewichts-Gas-

phase der Quelle (II) ermöglicht es, den stationären Masseaustausch (Diffusion + laminare Strömung) nach dem Modell der Löslichkeit von Schäfer^[47] zu bestimmen. Grundlage ist die Erhaltung der Masse bei der isothermen, isobaren Gleichgewichtseinstellung im Abscheidungsraum, die konsistent ist mit dem stationären Fluß der Bodenkörperelemente zwischen den Subsystemen (vgl. Abschnitt 2.1 sowie ^[58-60]). Den stationären Transportzustand erfaßt das *Kooperative Transport-Modell* somit anhand der Kopplung der beiden Subräume durch identische Massenbilanz der Gasphase der Quelle und der resultierenden Gleichgewichtsphasen bei T_1 , wie in Fig 7 erläutert.

- 1) Vorhersage der Stabilität oder des Zerfalls einphasiger Feststoffe in Gegenwart eines Transportmittels durch Vergleich des $\log Q$ -Wertes, der aus einer geeigneten Transportgleichung abgeleitet wird, mit dem Verlauf der $\log Q$ -Isothermen des Systems ($T, \Sigma P = \text{const.}$).
- 2) Näherungsweise Ermittlung von Temperaturen für die Umwandlung einphasiger Ausgangs- in zweiphasige Gleichgewichts-Bodenkörper (vgl. Abschnitt 4.2).
- 3) Transportverhalten heterogener Bodenkörper als Quellen.
- 4) Vergleich von Transportmitteln. Voraussetzung für eine kontinuierliche Abscheidung von einphasigem Material

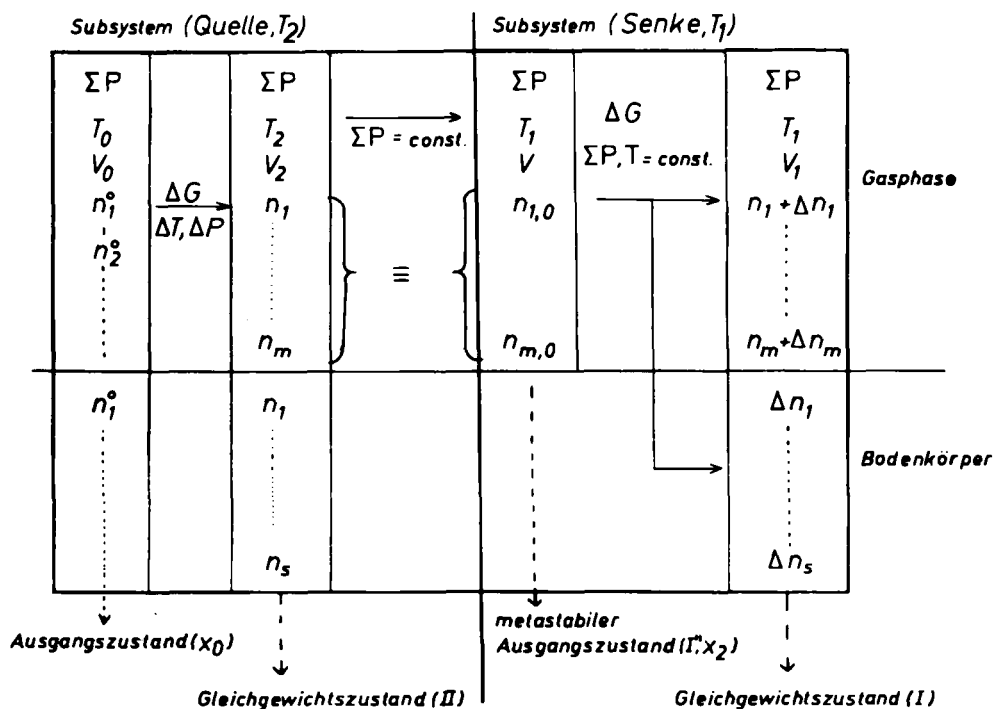


Fig. 7. Schema der thermodynamischen Rechnung. Auf der Grundlage des Modellexperiments (Fig. 6) wird die Gleichgewichtseinstellung in den einzelnen Subräumen betrachtet; außerdem wird die stoffliche Identität des metastabilen Ausgangszustands der Senke und der Gleichgewichts-Gasphase der Quelle berücksichtigt.

Im Kooperativen Transport-Modell wird somit den labilen Gleichgewichten im Abscheidungsraum besondere Präferenz für die Einstellung stationärer Transportzustände zugewiesen. Hierdurch wird man unabhängig von Art und Zahl der Phasen im Quellenraum (II), auch wird stets derjenige Bodenkörper abgeschieden, dessen Freie Abscheidungsenthalpie (bezogen auf das Subsystem I) ein Minimum aufweist.

3.3. Hilfen für die Interpretation der thermodynamischen Ergebnisse

Zur übersichtlichen Darstellung der Stabilitätsverhältnisse auf der Grundlage thermodynamischer Daten eignen sich *Isothermen-Diagramme* ($\log Q$ gegen die Zusammensetzung, vgl. Abschnitt 2.3, Fig. 3 und 5). Außerdem können diese Isothermen auch zur anschaulichen Interpretation der Thermodynamik von Transportreaktionen herangezogen werden. Aussagen zu Experimenten mit folgenden Fragestellungen sind möglich:

ist neben geeigneten thermodynamischen Parametern ($T, Q, \Sigma P$) auch ein genügend intensiver Massefluß $n(A)$ zwischen Quelle und Senke. Zur Beurteilung von Transportmitteln eignen sich daher der $Q(T_1)$ -Wert der Senke und die Abscheidungsrate $n(A)$, falls diese Größen auf äquivalente thermodynamische Bedingungen (Lösungsmittelmenge, $T, \Sigma P, \Delta T$) normiert werden.

Nach Scholz^[61] lassen sich Kristallzuchtverfahren mit konstantem Gradienten anhand von *Energietermdigrammen* (vgl. Fig. 14) beschreiben, da der Kristallisationsvorgang durch Energieaustausch zwischen dem Energiezustand des Quellenmaterials und dem des wachsenden Kristalls bestimmt ist. Im vorliegenden Beitrag wird dieses Verfahren auf der Grundlage unseres Modells zum chemischen Transport modifiziert, indem nicht die Freie Enthalpie von (gegenüber der Gasphase) isolierten Bodenkörpern, sondern von heterogenen Gleichgewichtszuständen betrachtet wird. Am chemischen Transport von $\beta\text{-NbO}_2$ wird diese Betrachtungsweise schematisch dargestellt (vgl. Abschnitt 4.5).

4. Anwendung des Kooperativen Transport-Modells zur Interpretation experimenteller Ergebnisse

4.1. Präparative Herstellung einphasiger Stoffe aus heterogenen Bodenkörpern

4.1.1. Binäre Feststoffe – Zum chemischen Transport von Nioboxiden; Transportmittel NbCl₅

Grundlagen: Die Herstellung der Nioboxide NbO und NbO₂ in reiner, grobkristalliner Form durch chemischen Transport haben Schäfer und Huesker^[51] als erste beschrieben. Durch chemischen Transport mit NbCl₅ gelang es^[48], die NbO_x-Phasen, insbesondere Nb₁₂O₂₉, in Grammengen phasenrein abzuschcheiden; eine allgemeine Transportgleichung [Gl. (5)] für die Wanderung der Nioboxide (NbO_x-Phasen) in die weniger heiße Zone wird wie folgt formuliert^[48]:



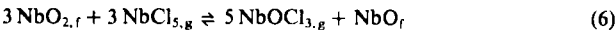
Schaum^[62] kombinierte diese Reaktion mit einer Oxidationsreaktion und zog dieses Modell zur Interpretation des NbO₂-Transports mit HgCl₂ heran. Unabhängig hiervon diskutieren Ritschel et al.^[41] den Nioboxid-Transport im System NbO₂/Nb₁₂O₂₉/TeCl₄ mit den Gasteilchen NbCl₅, NbOCl₃ und NbCl₄. Weitere experimentelle Angaben zu Systemen Nb/O/Transportmittel findet man bei^[63–65]. Die in diesem Beitrag erörterten Transportexperimente (in zugeschmolzenen Quarzglasampullen üblicher Abmessungen) wurden wie bei^[29] durchgeführt (vgl. auch Tabelle 2). Zuordnung und Bestimmung der Anzahl der Phasen gelangen röntgenographisch (Guinier-Methode, Quarzmonochromator, CuKα₁-Strahlung).

Tabelle 2. Transportexperimente in Quarzglasampullen mit NbO/NbO₂-Bodenkörpern; NbCl₅ als Transportmittel; T₂ = 1472 K, (T₂ – T₁) = 100 K; Ampullenmaße: Ø = 1.55 cm, l = 9–11 cm.

Nr.	Ausgangszusammensetzung bei T ₂ (Quelle)				V [cm ³]	t [h]	Rückstand [a] bei T ₂ (Quelle)	In der Senke (bei T ₁) abgeschiedener Bodenkörper Phasen(n)	Σ P [atm]
	NbO _{2,5} [mmol]	Nb [mmol]	O/Nb	NbCl ₅ [mmol]					
1	4.913	2.953	1.56	0.482	—	18.9	24	NbO, α-NbO ₂ , β-NbO ₂	5.5
2	4.761	1.203	2.02	0.499	—	19.8	30	α-NbO ₂	5.1
3	2.002	2.163	1.20	0.245	—	18.3	32	β-NbO ₂ , NbO	2.9
4	7.126	2.771	1.80	0.460	0.823	18.5	36	α-NbO ₂	10.3
5	4.409	2.703	1.55	0.248	—	18.9	46	β-NbO ₂ , (NbO)	2.8
6	2.647	2.867	1.20	0.439	0.844	18.9	60	β-NbO ₂ , NbO	10.3
7	3.858	3.028	1.40	0.483	0.844	18.9	75	β-NbO ₂ , NbO	10.3
8	4.761	1.203	2.00	0.499	—	19.4	89	β-NbO ₂ , (NbO)	5.4
9	7.750	3.139	1.79	0.098	—	18.9	144	β-NbO ₂ , NbO	1.1

[a] (NbO) bedeutet: geringe NbO-Anteile.

Thermodynamische Rechnungen: Transportexperimente mit Nioboxiden des Teilsystems NbO/Nb₁₂O₂₉ unter Zusatz des Transportmittels NbCl₅ eignen sich wegen der gut bekannten thermochemischen Daten (vgl. ^[28,66]) für eine vollständige thermodynamische Analyse mit dem Kooperativen Transport-Modell. Wie die Rechnung zeigt, reagiert zunächst das Transportmittel mit dem Bodenkörper, unabhängig davon, ob dieser zunächst ein- oder zweiphasig vorliegt, über Austauschgleichgewichte. Ausgehend von NbO₂/NbCl₅



entsteht ein geringer Anteil der sauerstoffärmeren Nachbarphase. Der heterogene Gleichgewichts-Bodenkörper (NbO_x/NbO_z; x < z) bestimmt über den jeweiligen O₂-Partialdruck entscheidend die Zusammensetzung der Gasphase. Die Berücksichtigung von SiO₂ (Quarzglaswand) als dritte feste Phase führt zum Vierkomponentensystem Si/Nb/O/Cl mit zwei Freiheitsgraden, so daß nach der Festlegung von ΣP und T die Gleichgewichtsdrücke der Gasspezies NbOCl₃, NbCl₅, NbCl₄, SiCl₄, SiCl₂, Cl₂ und O₂ berechnet werden können. Figur 8 zeigt die Isothermen der Gasteilchen für die jeweiligen koexistierenden Nioboxidpaare im Bereich 0 < O/Nb < 2.417, wobei auf der O-ärmeren Seite die Bildung von Nb₅Si₃^[67] nicht berücksichtigt wurde.

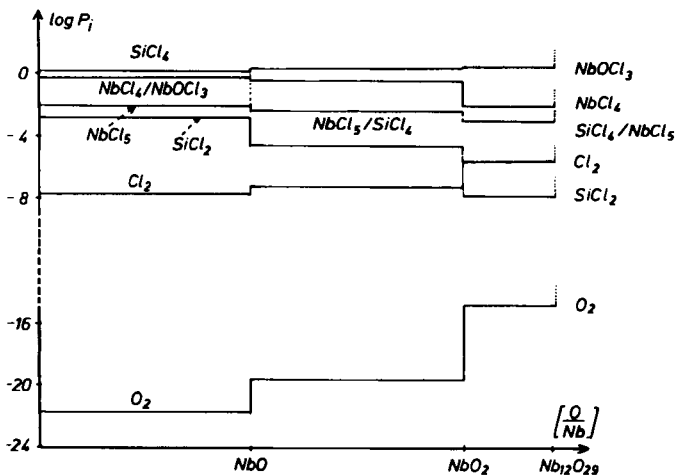


Fig. 8. Isothermen der Gleichgewichts-Partialdrücke [atm] über heterogenen Bodenkörpern SiO₂/NbO_x/NbO_z (x < z); Zusatz von NbCl₅ (Tabelle 1); berechnet für T = 1400 K und ΣP = 3 atm.

Mit zunehmendem O/Nb-Verhältnis des Bodenkörpers nähert sich der NbOCl₃-Druck für Temperaturen ≥ 1300 K dem Gesamtdruck, während der Nb^{IV}-Anteil der Gasphase [P(NbCl₄)] stark abnimmt. Dies kennzeichnet die Fähigkeit des Transportmittels NbCl₅, vorzugsweise die jeweils sauerstoffreichere Phase eines Nioboxidpaares zu lösen, und zwar aufgrund der beträchtlichen, mit der Temperatur zunehmenden thermodynamischen Stabilität des entstehenden gasförmigen NbOCl₃.

Ergänzend zu den Isothermen der Figur 8 ist der Tem-

peraturverlauf der Partialdrucke relevanter Gasteilchen bei konstantem ΣP am Beispiel des Gleichgewichts-Bodenkörpers $\text{NbO}/\text{NbO}_2/\text{SiO}_2$ in Figur 9 dargestellt. Wie man aus Figur 8 erkennt, ist der Sauerstoffpartialdruck $[P(\text{O}_2)]_{1400\text{ K}} = 0.24 \cdot 10^{-19} \text{ atm}$ so gering, daß nur gebundener Sauerstoff (als NbOCl_3) wandern kann. Der mit zunehmender Temperatur auftretende steile Anstieg des Oxidationsgrades der Gasphase zeigt sich darin, daß NbOCl_3 anstelle von NbCl_4 zum Hauptbestandteil wird. So entspricht z. B. das Verhältnis $\text{O}/\text{Nb}^{\text{IV}}$ der Gasphase bei 1150 K dem von NbO_2 , dagegen findet man bei 1500 K $\text{O}/\text{Nb}^{\text{IV}} = 14.7$. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungen von Gasphase und zu transportierendem Bodenkörper (NbO_2), wie in einer Transportgleichung, läßt sich für ein so komplexes System mit heterogenem Quellenbodenkörper nur für spezielle Werte von T und ΣP (z. B. 1150 K und 3 atm) herstellen.

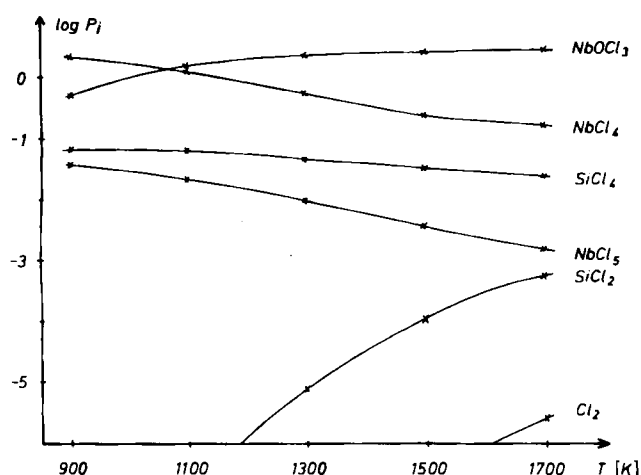


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Partialdrucke [atm] im System $\text{SiO}_2/\text{NbO}/\text{NbO}_2/\text{NbCl}_5$ für $\Sigma P = 3 \text{ atm}$ (vgl. Tabelle 1).

Wie wir wissen (Abschnitt 2.3), sind Voraussagen über die Art der abzuschheidenden Phase(n) aufgrund isothermer Betrachtungen an einem heterogenen Quellenbodenkörper nur bedingt zuverlässig. Mit dem Kooperativen Transport-Modell kann für definierte Randbedingungen [$n^0(\text{NbCl}_5)$; ΔT ; V ; ΣP ; T_1 ; SiO_2 -Abscheidung kinetisch gehemmt] das Abscheidungsverhalten im System $\text{NbO}/\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ für verschiedene Quellenbodenkörper berechnet und mit experimentellen Daten verglichen werden (vgl. Tabelle 1).

Interpretation der Experimente: Bei den Transportexperimenten wurde das Verhältnis O/Nb des Ausgangsbodenkörpers durch Vorgabe entsprechender $\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Mischungen von NbO bis $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ variiert. Dabei wurde stets soviel NbCl_5 verwendet, daß der NbOCl_3 -Partialdruck bei der Versuchstemperatur ($T_2 = 1473 \text{ K}$, $T_2 - T_1 = 100 \text{ K}$) unterhalb von 6 atm lag. Bei Vergleichsexperimenten wurde CO_2 zugesetzt, um über die erhöhte Pufferwirkung der sich einstellenden CO/CO_2 -Gleichgewichte eine hinreichende Konstanz der Abscheidungsbedingungen zu erzielen (vgl. Tabelle 2).

Wie die thermodynamische Rechnung ausweist, wird Nioboxid über den endothermen Fluß I der Bodenkörperelemente mit $I(\text{Nb}) = I(\text{NbOCl}_3) + I(\text{NbCl}_4) - I(\text{NbCl}_5)$ so-

wie mit $I(\text{O}) = I(\text{NbOCl}_3)$ transportiert. Für den stationären Zustand läßt sich durch die Löslichkeitsdifferenzen Δl entsprechender Gasteilchen die Transportgleichung [Gl. (5)] bestätigen, die zwar den Masseumsatz zwischen den Subsystemen, nicht jedoch deren komplexen Gleichgewichtsaufbau (Fig. 9) beschreibt.

Experimente und Modellrechnungen zeigen übereinstimmend (Tabelle 1 und 2), daß aus heterogenen Gemengen von $\text{NbO}_{2.024}/\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ sowie NbO/NbO_2 nur das jeweilig sauerstoffreichere Nioboxid einphasig in die weniger heiße Zone wandert (vgl. aber Abschnitt 4.3). Ist O/Nb nahe der oberen Phasengrenze ($\text{O}/\text{Nb} > 2.01$), so findet primär ein $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ -Transport statt, dem eine davon getrennte Abscheidung von $\alpha\text{-NbO}_2$ im heißeren Teil der Zone bei T_1 folgt. Der Transport von phasenreinem $\alpha\text{-NbO}_2$ ist nur für Quellenbodenkörper mit Zusammensetzungen innerhalb des Homogenitätsgebiets ($2.0 \leq \text{O}/\text{Nb} \leq 2.024$; $T = 1573 \text{ K}$ ^[68]) bis zu einer berechneten Obergrenze ($\text{O}/\text{Nb} < 2.01$; vgl. Tabelle 1) möglich. Die Zusammensetzung einphasiger NbO_2 -Präparate wurde mit einer speziellen mikroanalytischen Methode^[69] kontrolliert^[70].

An der unteren Phasengrenze ist das Transportverhalten äußerst empfindlich gegenüber Änderungen im O/Nb -Verhältnis des Gleichgewichts-Bodenkörpers der Quelle [$\Delta(\text{O}/\text{Nb}) < 0.01$]. Für $\text{O}/\text{Nb} \approx 2.0$ beobachtet man, daß sich entweder einphasiges α - oder $\beta\text{-NbO}_2$ oder deren Gemenge in der weniger heißen Zone abscheidet. $\alpha\text{-NbO}_2$ entsteht bevorzugt bei geringfügiger Oxidation des Quellenbodenkörpers durch zusätzliches NbOCl_3 (z. B. aus $\text{NbCl}_5/\text{H}_2\text{O}$; NbCl_5/O_2 ; besonders bei Experimenten mit höherem Gesamtdruck) oder durch eine Störung bei der isothermen Gleichgewichtseinstellung zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Probe (vgl. Abschnitt 4.4).

Mit Gleichgewichts-Bodenkörpern der Zusammensetzung $\text{O}/\text{Nb} < 2.0$ gelang es erstmals, phasenreine $\beta\text{-NbO}_2$ -Einkristalle zu gewinnen. Die thermodynamische Optimierung der Experimente mit NbCl_5 als Transportmittel führt zu folgenden Versuchparametern: $\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Ausgangsbodenkörper (Quelle, T_2) mit $\text{O}/\text{Nb} \approx 1.5$; $P(\text{NbOCl}_3)_{1500\text{ K}} \leq 2 \text{ atm}$, $T_1 = 1400 \text{ K}$, $\Delta T = T_2 - T_1 = 100 \text{ K}$, Versuchsdauer $> 70 \text{ h}$ ^[29].

Wählt man für Nioboxide die Transportmittel HgCl_2 ^[62] oder TeCl_4 ^[28, 41], so beobachtet man je nach Redoxpotential des Transportmittels eine weitgehende Oxidation der Quellenbodenkörper. Zum Vergleich dieser Transportmittel mit NbCl_5 müssen daher Gleichgewichts-Bodenkörper im Quellenraum erzeugt werden (Zusatz von NbO), die bei gegebener Temperatur zu den gleichen $P(\text{O}_2)$ -Werten in den zu vergleichenden Gasphasen führen. Die für das heterogene Gleichgewicht $\text{NbO}/\text{NbO}_2/\text{SiO}_2/\text{HgCl}_2$ berechneten Partialdrucke (Fig. 10) entsprechen denen im System mit TeCl_4 und zeigen somit beispielhaft, daß der Beitrag der gasförmigen Oxide, Oxidchloride und Chloride von Hg und Te die transportwirksame Schranke von $\Delta P_i/\Sigma P = 10^{-5}$ nicht überschreitet. Wie mit dem Transportmittel NbCl_5 wandern die Nioboxide auch hier nur über die Gasteilchen NbOCl_3 , NbCl_5 und NbCl_4 in die Zone mit der niedrigeren Temperatur. Die mit dem Transportmittel HgCl_2 beobachtete Phasenabfolge stimmt gut mit den Ergebnissen der Experimente und der Modellrechnung (Tabelle 1) zum Transport aus heterogenen Quellenbodenkörpern mit NbCl_5 überein (vgl. ^[66]).

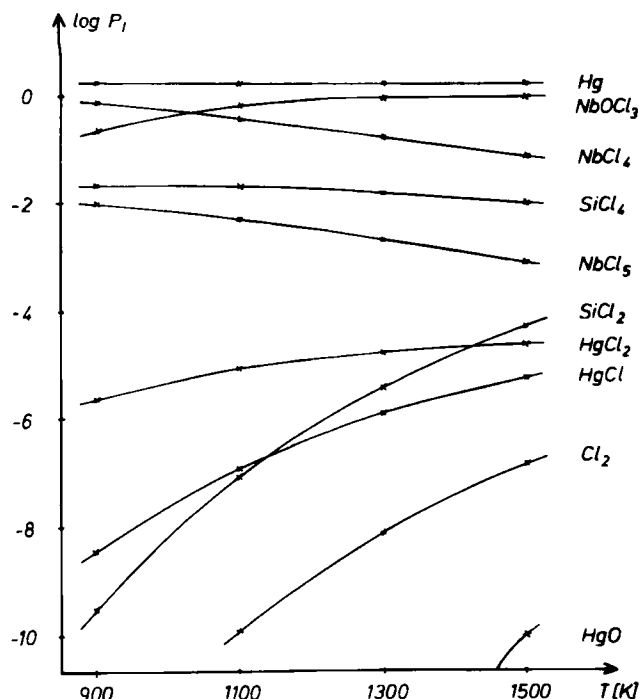


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Partialdrücke [atm] im System SiO₂/NbO/NbO₂/HgCl₂ für $\Sigma P = 3$ atm [66].

4.1.2. Ternäre Feststoffe – Zum chemischen Transport von Niobaten; Transportmittel Cl₂ [27, 48, 49]

In den stabilen Systemen M₂O₃/Nb₂O₅ (M = Fe, Al) treten bei ≈ 1300 K folgende Verbindungen bevorzugt auf: M₂O₃, MNbO₄, MNb₁₁O₂₉ und die Hochtemperatur-(H-)Modifikation von Niob(v)-oxid H-Nb₂O₅ [27, 49, 71–75]. (Zu weiteren Phasen wie MNb₂₄O₆₂ vgl. [75].) Die ternären Oxide MNb₁₁O₂₉ und MNbO₄ können sowohl durch Erhitzen entsprechender Gemenge von M₂O₃ und Nb₂O₅ als auch in gut kristallisierter Form durch Transport erhalten werden [27, 48, 49].

MNb₁₁O₂₉: Ausgehend von einem heterogenen Gemenge von H-Nb₂O₅/FeNb₁₁O₂₉ [27] oder H-Nb₂O₅/AlNb₁₁O₂₉ [49] wird mit Cl₂ im Fe/Nb/O-System FeNb₁₁O₂₉, im Al/Nb/O-System dagegen H-Nb₂O₅ in die weniger heiße Zone transportiert. Zu erwarten wäre das *umgekehrte* Ergebnis hinsichtlich der abgeschiedenen Phasen, wenn man die Schnitte der Isothermen (Pfeil a in Fig. 5) betrachtet.

Mit dem Kooperativen Transport-Modell lassen sich das beobachtete unterschiedliche Abscheidungsverhalten und die Diskrepanz gegenüber der Aussage der Isothermen erklären. Der Unterschied ist auf die Änderung der $Q(T_2)$ -Werte beim Transport der Quellengasphase in den Senkenraum [$\Delta = \log Q(T_1) - \log Q(T_2)$], die für die beiden Transportsysteme entgegengesetztes Vorzeichen hat, zurückzuführen. Während im Modell zum System Fe/Nb/O/Cl ein Anstieg des $Q(T_1)$ -Wertes (Pfeil b in Fig. 5) in das Stabilitätsgebiet der reinen Phase FeNb₁₁O₂₉ zu deren Bildung führt, sollte es im System Al/Nb/O/Cl als Folge eines herabgesetzten $Q(T_1)$ -Wertes zur Abscheidung eines heterogenen Bodenkörpers aus AlNb₁₁O₂₉ und H-Nb₂O₅ kommen. Da sich die Löslichkeit λ (vgl. Abschnitt 2.3) von Al in beiden Subräumen nur minimal unterscheidet [$\Delta\lambda(T_2 - T_1) \approx 10^{-6}$], wird anstelle des erwarteten simul-

tanen Transports beider fester Phasen nur der um den Faktor 10^3 schnellere Transport von Nb₂O₅ beobachtet.

4.2. Abhängigkeit der Art der transportierten Phase von experimentellen Parametern

Widersprüchliche Angaben zum chemischen Transport in binären und ternären Systemen mit dichter Phasenabfolge beruhen oft darauf, daß die komplexen Zusammenhänge zwischen den Variablen des Transportsystems und der Art der abgeschiedenen Phase nur ungenügend beachtet wurden [31, 76, 77]. Bei vorgegebenem Ausgangsbodenkörper (BK) [n^0 (BK); O/ Σ M] sowie definierten Ampullenabmessungen müssen als variable Versuchsgrößen die Parameter T , ΔT sowie n^0 (Art/Menge des Transportmittels) berücksichtigt werden.

In Systemen mit enger Phasenabfolge hat der Temperaturgradient $\Delta T = T_2 - T_1$ [bei konstanter mittlerer Transporttemperatur $(T_1 + T_2)/2$] für die Phasenverhältnisse auf der Abscheidungsseite besondere Bedeutung. Während der Zusammenhang zwischen Temperaturgradient ΔT und Transportrate oft und eingehend untersucht wurde, haben bisher nur wenige Autoren [31, 36, 37] die Bedeutung von ΔT für die Zusammensetzung des abzuschheidenden Bodenkörpers behandelt. Wir gehen am Beispiel des chemischen Transports der Magnéli-Phasen Ti_nO_{2n-1} [4] (Transportmittel: HCl oder NH₄Cl [5, 78, 79]) auf diesen Zusammenhang ein.

Wie Modellrechnungen von Seiwert [5] zeigen, wird die Startphase Ti_nO_{2n-1} zunächst durch HCl zum heterogenen Bodenkörper aus Ti_nO_{2n-1} und Ti_{n+1}O_{2n+1} oxidiert; die Gleichgewichts-Gasphase besteht vorwiegend aus HCl, H₂, TiCl₄, TiCl₃ und H₂O (Fig. 11). Der anschließende Transport der sauerstoffreicheren Phase (z. B. Ti₅O₉) kann

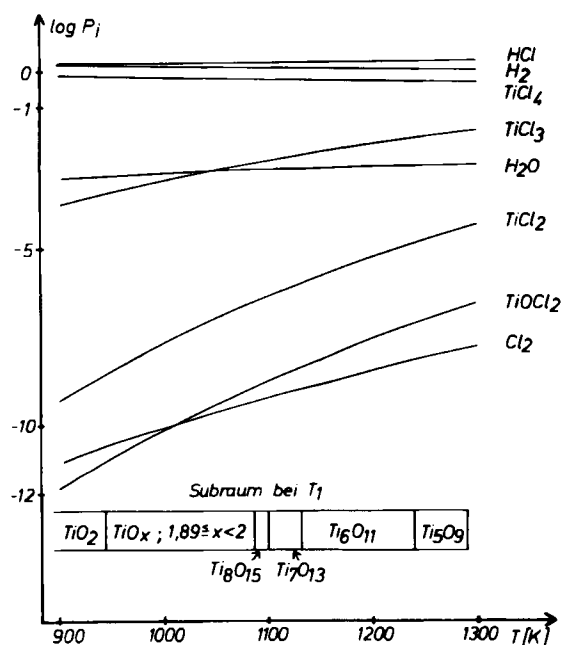
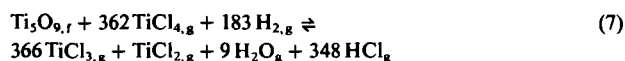


Fig. 11. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Partialdrücke [atm] im System TiO_x/HCl für $\Sigma P = 4$ atm und $n^0(\text{HCl}) = 1.34 \cdot 10^{-3}$ mol [5]. Für Ti₄O₇ + Ti₅O₉ als heterogenem Quellenbodenkörper bei $T_2 = 1300$ K sind die bei $900 < T_1 < 1300$ K auftretenden TiO_x-Phasen angegeben.

in erster Näherung durch folgende Massengleichung [Gl. (7)] wiedergegeben werden^[5]:



Nach der Berechnung der Gleichgewichtslage in den beiden Subräumen wurden die Abscheidungsgebiete einzelner, homogener TiO_x -Bodenkörper in Abhängigkeit von ΔT bestimmt. Bei kleinen Temperaturgradienten $\Delta T \approx 50 \text{ K}$ wird aus heterogenen Bodenkörpern stets die sauerstoffreichere Phase in den Subraum mit der Temperatur T_1 transportiert. Wählt man größere Temperaturgradienten, so ergeben sich Phasen mit höherem O/Ti-Verhältnis, mit $\Delta T = 370 \text{ K}$ wird nur noch TiO_2 transportiert (vgl. Fig. 11). Diagramme dieser Art ermöglichen es, die Abscheidungsbedingungen bei T_1 für jede TiO_x -Phase durch Variation von ΔT zu optimieren (O/Ti im Bodenkörper bei T_2 , n^0 des Transportmittels und T_2 werden fest vorgegeben).

Die Bildung eines heterogenen Bodenkörpers (Phase I und II) aus der homogenen Startphase I wird in Abhängigkeit von Art und Menge des Transportmittels bei oft recht unterschiedlichen Temperaturen (T_U ; T_O) beobachtet (Fig. 12). Da die daraus resultierenden Phasenverhältnisse der Quelle (1, 2 in Fig. 12) zu verschiedenen Transportergebnissen führen können, ist ein Vergleich ähnlicher, jedoch komplexer Transportsysteme ohne die Beachtung freier Variabler nur bedingt zulässig. Ein Beispiel sind Untersuchungen von Bald et al.^[80,81] über den Transport wasserfreier Metallsulfate und deren Oxidsulfate mit verschiedenen Transportmitteln (Cl_2 , HgCl_2 , I_2). Bei Einhaltung äquivalenter Lösungsmittelmengen zeigen Experimente mit CuSO_4 als Ausgangsbodenkörper den Einfluß des gewählten Transportmittels. Mit Cl_2 wird bei T_1 phasenreines CuSO_4 abgeschieden, als Bodenkörper im Quellenraum verbleibt reines CuSO_4 . Mit HgCl_2 wird ebenfalls CuSO_4 nach T_1 transportiert, während bei T_2 neben CuSO_4 auch Cu_2OSO_4 auftritt. Die Entstehung verschieden zusammengesetzter Bodenkörper wird auf den Unterschied in der chlorierenden Wirkung von Cl_2 und HgCl_2 zurückgeführt: Unter den vorliegenden Bedingungen (T , $V = \text{const.}$) ist $P(\text{SO}_3)$ ($\approx Q$ -Wert in Fig. 12) im Transportsystem mit Cl_2 größer ($\rightarrow \text{CuSO}_4$) als mit HgCl_2 ($\rightarrow \text{CuSO}_4/\text{Cu}_2\text{OSO}_4$)^[81]. Die Anwendung eines anderen Transportmittels wirkt sich hier wie eine Variation der Transportmittelmenge aus (Fig. 12).

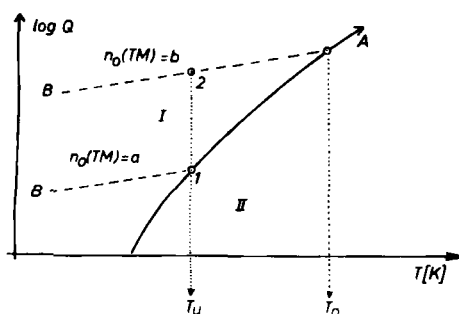


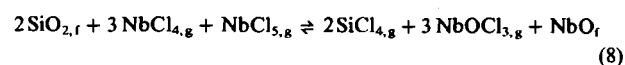
Fig. 12. Temperaturabhängigkeit von $\log Q$ -Werten einer Transportreaktion (B) der festen Phase I für zwei Transportmittelmengen $a < n_0$ (Transportmittel) $< b$ ($\Sigma P = \text{const.}$) sowie eines Austauschgleichgewichts A; die Koexistenzlinie A trennt die Zustandsfelder der Bodenkörper I und II; mit $T = T_U$ ist z. B. aufgrund unterschiedlicher Transportmittelmengen der Bodenkörper bei I heterogen, bei 2 homogen; für steigende Transportmittelmengen verschiebt sich der Übergang homogen/heterogen zu höheren Temperaturen (TM = Transportmittel).

4.3. Einfluß von Fremdstoffen auf die Gleichgewichtslage

Sowohl durch Angriff der Reaktanden auf das Gefäßmaterial als auch durch Abgabe von Verunreinigungen aus dem Gefäßmaterial können Fremdstoffe in die Ampulle gelangen. Das Beispiel des Transports von NbO in die heißere Zone (System $\text{NbO}/\text{NbO}_2/\text{NbCl}_5$) zeigt den Einfluß sowohl des Gefäßmaterials SiO_2 als auch geringerer Mengen H_2O (aus der Quarzglaswand von Transportampullen^[14,82,83]) auf die Abscheidung dieses Oxids.

Verlauf der Experimente (vgl. ^[29]): Gemenge aus NbO/NbO_2 oder $\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{O}/\text{Nb} = 1.95$) wurden mit $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ ($< 0.4 \text{ mmol}$) in das kältere Ende (T_1) der Transportrohre (Vol. $\approx 4 \text{ cm}^3$) eingeführt. Im „natürlichen“ Temperaturgefälle eines Silitstabofens ($100 \leq \Delta T \leq 200 \text{ K}$) wurden bei T_2 einzelne reguläre NbO -Kristallite oder ein zusammenhängender goldglänzender NbO -Belag abgeschieden (in 6 d ca. 22 mg NbO). Zugleich wandert SiO_2 (Cristobalit-Kruste) auf die weniger heiße Seite (T_1).

Diskussion: Bei weitgehendem Ausschluß von H_2O ist die Wanderung von NbO in die heißere Zone infolge eines entgegengesetzten NbOCl_3 -Flusses an die Existenz eines Sauerstoffdonors bei T_2 gebunden (Fig. 13). Damit liegt hier der (speziellere) Fall eines „partiellen“ chemischen Transports^[3] vor, bei dem nur der Fluß eines Bodenkörperelements (dargestellt durch die reduzierte Transportrate n_r , vgl. Tabelle 1) benötigt wird. Führt man die Wanderung von Nb auf den Fluß von NbCl_4 zurück, so bleibt die beobachtete Transportrate für NbO [$n_r(\text{beob.}) \leq 2 \cdot 10^{-4}$] erheblich unter dem berechneten Wert [$n_r(\text{ber.}) = 5 \cdot 10^{-3}$]. Der niedrigere beobachtete Wert wird aufgrund des berechneten minimalen Flusses von NbCl_3 [$\Delta P(\text{NbCl}_3)/\Sigma P \approx 4 \cdot 10^{-4}$] verständlich. Wenn man annimmt, daß bevorzugt NbCl_3 als Lösungsmittel für den Sauerstoffdonor SiO_2 bei T_2 dient, begrenzt $\Delta P(\text{NbCl}_3)$ die Abscheidung von NbO über das Austauschgleichgewicht [Gl. (8)]:



Durch geringe Mengen H_2O ($< 10^{-5} \text{ mol}$; z. B. aus der Ampullenwand^[14]) wird die Situation nicht nennenswert verändert.

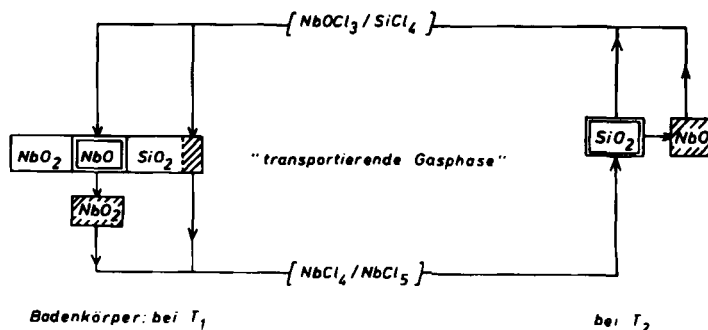
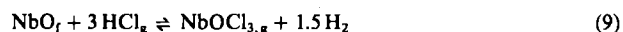


Fig. 13. Einfluß der Quarzglaswand auf die Gleichgewichtslage am Beispiel des partiellen chemischen Transports von NbO in die heißere Zone. Die im Austauschgleichgewicht [Gl. (8)] mit der Gasphase reagierenden Bodenkörper sind doppelt umrahmt. \blacksquare entstehender, \square vorgegebener Bodenkörper.

Für den Fall, daß H_2O zusätzlich eingeschleppt wird [$n^0(\text{H}_2\text{O}) \geq 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$], kann NbO auch nach einer ver-

einfachten Transportgleichung [Gl. (9)] in die heißere Zone wandern:



Eine vollständige Rechnung für das wasserhaltige System ergibt $n_r(\text{ber.}) = 2 \cdot 10^{-4}$ (zum NbO-Transport mit HCl aus NH_4Cl vgl. auch [65]). Eine Abscheidung von SiO_2 bei T_1 ist in diesem Fall nicht zu erwarten.

Der chemische Transport der TiO_x -Phasen mit TeCl_4 oder HgCl_2 [16] ist ein weiteres Beispiel für die Bedeutung von H_2O beim Transport von Metalloxiden. Unter Ausschluß von H_2O findet ein Transport der *Magnéli-Phasen* [6] praktisch nicht statt, da die Transportmittel den TiO_x -Bodenkörper zwar teilweise oxidieren, nicht jedoch hinreichende Partialdrücke gasförmiger Oxide oder Oxidchloride für den O-Fluß bereitstellen, so daß die Gasphase praktisch „sauerstofffrei“ bleibt. Ist H_2O [$n^0(\text{H}_2\text{O}) > 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$] neben TeCl_4 oder HgCl_2 anwesend, läßt sich der beobachtete Transporteffekt auf die Funktion von HCl als Transportmittel zurückführen (Abschnitt 4.2) [5, 16].

4.4. Kinetische Einflüsse

Unsere bisherigen Ausführungen zum chemischen Transport binärer und ternärer Feststoffe sind streng an den hierzu berechneten thermodynamischen Modellen orientiert. Somit hängt die Zuverlässigkeit der Interpretation experimenteller Ergebnisse zum einen von der Genauigkeit der thermodynamischen Daten, zum anderen jedoch davon ab, inwieweit Art und Ausmaß kinetischer Hemmungen im Reaktionsgeschehen zu vernachlässigen sind.

So bestimmt im System $\text{NbO}_2/\text{NbCl}_5$ (vgl. Abschnitt 4.1.1) die Kinetik der *Gleichgewichtseinstellung im Quellenbodenkörper* die Art der zu transportierenden Phase. Zu Beginn des Experiments sind im Quellenraum mehrere simultane Prozesse zu unterscheiden:

- 1) Redoxreaktionen an der Oberfläche des Ausgangsbodenkörpers mit einer variablen Gasphase,
- 2) Gleichgewichtseinstellungen zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Probe,
- 3) Überlagerung der isothermen Gleichgewichtseinstellungen [nach 1) und 2)] durch selektiven Transport von Bodenkörperelementen.

Die Abweichungen des O/Nb-Werts an der Oberfläche der Probe vom angestrebten Gleichgewichtswert des gesamten Bodenkörpers führen zu einem Einfluß der Versuchsdauer auf die Ergebnisse; nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes ($> 50 \text{ h}$) wird nur noch $\beta\text{-NbO}_2$ transportiert (Tabelle 2). Eine Abscheidung von $\alpha\text{-NbO}_2$ kann durch eine dem stationären Transport vorgelagerte isotherme Gleichgewichtseinstellung sowie durch die Herabsetzung der Abscheidungsrate ($\Sigma P < 2 \text{ atm}$) weitgehend unterdrückt werden.

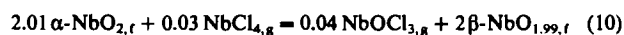
Die Bedeutung der *Gleichgewichtseinstellung im heterogenen Bodenkörper der Senke* haben Schmidt et al. am Beispiel des Transports von Ge (1123–1023 K) in Gegenwart hoher Ausgangskonzentrationen des Transportmittels H_2O nachweisen können [15]. Hierbei führt ein zu Versuchsbe-

ginn in minimaler Menge zusätzlich bei T_1 abgeschiedener Festkörper (GeO_2) zu einem drastischen Wechsel der Transportrate von Ge. Wie die Registrierung des zeitlichen Verlaufs der Transportrate (Lagerung der Ampulle nach dem Prinzip der Balkenwaage) zeigt, nimmt diese nach einer gewissen Zeit sprunghaft ab (166 mg/d \rightarrow 50 mg/d) und bleibt dann im weiteren Verlauf des Experiments konstant. Modellrechnungen sowie weitere ergänzende Experimente ergaben folgendes Bild: Bis zum Erreichen eines stationären Ge-Transports scheidet sich Ge innerhalb kurzer Zeit gemeinsam mit hexagonal kristallisierendem GeO_2 ab. Die zeitliche Änderung der Transportrate beruht auf der Umwandlung von GeO_2 (hexagonal \rightarrow tetragonal) in die stabile Modifikation, die durch äußerst geringe Mengen Alkali (Mineralisator) verursacht wird. Der Modifikationswechsel von GeO_2 bei T_1 führt zu einer erheblichen Verschiebung der Gleichgewichtslage im Transportsystem.

4.5. Zur präparativen Herstellung metastabiler Feststoffe

Der beobachtete Einfluß der Versuchsdauer auf die Art der abgeschiedenen Phase (Abschnitt 4.4) im System $\text{NbO}/\text{NbO}_2/\text{NbCl}_5$ (Tabelle 2) legt nahe, daß das bei Versuchsbeginn entstehende $\alpha\text{-NbO}_2$ gegenüber der sich später bildenden Gleichgewichts-Gasphase nicht mehr stabil ist und sich daher allmählich in $\beta\text{-NbO}_2$ umwandelt. Diese Ansicht wird durch Beobachtungen beim isothermen Erhitzen von Gemengen aus $\alpha\text{-NbO}_2/\text{NbO}$ in Gegenwart von NbCl_5 gestützt. Hierbei werden $\alpha\text{-NbO}_2$ -Kristalle vollständig oder teilweise aufgelöst, während entstehendes $\beta\text{-NbO}_2$, zum Teil auf den vorgegebenen $\alpha\text{-NbO}_2$ -Kristallen, aufwächst.

Beide Formen unterscheiden sich in Zusammensetzung und thermodynamischer Stabilität nur wenig; die Umwandlung der α - in die β -Form beruht auf einem kleinen Stabilitätsgewinn für das Subsystem ($\approx 1 \text{ kcal/mol}$). Es entsteht diejenige feste Phase ($\beta\text{-NbO}_2$), deren Bildung eine geringere Konzentrationsabnahme von Gasteilchen mit kleiner Freier Enthalpie (NbOCl_3) verursacht [Gl. (10)]. Dieser „Gasphaseneffekt“ hängt stark von der Zusammensetzung der entstehenden $\beta\text{-NbO}_2$ -Phase ab und verschwindet bei streng stöchiometrischem $\beta\text{-NbO}_2$ (O/Nb = 2.00):



Die Situation kann schematisch in einem „modifizierten“ Energietermdigramm [61] (vgl. Fig. 14 sowie Abschnitt 3.3) dargestellt werden. Der skizzierte ΔG^* -Zustand repräsentiert einen „metastabilen“ Ausgangszustand der Senke (Fig. 14), der durch Überführung der Gasphase des Quellenraums in die Abscheidungszone (T_1) zustande kommt. Die Differenz des jeweiligen ΔG^* -Zustands zur Freien Enthalpie des Quellenraums (ΔG_{Quelle}) bestimmt das Ausmaß der Abscheidung der konkurrierenden Phasen α - und $\beta\text{-NbO}_2$; die Auswahl der jeweiligen Phase (hier $\beta\text{-NbO}_2$) wird jedoch durch die im System auftretende kleinste Freie Abscheidungsenthalpie $\Delta_R G = \Delta G_{\text{Senke}} - \Delta G_{\text{Quelle}}$ getroffen. Ist die entsprechende Abscheidung kinetisch gehemmt, verschiebt sich die Abscheidungstendenz in Richtung wachsender $\Delta_R G$ -Werte.

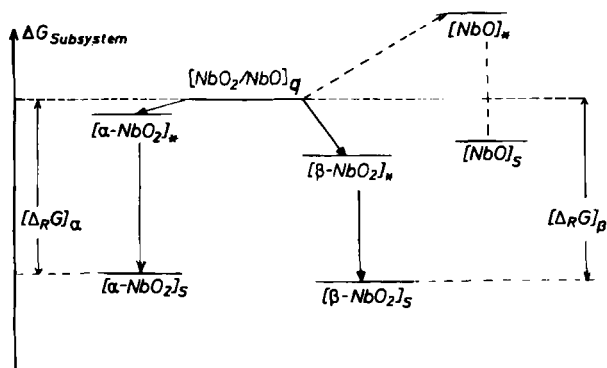


Fig. 14. Energietermdigramm für die Entstehung von metastabilem β -NbO₂. Der Wert der Freien Abscheidungsenthalpie ($\Delta_R G$) bestimmt die Art der zu transportierenden Phase und legt den Weg des Transports fest, der vom heterogenen Gleichgewichts-Bodenkörper der Quelle (Index: q) über einen metastabilen Ausgangszustand (*) zum energieärmsten Abscheidungs-niveau (s) führt. Bei der gegebenen hohen Temperatur ($T > 1300$ K und $\Delta T = 100$ K) ist ein Transport von NbO aufgrund seines energiereichen ΔG^* -Zustands nicht möglich.

Die einfachen thermodynamischen Zusammenhänge^[28] zwischen $\Delta_R G$ -Werten konkurrierender Phasen und dem zugeordneten Gasphaseneffekt ermöglichen näherungsweise die Deutung des Abscheidungsverhaltens solcher metastabiler Feststoffe, die sich in der Zusammensetzung nur geringfügig von einer stabileren Phase unterscheiden.

Die benutzte thermodynamische Rechenmethode [$G(\text{Min})$ -Methode] eignet sich weiterhin zur Ermittlung „metastabiler“ Zwischenzustände eines Subsystems, wie sie beim Übergang des Ausgangszustands in den stationären Gleichgewichtszustand auftreten können. Dies konnten Schmidt et al. am Beispiel des Systems GeO₂/H₂^[11, 12] bestätigen.

5. Ausblick

Das Kooperative Transport-Modell beruht auf der Thermodynamik des reversiblen Gleichgewichts sowie der Annahme eines stationären Masseflusses der Elemente des Bodenkörpers zwischen Quelle und Senke; der Massefluß wird durch die Wahl geeigneter Gleichgewichtszustände der Subsysteme einer Transportampulle begrenzt. Durch Messung des zeitlichen Verlaufs der Abscheidung mit einer kontinuierlichen Wägemethode^[13] kann die Stationarität des Transports (Abschnitt 4.4) nun auch für einzelne Zeitabschnitte innerhalb der Versuchsdauer nachgewiesen werden.

Aufgrund des Wärme- und Masseflusses im Transportsystem ist ebenso wie im Falle kinetischer Hemmungen heterogener Reaktionen damit zu rechnen, daß die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts in Quelle und Senke gestört ist. Es gibt jedoch bereits gut untersuchte Beispiele dafür, daß sich Bodenkörper auch „abseits“ der thermodynamischen Gleichgewichtszustände stationär transportieren lassen, wie Experimente von Vepřek et al. im nicht-isothermen Plasma zeigen^[84, 85]. Industrielle Anwendungen dieser Methode, z. B. zur Herstellung dünner Schichten oder zur Nitridierung von Metallen^[86], haben bereits Bedeutung erlangt. Es können so auch Festkörper in sonst nicht zugänglichen Zuständen gewonnen werden, z. B. eine neue „amorphe“ Form des elementaren Phosphors mit unerwarteten Eigenschaften^[87].

Wünschenswert wäre eine genauere Kenntnis der thermodynamischen Daten ternärer Verbindungen. Während gut bekannte Daten für zahlreiche binäre Stoffe zur Verfügung stehen, ist man für weitere, insbesondere ternäre Festkörper auf Schätzwerte der Bildungsenthalpie angewiesen, so daß die Berechnung des Transportverhaltens unsicher wird. Weitere Messungen wären dringend erforderlich.

Experimentelle Hinweise aus Systemen mit gut bekannten thermodynamischen Daten (z. B. GeO₂/H₂^[12]) sprechen dafür, daß bei einem größeren Unterschied der binären Diffusionskoeffizienten „induzierte“ Gasströme auftreten, die zur Verschiebung des Gleichgewichts im Transportsystem führen. Zur Beschreibung dieser Situation, bei der die Voraussetzung identischer Massenbilanzen (Abschnitt 3.2)^[60] aufgegeben werden muß, wäre ein „dynamisches“ Modell auf der Grundlage der Thermodynamik irreversibler Prozesse zu entwickeln.

Unter Beachtung der genannten Einschränkungen (kinetische Hemmungen, stationäre Ungleichgewichte, Zuverlässigkeit thermodynamischer Daten, mittlerer Diffusionskoeffizient) ermöglicht das Kooperative Transport-Modell eine weitgehende Analyse der komplizierten Phasenverhältnisse in Systemen mit mehreren Komponenten und damit gezielte Eingriffe in das Reaktionsgeschehen. Ihre Ausnutzung bei der Festkörpersynthese könnte helfen, neue Verbindungen zugänglich zu machen, besonders wenn sie (wie z. B. die „Bronze“ Ge_{0,25}WO₃^[88]) nur durch chemischen Transport zu erhalten sind oder wenn sich die erforderliche kristalline Ordnung (wie bei Ti₇Cl₁₆^[89]) nur so erreichen läßt. Zur Züchtung von Einkristallen mit besonders niedriger Defektkonzentration und definierten physikalischen Eigenschaften (Granate^[39], Fe₂O₃^[90]) sind bereits spezielle Arbeitsweisen, wie das Pendelverfahren^[3] oder der Transport im alternierenden Temperaturgradienten^[88], entwickelt worden. Vom bisherigen Erfahrungsmaterial ausgehend, dürften sich auch technische Verfahren^[91] weiter optimieren lassen. Für strömende Systeme gelang es Spear et al., die Abscheidungsbedingungen für die Bildung epitaktischer Schichten (SiO₂^[92], TiB₂^[93], Nb₃Ge^[94]) aus Gasmischungen zu berechnen [$G(\text{Min})$ -Methode].

Modellrechnungen auf der Grundlage der Funktion der Freien Enthalpie ermöglichen es prinzipiell, die experimentelle Auswirkung variabler thermodynamischer Parameter (ΣP , T , P_i) auf strukturelle Eigenschaften, wie Symmetrieänderungen in Mischkristallreihen^[28] oder Konzentration und Art von Baufehlern, z. B. bei Blockstrukturen^[8], zu untersuchen. Die bereits frühzeitig wahrgenommene Möglichkeit^[3], aufgrund qualitativer Transportexperimente neue Einblicke in das chemische Geschehen zu gewinnen, dürfte bei weitem noch nicht ausgeschöpft sein. Einfache thermodynamische Überlegungen können zu weiteren Untersuchungen und Anwendungen anregen, wie der chemische Transport von W^[10], der zur Konstruktion der Halogenlampe führte, oder Hinweise auf die Existenz neuer gasförmiger Verbindungen geben, wie die Polysulfide im System TaS₂/S₂^[95], die Gasteilchen, welche die Wanderung von SiO₂ mit H₂O ermöglichen^[96], oder die oxidischen Gaskomplexe im System GeO₂/WO₂^[97]. Auch für ein qualitatives Verständnis ist bei zunehmender Komplexität der untersuchten chemischen Systeme ein geeignete

tes Transportmodell notwendig. Thermodynamische Rechnungen mit diesem Modell liefern einen Satz experimentbezogener Parameter, auf deren Basis die zum Teil widersprüchlichen Untersuchungsergebnisse geordnet, interpretiert und verglichen werden können.

In mehr als zwei Jahrzehnten hat Schäfer der Transportmethode ihr Gesicht gegeben. Erst die von ihm geschaffenen Grundlagen ermöglichten unseren Beitrag. Für Anregungen, die über das hier behandelte Gebiet weit herausgingen, hat der eine von uns (R. G.) seinem Doktorvater besonders zu danken. Den Mitarbeitern L. Bald, H. Brunner, H. Hibst, Th. Kohlmann, V. Plies, W. Redlich, E. Schaum, G. Schmidt, F. J. Seiwert, M. Spiess und J. Sturm gebührt Dank für ihren Einsatz. Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 26. Oktober 1982 [A 440]

- [1] Hk. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 22.
- [2] H. Schäfer, *Angew. Chem.* 83 (1971) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 43.
- [3] H. Schäfer: *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- [4] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 1641.
- [5] F. J. Seiwert, Diplomarbeit, Universität Gießen 1981.
- [6] J. Sturm, R. Gruehn, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 296.
- [7] J. Sturm, Dissertation, Universität Gießen 1976.
- [8] R. Gruehn, W. Mertin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [9] B. Meyer, R. Gruehn, *Comments Inorg. Chem.* 1 (1982) 361.
- [10] H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* 9 (1971) 17.
- [11] G. Schmidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 75.
- [12] G. Schmidt, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 478 (1981) 111.
- [13] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* 55 (1981) 599.
- [14] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* 57 (1982) 585.
- [15] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth* 58 (1982) 623.
- [16] F. J. Seiwert, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [17] H. Schäfer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 713.
- [18] H. Schäfer, *Z. Chem.* 19 (1979) 362.
- [19] H. Schäfer: Vorträge N 306, Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Düsseldorf 1981.
- [20] M. Spieß, Dissertation, Universität Gießen 1978.
- [21] R. Gruehn, M. Spieß, Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“, Gießen 1978.
- [22] L. Bald, R. Gruehn, *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 9.
- [23] C. Bonnamy, J. C. Launay, M. Pouchard, *Rev. Chim. Miner.* 15 (1978) 178.
- [24] W. Redlich, T. Petzel, *Rev. Chim. Miner.*, im Druck.
- [25] H. Schäfer, *Nat. Bur. Stand. (US) Spec. Publ.* 364, *Solid State Chem.* (1972) 413.
- [26] H. Hibst, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 137.
- [27] H. Brunner, Dissertation, Universität Gießen 1975.
- [28] H.-J. Schweizer, Dissertation, Universität Gießen 1983.
- [29] H.-J. Schweizer, R. Gruehn, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1361.
- [30] Y. Bando, K. Nagasawa, Y. Kato, T. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 1267.
- [31] J. Mercier, S. Lakkis, *J. Cryst. Growth* 20 (1973) 195.
- [32] P. Gibart, *J. Cryst. Growth* 18 (1973) 129.
- [33] H. Oppermann, M. Ritschel, *Krist. Tech.* 10 (1975) 485.
- [34] G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 450 (1979) 27.
- [35] J. Mercier, *J. Cryst. Growth* 56 (1982) 235.
- [36] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416 (1975) 65.
- [37] F. Emmenegger, *J. Cryst. Growth* 3/4 (1968) 135.
- [38] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 389 (1972) 129.
- [39] F. H. Wehmeyer, *J. Cryst. Growth* 6 (1970) 341.
- [40] Symposium über Kristallisation durch chemische Transportreaktionen, Berlin 1967.
- [41] M. Ritschel, H. Oppermann, *Krist. Tech.* 13 (1978) 1035.
- [42] P. Kleinert, J. Kirchhof, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 147.
- [43] H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1318.
- [44] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 450 (1979) 21.
- [45] R. F. Lever, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1078.
- [46] R. R. Fergusson, T. Gabor, *J. Elektrochem. Soc.* 111 (1964) 585.
- [47] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400 (1973) 242.
- [48] R. Gruehn, Habilitationsschrift, Universität Münster 1968.
- [49] J. Sturm, Diplomarbeit, Universität Gießen 1972.
- [50] G. Krabbes, H. Oppermann, *Krist. Tech.* 12 (1977) 929.
- [51] H. Schäfer, M. Huesker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 317 (1962) 321.
- [52] S. R. Brinkley, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 107.
- [53] M. M. Faktor, I. Garret: *Growth of Crystals from the Vapor*, Chapman and Hall, London 1974.
- [54] K. Kloss, *J. Solid State Chem.* 15 (1975) 105.
- [55] J. Obermann, Rechenprogramm GEPA, Universität Gießen 1977.
- [56] G. Eriksson, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 2651.
- [57] B. I. Nöläng, The Computer Program EPCBN, Institute of Chemistry, University of Uppsala 1978.
- [58] M. W. Richardson, *Acta Univ. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups. Ser. VC* 464 (1978).
- [59] B. I. Nöläng, M. W. Richardson, *J. Cryst. Growth* 34 (1976) 198.
- [60] B. I. Nöläng, M. W. Richardson, *J. Cryst. Growth* 42 (1977) 90.
- [61] H. Scholz, *Solid State Commun.* 19 (1976) 429.
- [62] E. Schaum, Diplomarbeit, Universität Gießen 1974.
- [63] H. Kodama, M. Goto, *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 77.
- [64] H. Kodama, M. Goto, *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 222.
- [65] H. Komatsu, H. Kodama, *J. Cryst. Growth* 36 (1976) 121.
- [66] H.-J. Schweizer, R. Gruehn, noch unveröffentlicht.
- [67] H. Schäfer, W. Fuhr, *J. Less-Common Met.* 8 (1965) 375.
- [68] H. Schäfer, D. Bergner, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 365 (1969) 31.
- [69] R. Gruehn, *Z. Anal. Chem.* 221 (1966) 146.
- [70] H. Hibst, Dissertation, Universität Gießen 1977.
- [71] V. K. Trunov, L. M. Kovba, Z. Ya. Polshchikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 13 (1968) 786.
- [72] H. Schröcke, *Beitr. Mineral. Petrogr.* 7 (1960) 166.
- [73] J. Graham, M. R. Thorner, *Am. Mineral.* 59 (1974) 1026.
- [74] M. Harder, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 459 (1979) 99.
- [75] R. Norin, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 1210.
- [76] T. Sakata, K. Sakata, G. Höfer, T. Horiuchi, *J. Cryst. Growth* 12 (1972) 88.
- [77] P. Kleinert, J. Kirchhof, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 429 (1977) 137.
- [78] Z. Hauptmann, D. Schmidt, Sk. Banerjee, *Czech. J. Phys. B* 15 (1965) 64.
- [79] F. J. Seiwert, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [80] L. Bald, geplante Dissertation, Universität Gießen.
- [81] L. Bald, M. Spiess, R. Gruehn, T. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [82] S.-H. Hong, *Acta Chem. Scand. A* 36 (1982) 207.
- [83] H. Schäfer, T. Grofe, M. Trenkel, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 14.
- [84] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer, *J. Cryst. Growth* 9 (1971) 266.
- [85] S. Vepřek, *Chimia* 34 (1980) 489.
- [86] S. Vepřek, M. Venugopalan: *Plasma Chemistry. Vol. 1-3*, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [87] S. Vepřek, *Pure Appl. Chem.* 48 (1976) 163.
- [88] V. Plies, noch unveröffentlicht; vgl. V. Plies, W. Redlich, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [89] H. Schäfer, R. Laumanns, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 474 (1981) 149.
- [90] H. Scholz, *Philips Tech. Rundsch.* 28 (1967) 220.
- [91] G. Eriksson, E. Rosen, *Scand. J. Metall.* 2 (1973) 95.
- [92] K. E. Spear, M. S. Wang, *Solid State Technol.* 23 (1980) 63.
- [93] K. E. Spear, *Pure Appl. Chem.* 57 (1982) 1297.
- [94] C. F. Wan, K. E. Spear: *Proc. 8 Int. Conf. on CVD*, The Electrochemical Society, Princeton 1981.
- [95] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 471 (1980) 21.
- [96] G. Heurung, persönliche Mitteilung.
- [97] V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 484 (1982) 165.