# Untersuchungen im System Eisen-Germanium-Selen und Reaktivität im System Kupfer-Selen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften -Dr. rer. nat.-

Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Osnabrück

eingereicht von Jörg Matthiesen

Osnabrück 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis Oktober 2001 im Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Osnabrück unter der Leitung von Prof. Dr. Roger Blachnik angefertigt.

Die Arbeit wurde selbständig verfasst und nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt. Es wurden nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Zitate sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Osnabrück, 01.11.2001

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Roger Blachnik Berichterstatter: Prof. Dr. Hans Reuter

Datum der Abgabe: 01.11.2001 Datum der Prüfung: 28.11.2001

#### Danksagung

Herrn Prof. Dr. Roger Blachnik danke ich sehr herzlich für die interessante Aufgabenstellung und die intensive Betreuung dieser Arbeit. Weiterhin sehr dankbar bin ich für die Förderung des Austausches mit anderen Wissenschaftlern durch die Ermöglichung zahlreicher Tagungsreisen.

Herrn Prof. Dr. Hans Reuter danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr. Ghassan Saffarini für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Bernd Gather danke ich für die Durchführung der Mikrosondenmessung und seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Frau Maria-Anna Gather und Herrn Henning Eickmeier danke ich für die Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen.

Frau Kerstin Rücker danke ich für die Durchführung von DTA- und DSC-Messungen.

Mein Dank gilt ebenfalls Dr. Achim Müller für die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Imogen Zimmer und Joachim Stowasser danke ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Mein Dank gilt ebenso allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der Arbeitskreise Anorganische Chemie I und II des Institutes für Chemie der Universität Osnabrück.

Ш

## 1 Zusammenfassung

#### **1.1 Reaktionswege**

Auf dem Weg der Bildung von Cu<sub>2</sub>Se aus den Elementen wurden die während der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte bestimmt. Dabei wurde eine Mischung aus Kupfer- und Selenpulver in einer Kugelmühle gemahlen. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden dem Mahlgut Proben entnommen und röntgenographisch ihre Zusammensetzung bestimmt. Zusätzlich wurden diese Proben nach dem Mahlen in der DTA gemessen. Um den Einfluss der Korngröße des Kupferpulvers zu untersuchen, wurde eine Mischung mit feinerem Kupferpulver in gleicher Weise untersucht.

Die Mischung mit einem Kupferpulver der Korngröße 36 - 100  $\mu$ m musste 120 min gemahlen werden bis in der Mischung ausschließlich Cu<sub>2</sub>Se vorlag. Dagegen musste die Mischung mit einem Kupferpulver der Korngröße 32 - 36  $\mu$ m 80 min gemahlen werden bis die Reaktion zum Cu<sub>2</sub>Se vollständig war. Die Reaktionsschritte während des Mahlens waren bei beiden Mischungen gleich. Zuerst entstand CuSe, das mit Kupfer weiter zu Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> reagierte. Dieses setzte sich mit Kupfer zu Cu<sub>(2-x)</sub>Se um, das mit dem restlichen Kupfer zum Cu<sub>2</sub>Se reagierte.

Beim Aufheizen in der DTA konnte die Zwischenstufe  $Cu_3Se_2$  bei der Reaktion zum  $Cu_2Se$  nicht nachgewiesen werden.

### 1.2 Gläser im System Fe-Ge-Se

Es wurden 43 Proben der Zusammensetzungen  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ ,  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  und  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$ hergestellt. Diese Proben wurden röntgenographisch und thermoanalytisch untersucht. Man bestimmte die Dichten, die Rekristallisationstemperaturen, die Glasübergangstemperaturen mit den dazugehörenden  $\Delta c_p$ -Werten und die Schmelzpunkte jeder Probe. Die bei der Rekristallisation entstandenen Substanzen wurden über Heizkameraaufnahmen ermittelt. Aus den thermoanalytischen Daten berechnete man die Kristallinität nach Hruby. Darüber hinaus ermittelte man die kinetischen Daten der Rekristallisation.

# 1.3 Phasendiagramm Fe-Ge-Se

Im ternären Phasendiagramm wurden die Gleichgewichte zwischen den binären und ternären Verbindungen aufgestellt. Darüber hinaus klärte man die Phasenverhältnisse innerhalb der Schnitte  $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$  und  $GeSe_2 - \delta - Fe_{(1-x)}Se$  auf

# Inhaltsverzeichnis

| 1       | Untersuchungsmethoden   | 1  |
|---------|---|----|
| 1.1     | Thermische Analysen   | 1  |
| 1.2     | Röntgenographische Methoden   | 1  |
| 1.3     | Mikroanalytische Methoden   | 2  |
| 1.4     | Mikroskopische Methoden   | 2  |
| 2       | Verwendete Chemikalien  | 3  |
| 3       | Reaktionswege   | 5  |
| 3.1     | Darstellung von Cu <sub>2</sub> Se aus den Elementen Kupfer und Selen               | 5  |
| 3.1.1   | Motivation und Aufgabenstellung   | 5  |
| 3.1.2   | Das System Cu-Se  | 6  |
| 3.1.3   | Vorbereitung der Chemikalien  | 9  |
| 3.1.3.1 | Kupfer  | 9  |
| 3.1.3.2 | Selen   | 9  |
| 3.1.4   | Kugelmühle  | 9  |
| 3.1.5   | Präparation der Proben  | 10 |
| 3.1.6   | Versuchsergebnisse  | 10 |
| 3.1.6.1 | Beschreibung der Reaktionsprodukte nach jedem Mahlgang                              | 10 |
| 3.1.7   | Diskussion  | 15 |
| 3.1.8   | Vergleich der Reaktionwege zur Bildung von Cu <sub>2</sub> Se und Cu <sub>2</sub> S |    |
|         | in der Kugelmühle   | 16 |
| 3.1.9   | Beschreibung der DTA-Kurven der Reaktionsmischungen                                 | 17 |
| 3.1.10  | Beschreibung der Ergebnisse der Heizkameraaufnahme                                  | 20 |
| 3.1.11  | Auswertung und Diskussion der thermischen Effekte (DTA)                             | 21 |
| 4       | Gläser im System Fe-Ge-Se   | 25 |
| 4.1     | Definition des Glaszustandes  | 25 |
| 4.2     | Anwendungen von Chalkogenidgläsern  | 26 |
| 4.3     | Motivation und Aufgabenstellung   | 27 |
| 4.4     | Gläser im Ge-Se-System  | 27 |
| 4.4.1   | Glasbereich im System Ge-Se   | 27 |
| 4.4.2   | Strukturen von Ge-Se-Gläsern  | 28 |
| 4.4.3   | Kristallisation in Ge-Se-Gläsern  | 29 |
| 4.4.4   | Glasübergangstemperaturen in Ge-Se-Gläsern  | 29 |
| 4.4.5   | Kristallisationsenthalpie von GeSe <sub>2</sub>                                     | 31 |
| 4.5     | Präparation der Fe-Ge-Se-Gläser   | 31 |
| 4.6     | Untersuchungen der Glasproben   | 31 |
| 4.7     | Ergebnisse  | 36 |
| 4.7.1   | Glasbereich im System Fe-Ge-Se  | 36 |
| 4.7.2   | Dichten und molare Volumen der Gläser   | 38 |
| 4.7.3   | Kristallisationsstufen  | 41 |
| 4.7.3.1 | Thermische Effekte und kristallisierte Substanzen                                   | 41 |
| 4.7.3.2 | Rekristallisationsverhalten von GeSe <sub>2</sub>                                   | 45 |
| 4.7.4   | Glasbildungstendenzen im System Fe-Ge-Se  | 47 |

| 5Phasendiagramm Fe-Ge-Se635.1Präparation635.1.1Präparation der Randkomponenten635.1.1Darstellung von GeSe2635.1.1.2Darstellung der β-Phase im System Fe-Ge635.1.1.3Darstellung von δ-Fe(1-x)Se645.1.4Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm725.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitt im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt GeSe2 - δ-Fe(1-x)Se846Literaturverzeichnis917Anhang1017.1Tabelle101                                 | 4.7.4.1<br>4.7.4.2<br>4.7.4.3<br>4.7.4.4<br>4.7.5<br>4.7.5.1<br>4.7.5.2<br>4.7.5.3<br>4.7.5.4<br>4.7.5.5<br>4.7.5.6<br>4.7.6<br>4.8 | Die Glasbildungstendenz der Substanz 1<br>Die Glasbildungstendenz der Verbindung $GeSe_2$<br>Die Glasbildungstendenz der Substanz 2<br>Die Glasbildungstendenz der Substanz 3<br>Die Glasübergangstemperaturen und $Dc_p$ -Werte<br>Glasübergangstemperaturen der Messreihe $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$<br>Glasübergangstemperaturen der Messreihe $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$<br>Glasübergangstemperaturen der Messreihe $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$<br>$Dc_p$ -Werte der Messreihe $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$<br>$Dc_p$ -Werte der Messreihe $Fe_4Ge_xSe_{98-x}$<br>$Dc_p$ -Werte der Messreihe $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$<br>$Dc_p$ -Werte der Messreihe $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$<br>$Dc_p$ -Werte der Messreihe $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$<br>Kinetische Untersuchungen an Fe-Ge-Se-Gläsern<br>Diskussion | 48<br>49<br>50<br>51<br>52<br>53<br>53<br>53<br>54<br>56<br>56<br>57<br>57<br>57 |
|--|---|---|--|
| 5Phasendiagramm Fe-Ge-Se635.1Präparation635.1.1Präparation der Randkomponenten635.1.1.1Darstellung von GeSe2635.1.1.2Darstellung von GeSe2635.1.1.3Darstellung von $\partial$ -Fe(1-x)Se645.1.2Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\partial$ -Fe(1-x)Se - GeSe2665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm725.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitt for $0_{0.385} - \delta$ -Fe(1-x)Se866Literaturverzeichnis917Anhang1017.1Tabelle101   | _   |   | ()   |
| 5.1Präparation635.1.1Präparation der Randkomponenten635.1.1.1Darstellung von GeSe2635.1.1.2Darstellung der $\beta$ -Phase im System Fe-Ge635.1.1.3Darstellung von $\delta$ -Fe(1,x)Se645.1.2Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe(1,x)Se - GeSe2 $\delta$ -Fe(1,x)Se - Fe0,613 Ge0,385665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Se-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm745.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitt Fe0,613Ge0,385 – $\delta$ -Fe(1,x)Se845.3.3.1Der Schnitt GeS2 – $\delta$ -Fe(1,x)Se845.3.3.2Der Schnitt GeS2 – $\delta$ -Fe(1,x)Se866Literaturverzeichnis917.4Anhang1017.1Tabelle101 | 5   | Phasendiagramm Fe-Ge-Se   | 63   |
| 5.1.1Präparation der Randkomponenten635.1.1.1Darstellung von GeSe2635.1.1.2Darstellung der $\beta$ -Phase im System Fe-Ge635.1.1.3Darstellung von $\delta$ -Fe(1-x)Se645.1.4Darstellung der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe(1-x)Se - GeSe2665.1.3.2Darstellung von Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe(1-x)Se - Fe(0.615)Ge(0.385)665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm695.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle1017.1Tabelle101   | 5.1   | Präparation   | 63   |
| 5.1.1.1Darstellung von GeSe2635.1.1.2Darstellung der $\beta$ -Phase im System Fe-Ge635.1.1.3Darstellung von $\delta$ -Fe(1-x)Se645.1.2Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe(1-x)Se - GeSe2665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitt GeSe2 - $\delta$ -Fe(1-x)Se846Literaturverzeichnis917.1Tabelle101   | 5.1.1   | Präparation der Randkomponenten   | 63   |
| 5.1.1.2Darstellung der β-Phase im System Fe-Ge635.1.1.3Darstellung von δ-Fe $_{(1,x)}$ Se645.1.2Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnittes645.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes δ-Fe $_{(1-x)}$ Se - GeSe $_2$ 665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Ge-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3Schnitt im ternären System Fe-Ge-Se845.3.3Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - δ-Fe <sub>(1-x)</sub> Se846Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.1.1.1   | Darstellung von GeSe <sub>2</sub>   | 63   |
| 5.1.1.3Darstellung von $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se645.1.2Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - GeSe <sub>2</sub> 66 $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> 665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.1.1.2   | Darstellung der β-Phase im System Fe-Ge   | 63   |
| 5.1.2Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens645.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - GeSe <sub>2</sub> 665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> 665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se866Literaturverzeichnis917.1Tabelle101   | 5.1.1.3   | Darstellung von δ-Fe <sub>(1-x)</sub> Se  | 64   |
| 5.1.3Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte665.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - GeSe <sub>2</sub> 665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> 665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> – $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.2Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se866Literaturverzeichnis917.1Tabelle101                               | 5.1.2   | Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens  | 64   |
| 5.1.3.1Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - GeSe <sub>2</sub> 665.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes<br>$\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> 665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Ge-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> – $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.2Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se866Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.1.3   | Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte  | 66   |
| 5.1.3.2Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes<br>$\delta$ -Fe $(_{1-x})$ Se - Fe $_{0,615}$ Ge $_{0,385}$ 665.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Ge-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe $_{(1-x)}$ Se846Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.1.3.1   | Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - GeSe <sub>2</sub>  | 66   |
| $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$   | 5.1.3.2   | Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes   |  |
| 5.1.4Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im<br>Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> – $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.2Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se866Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  |   | $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se - Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub>  | 66   |
| Fe-Ge-Se Phasendiagramm665.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> – $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.2.2Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se866Literaturverzeichnis917Anhang1017.1Tabelle101   | 5.1.4   | Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im  |  |
| 5.2Die binären Randsysteme685.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.2Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101   |   | Fe-Ge-Se Phasendiagramm   | 66   |
| 5.2.1Das Fe-Ge-Phasendiagramm695.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> – $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se845.3.2Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101   | 5.2   | Die binären Randsysteme   | 68   |
| 5.2.2Das Ge-Se-Phasendiagramm725.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 845.3.2Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.2.1   | Das Fe-Ge-Phasendiagramm  | 69   |
| 5.2.3Das Fe-Se-Phasendiagramm745.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 845.3.2.2Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 865.3.3Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101   | 5.2.2   | Das Ge-Se-Phasendiagramm  | 72   |
| 5.2.4Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se785.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 845.3.3.2Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.2.3   | Das Fe-Se-Phasendiagramm  | 74   |
| 5.3Ergebnisse und Diskussion795.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 845.3.2.2Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 865.4Ausblick866Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.2.4   | Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se   | 78   |
| 5.3.1Klärkreuzverfahren795.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 845.3.3.2Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917.1Tabelle101  | 5.3   | Ergebnisse und Diskussion   | 79   |
| 5.3.2Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se805.3.3Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se835.3.3.1Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ 845.3.3.2Der Schnitt $GeSe_2 - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ 865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917Anhang1017.1Tabelle101   | 5.3.1   | Klärkreuzverfahren  | 79   |
| 5.3.3 Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se 83   5.3.3.1 Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 84   5.3.3.2 Der Schnitt $GeSe_2 - \delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$ 86   5.4 Ausblick 88   6 Literaturverzeichnis 91   7 Anhang 101   7.1 Tabelle 101   | 5.3.2   | Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se   | 80   |
| 5.3.3.1 Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ 84   5.3.3.2 Der Schnitt $GeSe_2 - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ 86   5.4 Ausblick 88   6 Literaturverzeichnis 91   7 Anhang 101   7.1 Tabelle 101   | 5.3.3   | Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se  | 83   |
| 5.3.3.2Der Schnitt GeSe2 - $\delta$ -Fe(1-x)Se865.4Ausblick886Literaturverzeichnis917Anhang1017.1Tabelle101  | 5.3.3.1   | Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$  | 84   |
| 5.4Ausblick886Literaturverzeichnis917Anhang1017.1Tabelle101  | 5.3.3.2   | Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se  | 86   |
| 6 Literaturverzeichnis 91   7 Anhang 101   7.1 Tabelle 101   | 5.4   | Ausblick  | 88   |
| 7 Anhang 101   7.1 Tabelle 101   | 6   | Literaturverzeichnis  | 91   |
| 7.1 Tabelle 101  | 7   | Anhang  | 101  |
|  | 7.1   | Tabelle   | 101  |

# Abbildungsverzeichnis

| Abb. 3-1:  | Das System Cu-Se [92Cha]  | 6  |
|------------|---|----|
| Abb. 3-2:  | Diffraktogramme der Reaktionsprodukte der Cu + Se-Mischungen  |    |
|            | in Abhängigkeit der Mahldauer.  |    |
|            | a) mit Cu der Korngröße 36 - 100 mm;  |    |
|            | b) mit Cu der Korngröße 32 - 36 mm  | 13 |
| Abb. 3-3:  | Schematische Darstellung einer temperaturabhängigen   |    |
|            | Guinierpulveraufnahme der Reaktionsmischung Cu + Se zur Synthese                                    |    |
|            | von $Cu_2Se$ , die 1 min gemahlen wurde.  | 20 |
| Abb. 3-4:  | DTA-Kurve der Reaktionsmischung Cu + Se zur Synthese  |    |
|            | von Cu <sub>2</sub> Se, die 1 min gemahlen wurde.   | 21 |
| Abb. 4-1:  | Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit   |    |
|            | des Volumens [77Sch]  | 25 |
| Abb. 4-2:  | DSC-Kurven a) und Diffraktogramme b) der Proben $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$                                 | 33 |
| Abb. 4-3:  | DSC-Kurve a) und Diffraktogramme b) der Proben $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$                                  | 34 |
| Abb. 4-4:  | DSC-Kurve a) und Diffraktogramme b) der Proben $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$                                  | 35 |
| Abb. 4-5:  | Glasbereich im System Fe-Ge-Se [97Iva] mit den Proben dieser Arbeit                                 | 36 |
| Abb. 4-6:  | Dichten der Glasproben  | 39 |
| Abb. 4-7:  | molare Volumen der Glasproben   | 40 |
| Abb. 4-8:  | Rekristallisationstemperaturen von GeSe <sub>2</sub>  | 45 |
| Abb. 4-9:  | Peakflächen der Rekristallisation von GeSe <sub>2</sub>   | 46 |
| Abb. 4-10: | Glasbildungstendenzen der Substanz 1 der Messreihen   |    |
|            | $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ , $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$ und $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$                                   | 48 |
| Abb. 4-11: | Glasbildungstendenzen der Verbindung GeSe <sub>2</sub> der Messreihen                               |    |
|            | $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ , $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$ und $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$                                   | 49 |
| Abb. 4-12: | Glasbildungstendenzen der Substanz 2 der Messreihen   |    |
|            | $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ und $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$   | 50 |
| Abb. 4-13: | Glasbildungstendenz der Substanz 3 der Messreihe Fe <sub>6</sub> Ge <sub>x</sub> Se <sub>94-x</sub> | 51 |
| Abb. 4-14: | Glasübergangstemperaturen der Messreihen Fe <sub>2</sub> Ge <sub>x</sub> Se <sub>98-x</sub> ,       |    |
|            | $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$ und $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$   | 53 |
| Abb. 5-1:  | Das System Fe-Ge [92Kat]  | 69 |
| Abb. 5-2:  | Das System Ge-Se [92Gok]  | 72 |
| Abb. 5-3:  | Das System Fe-Se [910ka]  | 74 |
| Abb. 5-4:  | Klärkreuzverfahren  | 79 |
| Abb. 5-5:  | Proben zur Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse  |    |
|            | und ihre Bestandteile   | 81 |
| Abb. 5-6:  | Schnitte im System Fe-Ge-Se   | 83 |
| Abb. 5-7:  | Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$ - $\delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$                                      | 84 |
| Abb. 5-8:  | Mikrosondenaufnahme der Probe aus 55 at% δ-Fe <sub>(1-x)</sub> Se                                   |    |
|            | und 45 at% $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$   | 86 |
| Abb. 5-9:  | Der Schnitt GeSe <sub>2</sub> - $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se                                    | 87 |
|            |   |    |

# Tabellenverzeichnis

| Tab. 3-1: | Invariante Punkte im System Cu-Se [92Cha]                             | 7   |
|-----------|---|-----|
| Tab. 3-2: | Kristallographische Daten von Cu <sub>2</sub> Se [87Mil]              | 7   |
| Tab. 3-3: | Cu <sub>2-x</sub> Se-Verbindungen                                     | 8   |
| Tab. 3-4: | $\Delta G$ von Cu2-xSe [76Kon]  | 8   |
| Tab. 3-5: | Reaktionsprodukte der Reaktionsmischungen aus Kupfer-                 |     |
|           | und Selenpulver in Abhängigkeit von der Mahldauer                     | 14  |
| Tab. 3-6: | Thermische Effekte der Reaktionsmischung aus Kupfer                   |     |
|           | der Korngröße 36-100 mm und kristallinem Selen                        | 18  |
| Tab. 3-7: | Thermische Effekte der Reaktionsmischung aus Kupfer                   |     |
|           | der Korngröße 32-36 mm und kristallinem Selen                         | 19  |
| Tab. 4-1: | T <sub>g</sub> von Ge-Se-Gläsern [98Sau]                              | 30  |
| Tab. 4-2: | DTA-Daten und Aktivierungsenergien der Ge-Se-Gläser [95Fou]           | 30  |
| Tab. 4-3: | Zusammensetzung der kristallinen Proben                               | 37  |
| Tab. 4-4: | Rekristallisationstemperaturen und die kristallisierten Substanzen    |     |
|           | von Gläsern im System Fe-Ge-Se  | 42  |
| Tab. 4-5: | $T_g$ und $\Delta c_p$ der Fe-Ge-Se-Gläser                            | 55  |
| Tab. 4-6: | kinetische Daten der Rekristallisation in Fe-Ge-Se-Gläsern            | 58  |
| Tab. 5-1: | Zusammensetzungen der Proben zur Bestimmung der Gleichgewichtslinien  | 67  |
| Tab. 5-2: | Fe-Ge Kristallstrukturdaten [92Kat]                                   | 71  |
| Tab. 5-3: | Invariante Punkte im System Ge-Se [92Gok]                             | 73  |
| Tab. 5-4: | Ge-Se Kristallstrukturdaten [92Gok]                                   | 74  |
| Tab. 5-5: | Invariante Punkte im System Fe-Se [910ka]                             | 77  |
| Tab. 5-6: | Fe-Se Kristallstrukturdaten [910ka]                                   | 78  |
| Tab. 5-7: | Bestandteile der Klärkreuzproben                                      | 80  |
| Tab. 5-8: | Bestandteile der Proben zur Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse | 82  |
| Tab. 7-1: | Daten der Gläser im System Fe-Ge-Se                                   | 101 |

# 1 Untersuchungsmethoden

Die Proben wurden mit Hilfe von thermoanalytischen, röntgenographischen, mikroanalytischen und mikroskopischen Methoden charakterisiert.

## 1.1 Thermische Analysen

Die thermischen Analysen erfolgten zum Teil in Eigenbau-DTA-Apparaturen, die von Gather [76Gat] entwickelt wurden. Die Temperaturerfassung erfolgte mit einem Ni/CrNi-Thermoelement, deren Messsignale von Servokass 600 Vierkanalschreibern der Firma Laumann registriert wurden. Ein programmierbarer PID-Regler Newtronic Micro 96 TP5 der Firma Novocontrol regelte die Temperatur. Die DTA-Geräte wurden halbjährlich mit den Elementen Gallium, Indium, Blei, Antimon und Silber kalibriert. Das verwendete Gallium hatte eine Reinheit von 99,99 %. Alle anderen Elemente wiesen eine Reinheit von mindestens 99,999 % auf. Als Referenz verwendete man Silicium. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten betrugen 10 °C/min. Die Proben wurden in ca. 3,5 cm lange evakuierte Quarzglasampullen mit einem Außendurchmesser von 4,0 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm eingeschmolzen. Die Probenmassen betrugen 0,12 bis 0,18 g.

Die Gläser wurden überwiegend mit der DSC 404C Pegasus der Firma Netzsch untersucht. Das Gerät ist mit einem Hochtemperaturofen und einem Pt10%/Pt-Rh-Thermoelement ausgestattet. Als Referenz wurde ein leerer Probentiegel verwendet. Die Proben wurden in ca. 1,5 cm langen evakuierten Quarzglastiegeln eingeschmolzen und gemessen. Die Tiegel hatten einen Außendurchmesser von 6,3 mm und eine Wandstärke von 0,4 mm. Die Probenmassen lagen zwischen 50 und 75 mg. Bei der Auswertung der Messergebnisse wurden im allgemeinen die Onsettemperaturen bestimmt. Bei überlappenden Peaks verwendete man das Peakseparationsprogramm von Netzsch, mit dem die Onsettemperaturen der überlappenden Peaks genauer bestimmt werden konnten.

## 1.2 Röntgenographische Methoden

Für die röntgenographischen Untersuchungen der Proben standen mehrere Röntgengeräte und -methoden zu Verfügung. Diffraktogramme wurden mit dem Transmissions-Pulver-Diffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie aufgenommen. Das Diffraktometer ist mit einem gebogenen Germanium-Einkristall-Monochromator und einem linearen ortsempfindlichen Detektor ausgestattet. Hochtemperaturaufnahmen erstellte man mit einer Simon Kamera FR 553 von Enraf Nonius. Die Heizrate betrug 3 - 5 °C/h mit einem Filmvorschub von 1 mm/h. Die Untersuchungen der Proben mit der Heizkamera erfolgte in abgeschmolzenen Quarzglaskapillaren. Für die beschriebenen Röntgenmethoden wurde Cu-K<sub> $\alpha$ 1</sub>-Strahlung der Wellenlänge 154,051 pm verwendet.

Die Proben zur Aufklärung des Systems Fe-Ge-Se wurden mit  $Cr-K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen, da die  $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung nicht für die Messung von Fe geeignet ist [94Kri]. Bei Proben mit hohem Eisengehalt war das Röntgenmuster unter der Verwendung von  $Cu-K_{\alpha 1}$ -Strahlung besonders schwach und schwer auszuwerten. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur am Guinier System 600 der Firma Huber.

Die Auswertung der Röntgenfilme und Diffraktogramme erfolgte durch den Vergleich der Röntgenmuster mit denen der Literatur. Neben den Daten der Originalliteratur wurden hauptsächlich die Angaben der Datenbank PDF2 des JCPDS-International Centre for Diffraction Data [96Pdf] verwendet. Zur Auswertung und Simulation von Diffraktogrammen wurde das Programm Visual X<sup>Pow</sup> von Stoe & Cie verwendet [96Stoe].

### 1.3 Mikroanalytische Methoden

Die Mikroanalyse erfolgte an einer Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde des Typs SX 50 der Firma Cameca. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, das eine wellenlängendispersive Analyse mit drei Spektrometern ermöglicht. Die Probe wurde in ein Kunstharz eingebettet und nach dem Aushärten angeschliffen und poliert.

### 1.4 Mikroskopische Methoden

Zur Überprüfung der Homogenität der Proben verwendete man ein Mikroskop der Firma Olympus/Tokyo.

# 2 Verwendete Chemikalien

Kupferpulver: 99,8 %, Heraeus D-76204 Karlsruhe

Eisenstücke: 3N8, Strem chemical Inc Newburyport Ma 01950 U.S.A.

Selengranulat: 2-4 mm, 99,999 %, Heraeus D-76204 Karlsruhe

Germaniumstücke: 99,9999 %, ABCR D- 76189 Karlsruhe

Tetrachlorkohlenstoff: Rotipuran >99 % p.a., Carl Roth Gmbh + Co, D-76185 Karlsruhe

4

# **3** Reaktionswege

## 3.1 Darstellung von Cu<sub>2</sub>Se aus den Elementen Kupfer und Selen

#### 3.1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Die Synthese von Kupferchalkogeniden wurden durch mechanisches Legieren von [95Oht] bereits 1995 durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war die Darstellung von binären Kupferchalkogeniden in der Planetenkugelmühle aus den Pulvern der Elemente. Cu<sub>1,75</sub>Se wurde nach 60 minütigem Mahlen in der Kugelmühle erhalten.

Ziel dieser Versuche war es, die Zwischenprodukte während des Reaktionsverlaufes einer Mischung zum Endprodukt zu verfolgen. Die Mischung bestand aus den Elementen Kupfer und Selen mit der Zusammensetzung von  $Cu_2Se$ . Durch röntgen- und thermoanalytische Untersuchungen von Proben, die dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitintervallen entnommen wurden, bestimmte man die Zwischenprodukte auf dem Weg zur Bildung von  $Cu_2Se$ . Die Reaktion wurde einerseits mechanisch, durch das Mörsern in der Kugelmühle, und andererseits thermisch, durch das Aufheizen in der DTA, ausgelöst.

#### 3.1.2 Das System Cu-Se



Abb. 3-1: Das System Cu-Se [92Cha]

Das vollständige Cu-Se-Phasendiagramm ist in Abb. 3-1 zu sehen. Es weist vier Verbindungen auf:  $Cu_{2-x}Se$ ,  $Cu_3Se_2$ , CuSe und  $CuSe_2$ .

Die Löslichkeit von Se in festem Cu beträgt 0,009 mol% bei 900°C [92Cha].

Die kupfereichste Phase ist  $Cu_{2-x}$ Se. In diesem Phasenbereich bestehen zwei  $Cu_2$ Se-Modifikationen. Das monoklinische  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>Se [87Mil, 91Gla] ist bis 123 ± 15°C stabil [92Cha]. Die kubisch flächenzentrierte (fcc) Hochtemperaturmodifikation von  $Cu_2$ Se ( $\beta$ -Cu<sub>2</sub>Se) ist zwischen 123 ± 15°C und 1130°C stabil [92Cha]. Cu<sub>2</sub>Se hat metallisches Aussehen und Glanz [84Kop].

| Reaktion  | Zusa  | mmense<br>mol.%Se | tzung<br>e | Temperatur<br>°C | Reaktionstyp            |
|---|-------|-------------------|------------|------------------|-------------------------|
| $L_2 \leftrightarrow \beta\text{-}Cu_2Se$   |       | 33,3              |            | 1130             | kongruent               |
| $L_2 \leftrightarrow L_1 + \beta \text{-}Cu_{2\text{-}x}Se$                             |       |                   | ~33.3      | 1100             | monotektisch            |
| $L_1 \leftrightarrow (Cu) + \beta \text{-}Cu_{2\text{-}x}Se$                            | ~1.8  |                   | ~33.3      | 1063             | eutektisch              |
| $\beta\text{-}Cu_{2\text{-}x}Se + (Cu) \leftrightarrow \alpha\text{-}Cu_{2\text{-}x}Se$ | ~33.3 | ~0                | ~33.3      | 123              | peritektoid             |
| $L_2 \leftrightarrow \beta \text{-}Cu_{2\text{-}x}Se + L_3$                             | ~52.5 | ~36.5             |            | 523              | monotektisch            |
| $\beta\text{-}Cu_{2\text{-}x}Se + L_3 \leftrightarrow \gamma\text{-}CuSe$               | ~36.5 |                   | 50         | 377              | peritektisch            |
| $\gamma$ -CuSe + CuSe <sub>2</sub> + L <sub>3</sub>                                     | 50    |                   | 66.7       | 332              | peritektisch            |
| $CuSe_2$ + (Se) + L <sub>3</sub>  | 66.7  | ~100              |            | 221              | eutektisch/peritektisch |
| $\gamma\text{-}CuSe \leftrightarrow \beta\text{-}CuSe$                                  |       | 50                |            | ~120             | polymorphisch           |
| $\beta\text{-}Cu_{2\text{-}x}Se + \beta\text{-}CuSe \leftrightarrow Cu_3Se_2$           | ~36,5 | 50                | 40         | 112              | peritektoid             |
| $\beta\text{-}CuSe \leftrightarrow \alpha\text{-}CuSe$                                  |       | 50                |            | ~51              | polymorphisch           |

Tab. 3-1: Invariante Punkte im System Cu-Se [92Cha]

Darüber hinaus fand man noch eine Reihe weiterer Strukturen von  $Cu_2Se$ , die in Tab. 3-2 [87Mil] aufgeführt werden. Diese Strukturen treten aber nicht im Phasendiagramm auf.

|                                    | Kristallsystem | Gitterparameter (nm, °)           |
|------------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Cu <sub>2</sub> Se                 | kubisch        | a=2*(0.57-0.58)                   |
| Cu <sub>2</sub> Se                 | tetragonal     | a=2a´=2*0.5745 c=2c`=2*0.5860     |
| Cu <sub>2</sub> Se                 | pseudokubisch  | a=3a´=1.746                       |
| Cu <sub>2</sub> Se                 | orthorhombisch | a=1.1704 b=0.8327 c=0.4198        |
| Cu <sub>1.97</sub> Se              | orthorhombisch | a=0.4118 b=0.7032 c=2.0381        |
| Cu <sub>2</sub> Se                 | orthorhombisch | a=0.4118 b=1.406 c=2.038          |
| Cu <sub>2</sub> Se                 | tetragonal     | a=0.6808 c=0.6103                 |
| Cu <sub>2</sub> Se                 | kubisch        | a=0.576                           |
| Cu₂Se                              | monoklin       | a=1.4083 b=2.0481 c=0.4145        |
|                                    |                | β=90.4°                           |
| Cu <sub>2-x</sub> Se<br>(0≤x≤0.04) | monoklin       | a=1.230 b=4.074 c=1.230<br>β=120° |

Tab. 3-2:Kristallographische Daten von Cu2Se [87Mil]

8

Neben stöchiometrischem  $Cu_2Se$  existieren innerhalb des Homogenitätsbereiches von  $Cu_{2-x}Se$  eine Anzahl von Verbindungen mit einem Unterschuss an Se. Diese sind in Tab. 3-3 zusammengestellt.

|                                 | Umwand-<br>lungstempe-<br>ratur °C | Raum-<br>gruppe | Kristallsys-<br>tem | Gitterparame-<br>ter/ nm  |         |
|---------------------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------|---------|
| $\alpha$ -Cu <sub>1,96</sub> Se | > 103                              | _               | kubisch             | a=0,5833<br>(200°C)       | [58Gme] |
| β-Cu <sub>1,96</sub> Se         | <103                               | _               | tetragonal          | a=1,172<br>c=1,172 (20°C) | [58Gme] |
| α-Cu <sub>1,8</sub> Se          | —                                  | —               | f.c.c.              | a=0,5729 (20°C)           | [58Gme] |
| α-Cu <sub>1,8</sub> Se          | —                                  | Pd3/m           | f.c.c.              | a=0,584                   | [91Hir] |
| Cu <sub>1,8</sub> Se            |                                    | F43m            | kubisch             | a=0,5765 (25°C)           | [75Mac] |

Tab. 3-3:Cu<sub>2-x</sub>Se-Verbindungen

[76Kon] hat die freie Bildungsenthalpie für Cu<sub>2-x</sub>Se bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

**Tab. 3-4:**  $\Delta G$  von  $Cu_{2-x}Se$  [76Kon]

| Temperatur/ °C | 300    | 350    | 400    |
|----------------|--------|--------|--------|
| ∆G/ (cal/mol)  | -18945 | -20103 | -21215 |

Der Fehler von  $\Delta G$  beträgt  $\pm$  92 cal/mol.

Die tetragonale Verbindung  $Cu_3Se_2$  ist bis 112°C beständig [92Cha]. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sie sich in  $Cu_{2-x}Se$  und CuSe.

Es gibt drei Modifikationen der Verbindung mit der Zusammensetzung CuSe:

 $\alpha$ -CuSe ist hexagonal und hat die Gitterkonstanten: a = 0,3934 nm und c = 1,7217 nm [75Mac].

Bei 51°C findet eine Umwandlung zu  $\beta$ -CuSe statt [92Cha, 75Mac]. Diese Modifikation ist orthorhombisch mit den Zellkonstanten: a = 0,3948 nm, b = 0,6958 nm und c = 1,7239 nm (51°C) [75Mac].

Von 120 °C bis 377 °C existiert die dritte Modifikation  $\gamma$ -CuSe [92Cha], die hexagonal ist und die Zellkonstanten a = 0,3984 nm und c = 1,7288 nm besitzt.

Bei höheren Temperaturen disproportioniert CuSe in Cu<sub>2-x</sub>Se und flüssiges Selen [96Sto].

Die orthorhombische Verbindung CuSe<sub>2</sub> hat die Zellkonstanten a = 0,5004 nm, b = 0,6182 nm und c = 0,3739 nm [75Mac] und zersetzt sich peritektisch bei 332 °C zu  $\gamma$ -CuSe und Schmelze.

#### 3.1.3 Vorbereitung der Chemikalien

#### 3.1.3.1 Kupfer

Das Kupferpulver wurde mit einem Analysensiebschüttler (AS 200 basic, Retsch) in die einzelnen Siebfraktionen getrennt. Die Fraktion mit der Korngrößenverteilung 32 - 36  $\mu$ m wurde in ein Quarzglasrohr gegeben, durch das man eine Gasmischung aus 90 % N<sub>2</sub> und 10 % H<sub>2</sub> über das Pulver leitete. Bei 600 °C und der Dauer von 2 h erfolgte die Reduktion des Kupfers. Auf die gleiche Weise reduzierte man das Kupferpulver mit der Kornverteilung 100 - 36  $\mu$ m. Die Temperatur betrug 550 °C und die Reduktion dauerte 4 h.

#### 3.1.3.2 Selen

Das glasige Selengranulat wurde im Mörser zerkleinert und in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Kristallisation erfolgte bei 200 °C nach 2 h. Das kristallisierte Selenpulver wurde anschließend in einem Analysensiebschüttler in die einzelnen Fraktionen getrennt. Die verwendete Fraktion hatte die Korngrößenverteilung von 112 - 315  $\mu$ m.

### 3.1.4 Kugelmühle

Die verwendete Kugelmühle war die Pulverisette 7 der Firma Fritsch. Der Kugelmühlenbehälter bestand aus Wolframcarbid und hatte ein Volumen von 12 ml. Die vier verwendeten Kugeln bestanden ebenfalls aus Wolframcarbid und hatten einen Durchmesser von 12 mm. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 400 U min<sup>-1</sup>.

#### 3.1.5 Präparation der Proben

4,0099 g Kupfer der Korngröße 36 - 100 μm und 2,4912 g Selen der Korngröße 112 - 315 μm wurden in einem Mörser miteineinander vermischt. Da die so erstellte Mischung sich sehr leicht entmischte, wurde der gesamte Inhalt des Mörsers in den Kugelmühlenbehälter überführt. Auf diese Weise wurden Ungenauigkeiten in der Zusammensetzung vermieden. Das Gefäß wurde mit Argon gespült und der Inhalt eine Minute in der Planetenkugelmühle gemahlen. Danach wurden der Mischung ca. 0,3 g entnommen. Nach einer weiteren Minute in der Kugelmühle wurde der Mischung abermals ca. 0,3 g entnommen. Auf diese Weise erstellte man 15 Proben, die jeweils 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 und 180 min in der Planetenkugelmühle gemahlen wurden. Die ungemahlene, aber gemörserte Grundmischung wurde gesondert hergestellt. Von allen Proben wurde ein Röntgendiffraktogramm und ein DTA-Diagramm erstellt.

Zur Überprüfung des Einflusses der Korngröße von Kupfer auf den Reaktionsverlauf wurden 2,8992 g Kupfer der Korngröße 32 - 36  $\mu$ m und 1,8018 g Selen der Korngröße 112 - 315  $\mu$ m im Mörser vermischt. Die so erstellte Mischung wurde in der gleichen Weise in der Kugelmühle gemahlen, wie es beim ersten Versuch zum Cu<sub>2</sub>Se bereits beschrieben wurde. Nach 120 min wurde der Versuch abgebrochen, da sich das Gemisch bereits vollständig umgesetzt hatte.

#### 3.1.6 Versuchsergebnisse

#### 3.1.6.1 Beschreibung der Reaktionsprodukte nach jedem Mahlgang

Die im Mörser gemahlenen und vermischten Elemente Kupfer der Korngröße 36 - 100  $\mu$ m und Selen der Korngröße 112 - 315  $\mu$ m wurden durch diesen Homogenisierungsprozess nicht zur Reaktion gebracht. Dies geht aus den Röntgenuntersuchungen des so behandelten Ausgangsgemisches hervor. Die Mischung zeigte auch nach dem einminütigen Mahlen in der Kugelmühle keine Veränderung. Erst nach zwei Minuten Mahlen reagierte das Gemisch. Neben den eingesetzten Kupfer und Selen waren geringe Mengen CuSe nachweisbar. Nach weiteren drei Minuten erhöhte sich die Konzentration von CuSe. Daneben hatten sich geringe Mengen von Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> gebildet. Die Konzentration von CuSe stieg nach weiteren 5 minütigem Mahlen weiter an. Dagegen blieb die Konzentration von  $Cu_3Se_2$  unverändert. Nach einer Mahldauer von insgesamt 20 Minuten nahmen die Konzentrationen von beiden gebildeten Verbindungen weiter zu. Entsprechend dieser Zunahme sank der Anteil von Kupfer und Selen.

Wie aus den bisherigen Versuchsergebnissen hervorgeht, reagierte Kupfer mit Selen in einem ersten Schritt zum CuSe. Anschließend setzte sich das gebildete CuSe mit dem verbleibenden Kupfer zum  $Cu_3Se_2$  um.

Während der nächsten Mahlintervalle von jeweils 10 Minuten stieg die Konzentration von  $Cu_3Se_2$  weiter an. Die Konzentration von CuSe blieb dagegen nahezu unverändert. Mit der fortlaufenden Reaktion nahmen die Konzentrationen von Kupfer und Selen weiter ab. Nach einer Mahldauer von insgesamt 60 min war kein elementares Selen mehr nachweisbar. CuSe setzte sich mit dem noch vorhandenen Kupfer zu  $Cu_3Se_2$  um. Da sich kein neues CuSe mehr bilden konnte, nahmen die Konzentrationen von CuSe und Kupfer ab und die von  $Cu_3Se_2$  zu. Nach weiteren 20 Minuten Mahlen in der Kugelmühle war weder CuSe noch  $Cu_3Se_2$  nachweisbar. Diese Verbindungen setzten sich mit dem verbliebenen Kupfer vollständig zum kubischen  $Cu_2Se$  und  $Cu_{2-x}Se$  um. Auf Grund des Kupferunterschusses in der Verbindung  $Cu_{2-x}Se$  gegenüber der Einwaage von  $Cu_2Se$  verblieb eine entsprechende Menge an Kupfer unreagiert.

Nachdem das Reaktionsgemisch insgesamt 100 Minuten gemahlen wurde, erhielt man neben Kupfer und kubischen  $Cu_{2-x}$ Se drei verschiedene  $Cu_2$ Se-Verbindungen, eine kubische, eine orthorhombische und eine tetragonale Form.

Nach weiteren 20 Minuten in der Kugelmühle erhielt man lediglich diese drei Formen von  $Cu_2Se$ . Kupfer und  $Cu_{2-x}Se$  waren röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Tetragonales  $Cu_2Se$  war neben den beiden anderen Formen das Hauptprodukt. Weiteres Mahlen änderte nichts mehr an der Zusammensetzung der Mischung.

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus Kupfer der Korngrösse  $32 - 36 \,\mu\text{m}$  und Selen der Korngrösse  $112 - 315 \,\mu\text{m}$ , reagierte nach zwei Minuten Mahlen in der Planetenkugelmühle. Es entstanden geringe Mengen von CuSe. Bis zu einer Mahldauer von zehn Minuten erhöhte sich die Konzentration von CuSe geringfügig. Nach 5 Minuten Mahlen in der Kugelmühle bildeten sich bereits ganz geringe Mengen von Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>.

Nachdem das Reaktionsgemisch weitere zehn Minuten gemahlen wurde, stieg die Konzentration von CuSe und  $Cu_3Se_2$  stark an. Selen war nicht mehr nachweisbar. Selen hatte sich vollständig mit Kupfer zu CuSe umgesetzt. Das gebildete CuSe reagierte in einer Folgereaktion weiter zu

#### 12 **3** REAKTIONSWEGE

 $Cu_3Se_2$ . Diese Reaktion erfolgte auf Grund der großen Oberfläche des feinen Kupferpulvers recht schnell. Nach einer Mahldauer von insgesamt 30 Minuten existierten in der Mischung nur noch  $Cu_3Se_2$  und Kupfer.

Nach weiteren zehn Minuten Mahlen in der Kugelmühle fiel die Konzentration von Kupfer und  $Cu_3Se_2$  stark ab. Es bildete sich kubisches  $Cu_2Se$  und  $Cu_{2-x}Se$ .

 $Cu_3Se_2$  war nach einer Mahldauer von 50 Minuten nicht mehr nachweisbar. Das Reaktiongemisch bestand aus Kupfer,  $Cu_2Se$  und  $Cu_{2-x}Se$ 

Nachdem das Reaktionsgemisch weitere zehn Minuten gemahlen wurde, entstand, neben den vorhandenen kubischen  $Cu_2Se$  und  $Cu_{2-x}Se$ , tetragonales  $Cu_2Se$  in geringer Konzentration.

Nach 80 Minuten in der Kugelmühle entstand neben den beiden  $Cu_2Se$  -Modifikationen (kubisches und tetragonales  $Cu_2Se$ ) orthorhombisches  $Cu_2Se$ . Die Mischung änderte sich auch durch weiteres 20minütiges Mahlen nicht in ihrer Zusammensetzung.

Nachdem die Mischung insgesamt 120 Minuten gemahlen wurde, bestand diese nur noch aus tetragonales und kubischen  $Cu_2Se$ .

In Abb. 3-2 werden die Diffraktogramme der Reaktionsprodukte gezeigt, die nach jedem Mahlvorgang entstanden waren. Durch die Gegenüberstellung beider Reaktionsmischungen treten die Unterschiede im Reaktionsverlauf deutlich hervor. Die Röntgenmuster sind in beiden Mischungen die Gleichen, nur die Mahldauer, nach der die Produkte entstehen, sind unterschiedlich.



**Abb. 3-2:** Diffraktogramme der Reaktionsprodukte der Cu + Se-Mischungen in Abhängigkeit der Mahldauer.

a) mit Cu der Korngröße 36 -  $100\ \mu m;$ 

b) mit Cu der Korngröße 32 -  $36\,\mu m$ 

In der unten stehenden Tabelle werden die Mischungszusammensetzungen nach der jeweils angegebenen Mahldauer aufgelistet. Die Ausgangssubstanz 1 setzt sich aus Kupfer der Korngröße  $36 - 100 \,\mu\text{m}$  und Selen der Korngröße  $112 - 315 \,\mu\text{m}$ , die Ausgangssubstanz 2 aus Kupfer der Korngröße  $32 - 36 \,\mu\text{m}$  und Selen der Korngröße  $112 - 315 \,\mu\text{m}$  zusammen.

| Mahldauer/<br>(min) | gefundene Substanzen  |  |  |  |  |
|---------------------|---|--|--|--|--|
|                     | Ausgangssubstanz 1  | Ausgangssubstanz 2   |  |  |  |
| 0                   | Cu, Se  | Cu, Se   |  |  |  |
| 1                   | Cu, Se  | Cu, Se   |  |  |  |
| 2                   | Cu, Se, CuSe  | Cu, Se, CuSe   |  |  |  |
| 5                   | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>                            |  |  |  |
| 10                  | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>                            |  |  |  |
| 20                  | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>                                |  |  |  |
| 30                  | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>                                      |  |  |  |
| 40                  | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, $Cu_3Se_2$ , $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_{2-x}Se$                        |  |  |  |
| 50                  | Cu, Se, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, Cu <sub>2-x</sub> Se, Cu <sub>2</sub> Se(kubisch)                    |  |  |  |
| 60                  | Cu, CuSe, Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>   | Cu, $Cu_{2-x}$ Se, $Cu_2$ Se(kubisch),<br>Cu <sub>2</sub> Se(tetragonal) |  |  |  |
| 80                  | Cu, Cu <sub>2</sub> Se (kubisch), Cu <sub>2-x</sub> Se  | $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal),<br>$Cu_2Se$ (orthorhombisch)  |  |  |  |
| 100                 | Cu, Cu <sub>2-x</sub> Se, Cu <sub>2</sub> Se (orthorhombisch),<br>Cu <sub>2</sub> Se (kubisch), Cu <sub>2</sub> Se (tetragonal) | $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal),<br>$Cu_2Se$ (orthorhombisch)  |  |  |  |
| 120                 | $Cu_2Se$ (orthorhombisch), $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal)  | $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal)                                |  |  |  |
| 140                 | $Cu_2Se$ (orthorhombisch), $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal)  |  |  |  |  |
| 160                 | $Cu_2Se$ (orthorhombisch), $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal)  |  |  |  |  |
| 180                 | $Cu_2Se$ (orthorhombisch), $Cu_2Se$ (kubisch), $Cu_2Se$ (tetragonal)  |  |  |  |  |

Tab. 3-5:Reaktionsprodukte der Reaktionsmischungen aus Kupfer- und Selenpulver in Abhängigkeit von der Mahldauer

Ausgangssubstanz 1: Kupfer der Korngröße 36 - 100  $\mu$ m; Selen der Korngröße 112 - 315  $\mu$ m

Ausgangssubstanz 2: Kupfer der Korngröße 32 - 36  $\mu\text{m};$  Selen der Korngröße 112 - 315  $\mu\text{m}$ 

#### 3.1.7 Diskussion

Aus der Gegenüberstellung der Reaktionsprodukte der beiden Reaktionsgemische, die sich in der Korngröße des eingesetzten Kupferpulvers unterscheiden, werden die verschiedenen Reaktionsverläufe deutlich.

Die Reaktionen in den beiden Mischungen verliefen bis zu einer Mahldauer von 10 Minuten nahezu identisch. Bei einer Mahldauer von 20 Minuten traten die ersten Unterschiede auf. Während Selen in der Reaktionsmischung sich mit dem feineren Kupferpulver bereits vollständig umgesetzt hatte, war es in der Reaktionsmischung mit dem gröberen Kupferpulver noch bis zu einer Mahldauer von 50 Minuten nachweisbar. Das Zwischenprodukt CuSe hatte sich in der Ausgangssubstanz 2 schon bei einer Mahldauer von 30 Minuten mit Kupfer zu Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> umgesetzt. Diese Reaktion erfolgte mit dem gröberen Kupferpulver erst nach einer Mahldauer von 80 Minuten. Die Verbindung Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> hatte mit dem feinem Kupferpulver nach 50 Minuten Mahlen vollständig zu Cu<sub>2-x</sub>Se und Cu<sub>2</sub>Se reagiert. Mit dem gröberen Kupferpulver musste man für diese Reaktion 30 Minuten länger mahlen. Das zuerst auftretende Cu<sub>2</sub>Se in kubischer Form bildete sich mit feinem Kupferpulver nach 40 Minuten Mahlen in der Kugelmühle. Die Mischung mit dem groben Kupferpulver wies diese Verbindung erst bei einer Mahldauer von 80 Minuten in geringer Konzentration auf. Die Ausgangssubstanz 1 zeigte nach 120 Minuten Mahlen die drei Cu<sub>2</sub>Se-Modifikationen (kubisch, orthorhombisch und tetragonal), die bis zum Ende erhalten blieben. Mit feinem Kupferpulver waren diese drei Cu<sub>2</sub>Se-Formen bereits nach einer Mahldauer von 80 Minuten ausschließlich feststellbar. Allerdings war die orthorhombische Form nach 120 Minuten Mahlen in der Kugelmühle nicht mehr nachweisbar.

Durch den Vergleich der Reaktionsprodukte wird deutlich, dass die beiden Mischungen die gleichen Zwischenprodukte bilden. Kupfer und Selen reagiert in einem ersten Schritt zu CuSe. Die dabei frei werdende Bildungsenthalpie beträgt  $\Delta H_{f298}^0 = -41,8 \text{ kJ/mol}$  [Mil74]. CuSe reagiert mit Kupfer in einem zweitem Schritt zu Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, dessen Bildungsenthalpie  $\Delta H_{f298}^0 = -62,8 \text{ kJ/mol}$  [Mil74] beträgt. Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> bildet sich nicht direkt aus Kupfer und Selen, da es in beiden Mischungen erst nachweisbar war, nachdem CuSe entstanden war. In einem dritten Reaktionsschritt reagiert Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> mit Kupfer zu kubischen Cu<sub>2</sub>Se und Cu<sub>2-x</sub>Se. Die Bildungsenthalpie von Cu<sub>2</sub>Se beträgt  $\Delta H_{f298}^0 = -65,3 \text{ kJ/mol}$  [Mil74] und ist damit vom Betrag die höchste der drei während des Reaktionsweges gebildeten Verbindungen. Aus diesem Grund ist Cu<sub>2</sub>Se die bei Raumtemperatur stabilste Verbindung. Aus kubischen Cu<sub>2</sub>Se bildet sich durch weiteres Mahlen tetragonales und orthorhombisches Cu<sub>2</sub>Se. Die beschriebenen Reaktionen verlaufen nicht nacheinander sondern teilweise parallel ab.

Bei gleichem Reaktionsweg unterscheiden sich die beiden Kupfer-Selen-Mischungen in ihrer Reaktivität. Das feinere Kupferpulver war wesentlich reaktiver als das grobe. Die vollständige Bildung des gewünschten Produktes  $Cu_2Se$  erfolgte bei dem Gemisch mit feinem Kupferpulver mit 80 Minuten Mahlen wesentlich schneller als bei dem Gemisch mit groben Kupferpulver. Hier entstand Cu<sub>2</sub>Se vollständig erst nach 120 Minuten Mahlen. Das duktile Kupferpulver wurde im Gegensatz zum wesentlich spröderen Selen nicht in der Kugelmühle zerkleinert. Wäre dies der Fall, so müssten sich die Reaktionswege vor allem am Anfang des Mahlprozesses unterscheiden, da am Anfang die Unterschiede der Korngrößen in den Reaktionsmischungen noch am größten sind, während sie sich beim fortschreitenden Zerkleinerungsprozess in der Kugekmühle immer mehr angleichen. Aber gerade am Anfang des Reaktionsweges sind die Mischungen nicht voneinander zu unterscheiden. Die Reaktionen fanden an der Oberfläche der Kupferteilchen statt. Da das feinere Kupferpulver eine größere Oberfläche besaß, erfolgte die Reaktion schneller und das gewünschte Endprodukt bildete sich früher.

Die während des Mahlens ablaufenden Reaktionen sind in folgenden Gleichungen zusammengefasst:

 $Cu + Se \rightarrow CuSe$ 

 $2 \text{ CuSe} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2$ 

 $Cu_3Se_2 + (1-2x) Cu \rightarrow 2 Cu_{(2-x)}Se$ 

 $Cu_{(2-x)}Se + x Cu \rightarrow Cu_2Se$ 

## **3.1.8** Vergleich der Reaktionwege zur Bildung von Cu<sub>2</sub>Se und Cu<sub>2</sub>S in der Kugelmühle

Die Reaktionsabläufe der Reaktionsmischung mit Kupfer der Korngröße 36 -  $100 \,\mu\text{m}$  und Selen wurde von Müller mit Schwefel untersucht [00Bla].

Die Mischung von Kupferpulver und Schwefel zeigte schon bei der Vermischung der Bestandteile im Mörser eine Reaktion zum CuS. Die entsprechende Reaktion von Kupfer und Selen erfolgte dagegen erst nach einer Mahldauer von zwei Minuten. Nach weiteren drei Minuten Mahlen reagierte die Mischung zum Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>. Eine vergleichbare Verbindung existiert im Phasendiagramm Cu - S nicht und sie trat deshalb nicht beim Mahlen auf. Im Reaktiongemisch aus Kupfer und Schwefel erfolgte die Bildung von  $Cu_{1,8}S$  bereits nach einer Mahlperiode von 30 min. Eine entsprechende Reaktion im Gemisch aus Kupfer und Selen setzte erst nach 80 min ein. Die dabei entstandenen Produkte sind  $Cu_2Se$  (kubisch) und  $Cu_{2-x}Se$ . Nach weiteren 40 min Mahlen reagierte die Cu-Se-Mischung vollständig zum  $Cu_2Se$ . Dies traf auch für die Reaktionsmischung aus Kupfer und Schwefel zu, bei der nach einer Gesamtmahldauer von 120 min ausschließlich  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>S nachzuweisen war.

Der größten Unterschied zwischen der Cu-S- und Cu-Se-Mischung in der Reaktivität der Bestandteile war am Anfang der Mahlversuche zu beobachten. Besonders auffällig war die Reaktion von Kupfer und Schwefel zu CuS, die bereits beim Vermischen der Elemente auftrat. Allerdings verminderten sich die Differenzen zwischen den beiden Mischungen bei fortschreitender Reaktion, so dass nach einer Mahldauer von 120 min bei beiden Mischungen die Reaktion zum gewünschten Endprodukt vollständig abgelaufen war.

Die Bildungsenthalpien für CuS<sub>(s)</sub> und Cu<sub>2</sub>S<sub>(s)</sub> liegen mit  $\Delta H^0_{f298} = -52,3$  kJ/mol [74Mil] und  $\Delta H^0_{f298} = -79,9$  kJ/mol [74Mil] niedriger als die entsprechenden Werte der Kupfer-Selen-Verbindungen (CuSe:  $\Delta H^0_{f298} = -41,8$  kj/mol [74Mil]; Cu<sub>2</sub>Se:  $\Delta H^0_{f298} = -65,3$  kJ/mol [74Mil]).

#### 3.1.9 Beschreibung der DTA-Kurven der Reaktionsmischungen

Die folgenden beiden Tabellen enthalten eine Auflistung der thermischen Effekte der Reaktionsmischungen, die vorher in der Kugelmühle in der angegebenen Zeit gemahlen und anschließend in der DTA mit einer Heizrate von 10 °C/min untersucht wurden. Die jeweiligen Mischungen enthielten die Reaktionsprodukte, die durch das Mahlen entstanden waren. Die ermittelten thermischen Effekte sind entweder Effekte der eingesetzten Substanzen oder Effekte, die durch Reaktionen zwischen den Mischungsbestandteilen in der DTA hervorgerufen wurden. Thermische Effekte, die im gleichen Temperaturbereich auftraten oder durch den gleichen chemischen Prozess hervorgerufen wurden, sind in den Tabellen untereinander angeordnet.

Zunächst werden die thermischen Effekte der Mischung aus Kupfer der Korngröße 36 -100 µm und Selen der Korngröße 112 - 315 µm in Abhängigkeit von der vorangegangenen Mahldauer aufgeführt:

| Mahl-<br>dauer/<br>min |            | Temperatur der thermischen Effekte /°C |             |            |             |            |            |             |             |             |
|------------------------|------------|--|-------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| 0                      |            |  |             | 130<br>exo | 220<br>endo | 222<br>exo | 262<br>exo |             |             | 377<br>endo |
| 1                      |            |  |             | 130<br>exo | 216<br>endo | 221<br>exo | 256<br>exo | 333<br>endo | 343<br>endo | 378<br>endo |
| 2                      |            |  |             | 128<br>exo | 218<br>endo | 221<br>exo | 256<br>exo |             | 339<br>endo | 387<br>endo |
| 5                      |            |  |             | 139<br>exo | 220<br>endo | 223<br>exo | 261<br>exo |             |             |             |
| 10                     |            |  |             | 166<br>exo | 219<br>endo | 221<br>exo | 258<br>exo |             |             |             |
| 20                     |            |  |             | 163<br>exo | 218<br>endo | 221<br>exo |            |             |             |             |
| 30                     |            |  | 132<br>endo |            |             | 216<br>exo |            |             |             |             |
| 40                     |            |  | 133<br>endo |            |             | 213<br>exo |            |             |             |             |
| 50                     |            |  | 130<br>endo |            |             | 203<br>exo |            |             |             |             |
| 60                     |            |  | 130<br>endo |            |             | 198<br>exo |            |             |             |             |
| 80                     | 50<br>endo |  |             |            |             |            |            |             |             |             |
| 100                    | 48<br>endo |  |             |            |             |            |            |             |             |             |
| 120                    |            | 83<br>endo                             |             |            |             |            |            |             |             |             |
| 140                    |            | 77<br>endo                             |             |            |             |            |            |             |             |             |
| 160                    |            | 76<br>endo                             |             |            |             |            |            |             |             |             |
| 180                    |            | 85<br>endo                             |             |            |             |            |            |             |             |             |

#### Tab. 3-6: Thermische Effekte der Reaktionsmischung aus Kupfer der Korngröße 36-100 $\mu m$ und kristallinem Selen

endo: endothermer Effekt; exo: exothermer Effekt

19

Die folgende Tabelle gibt die thermischen Effekte der Mischung aus Kupfer der Korngrösse  $32 - 36 \,\mu\text{m}$  und Selen der Korngrösse  $112 - 315 \,\mu\text{m}$  in Abhängigkeit der vorangegangenen Mahldauer wieder.

| Mahl-<br>dauer/<br>min |      |      |     | Temperatu | ır der thei | rmischen l | Effekte /°C | C    |      |      |
|------------------------|------|------|-----|-----------|-------------|------------|-------------|------|------|------|
| 0                      |      |      | 133 | 218       | 220         | 250        | 338         | 377  | 1094 |      |
|                        |      |      | exo | endo      | exo         | exo        | endo        | endo | endo |      |
| 1                      |      |      | 128 | 218       | 220         | 242        |             | 379  | 1105 |      |
|                        |      |      | exo | endo      | exo         | exo        |             | endo | endo |      |
| 2                      |      |      | 130 | 217       | 219         | 246        |             |      | 1096 | 1117 |
|                        |      |      | exo | endo      | exo         | exo        |             |      | endo | endo |
| 5                      |      |      | 142 | 217       | 219         | 234        |             |      |      |      |
|                        |      |      | exo | endo      | exo         | exo        |             |      |      |      |
| 10                     |      |      | 137 | 220       | 225         |            |             |      | 1094 | 1126 |
|                        |      |      | exo | endo      | exo         |            |             |      | endo | endo |
| 20                     |      | 127  |     |           | 207         |            |             |      |      | 1127 |
|                        |      | endo |     |           | exo         |            |             |      |      | endo |
| 30                     | 70   | 132  |     |           | 187         |            |             |      |      | 1122 |
|                        | endo | endo |     |           | exo         |            |             |      |      | endo |
| 40                     |      |      |     |           |             |            |             |      |      | 1122 |
|                        |      |      |     |           |             |            |             |      |      | endo |
| 50                     | 97   |      |     |           |             |            |             |      |      | 1115 |
|                        | endo |      |     |           |             |            |             |      |      | endo |
| 60                     |      |      |     |           |             |            |             |      | 1072 |      |
|                        |      |      |     |           |             |            |             |      | endo |      |
| 80                     | 79   |      |     |           |             |            |             |      |      | 1119 |
|                        | endo |      |     |           |             |            |             |      |      | endo |
| 100                    | 62   |      |     |           |             |            |             |      |      | 1120 |
|                        | endo |      |     |           |             |            |             |      |      | endo |
| 120                    | 62   |      |     |           |             |            |             |      | 1106 |      |
|                        | endo |      |     |           |             |            |             |      | endo |      |

| Tab. 3-7: | Thermische Effekte der Reaktionsmischung aus Kupfer der Korngröße 32-36 $\mu m$ |
|-----------|---|
|           | und kristallinem Selen  |

endo: endothermer Effekt; exo: exothermer Effekt

#### 3.1.10 Beschreibung der Ergebnisse der Heizkameraaufnahme

Es wurde eine Heizkameraaufnahme angefertigt, um die einzelnen Zwischenprodukte, diebeim Aufheizen entstehen, zu bestimmen. Die gemessene Mischung bestand aus Kupferpulver der Korngröße 32 - 36 µm und kristallinen Selen der Korngröße 112 - 315 µm. Die Probe wurde eine Minute in der Kugelmühle gemahlen, um sie zu homogenisieren. Die DTA-Kurve dieser Probe enthielt alle exothermen Peaks, die bei der Thermoanalyse innerhalb der Messreihe auftraten (s.Tab. 3-7). Auf diese Weise konnten alle Reaktionsstufen untersucht werden. Der Temperaturbereich reichte von Raumtemperatur bis 310 °C. Die Heizrate betrug 5 °C/h.



Abb. 3-3:Schematische Darstellung einer temperaturabhängigen Guinierpulveraufnahme der<br/>Reaktionsmischung Cu + Se zur Synthese von Cu<sub>2</sub>Se, die 1 min gemahlen wurde.

Bei Raumtemperatur konnten Selen und Kupfer röntgenographisch bestimmt werden. Selen war bereits bei 135 °C nicht mehr nachweisbar. Es reagierte vollständig mit Kupfer zum CuSe. Diese Reaktion setzte bei 77 °C ein. CuSe reagierte mit überschüssigen Kupfer ab 146 °C zu  $Cu_{(2-x)}$ Se. Das Zwischenprodukt CuSe existierte bis 164 °C. Die Bildung von Cu<sub>2</sub>Se erfolgte über

Zwischenstufen, in denen sich der Kupfergehalt kontinuierlich bis zu der Zusammensetzung von Cu<sub>2</sub>Se erhöhte. Das Kupferpulver war bei 231°C vollständig verbraucht und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes entsprach Cu<sub>2</sub>Se.

Analog zu der Reaktion der Kupfer-Selen-Mischung in der Kugelmühle erfolgte der erste Reaktionsschritt zu CuSe. Entgegen dem Reaktionsweg während des Mahlvorganges, entstand aus dem Zwischenprodukt CuSe zunächst  $Cu_{(2-x)}$ Se und dann das Endprodukt  $Cu_2$ Se. In der Kugelmühle erfolgte als zweites Zwischenprodukt die Bildung von  $Cu_3$ Se<sub>2</sub>. Diese Verbindung trat bei dem Aufheizvorgang in der Heizkamera nicht auf.

#### 3.1.11 Auswertung und Diskussion der thermischen Effekte (DTA)

Von der Reaktionsmischung aus Kupfer und Selen, die eine Minute in der Kugelmühle gemahlen wurde, erstellte man eine DTA-Kurve. Im Vergleich zum Reaktionsverlauf beim Aufheizen in der DTA erfolgten die Reaktionen in der Heizkamera bei niedrigeren Temperaturen.



**Abb. 3-4:** DTA-Kurve der Reaktionsmischung Cu + Se zur Synthese von Cu<sub>2</sub>Se, die 1 min gemahlen wurde.

Die DTA-Kurve der Probe aus Kupferpulver der Korngröße 32 - 36  $\mu$ m und kristallinem Selen der Korngröße 112 - 315  $\mu$ m, die in der Kugelmühle eine Minute gemahlen wurde, weist drei exotherme Peaks auf. Der erste exotherme Peak hat eine Onset-Temperatur von 128 °C. Er ist der Bildung von CuSe zuzuschreiben. (Diese Reaktion tritt in der Heizkamera bereits bei 77 °C ein.) Gefolgt wird dieser Peak von einem weiteren exothermen Peak bei 220 °C, der von einem endothermen Effekt unterbrochen wird. Dieser endotherme Peak hat eine Onset-Temperatur von 218 °C und wurde durch das Schmelzen von Selen verursacht. Der Schmelzpunkt von Selen wird mit 217 °C [86Ayl] bzw. mit 220,5 °C [85Hol] in der Literatur angegeben. Der exotherme Effekt bei 220 °C wurde durch die Reaktion von CuSe mit Kupfer zu Cu<sub>(2-x)</sub>Se verursacht (Heizkamera: 146 °C), das in einem weiteren Schritt mit Kupfer zu Cu<sub>2</sub>Se reagiert. Die sich anschließende Schulter bei 242 °C gibt die Reaktion der größeren Kupferteilchen zum Cu<sub>2</sub>Se wieder, die bei der hohen Aufheizrate verzögert reagieren. Diese Schulter ist bei Mischungen, die länger gemahlen wurden und bei denen demzufolge die Reaktion zu Cu<sub>2</sub>Se im Pulver fortgeschrittener ist, nicht mehr feststellbar.

Der Unterschied der Reaktionstemperatur ist auf die große Differenz in den Heizraten der beiden Untersuchungsmethoden zu sehen. Die Heizkamera wurde mit einer Heizrate von 5 °C/h betrieben. Die Heizrate der DTA betrug 10 °C/min.

Die beim Aufheizen einer Kupfer-Selen-Mischung auftretenden Reaktionen werden durch folgende Reaktionsgleichungen zusammengefasst:

 $Cu + Se \rightarrow CuSe$ 

 $CuSe + (1-x) Cu \rightarrow Cu_{(2-x)}Se$ 

 $Cu_{(2-x)}Se + x Cu \rightarrow Cu_2Se$ 

Bei den Reaktionsmischungen, die nur wenige Minuten gemahlen wurden treten in den Thermogrammen Effekte bei ~333 °C und ~377 °C (s. Tab. 3-6, Tab. 3-7). Der endotherme Peak bei ~333 °C wurde durch die peritektische Reaktion  $\gamma$ -CuSe + L<sub>3</sub>  $\leftrightarrow$  CuSe<sub>2</sub> hervorgerufen. Der Literaturwert beträgt 332 °C [92Cha]. Bei ~377 °C fand die peritektische Reaktion

 $\beta$ -Cu<sub>2-x</sub>Se + L<sub>3</sub>  $\leftrightarrow \gamma$ -CuSe statt. In der Literatur wird diese Temperatur bei 377 °C angegeben [92Cha]. Beide Effekte treten nach den exothermen Reaktionspeaks auf. Nach der Reaktion waren in der Mischung geringe Mengen an CuSe<sub>2</sub> und  $\gamma$ -CuSe vorhanden. Da beide Verbindungen selenreicher waren als das gewünschte Produkt Cu<sub>2</sub>Se, muss das Hauptprodukt nach den Reaktionspeaks einen Selenmangel aufweisen. Die Reaktionsmischungen mit Kupferpulver der Korngröße 32 - 36 µm wurde in der DTA bis 1150 °C aufgeheizt, so dass der Schmelzpunkt der Proben erfasst wurde. Die betreffenen Proben zeigten einen Schmelzpunkt bei ~1100 °C (s. Tab. 3-7). Diese Temperatur entspricht der monotektischen Reaktion  $L_2 \leftrightarrow L_1 + \beta$ -Cu<sub>2-x</sub>Se [92Cha]. Als weiteren Beweis für die Unvollständigkeit der Reaktion, zeigen die betroffenen Proben nach dem DTA-Lauf schwache Röntgenmuster von elementaren Kupfer. Damit war das entstandene Produkt tatsächlich kupferreicher als das Gewünschte. Die hohe Heizrate von 10 °C/min verhinderte eine vollständige Reaktion.

25

## 4 Gläser im System Fe-Ge-Se

## 4.1 Definition des Glaszustandes

Um den Unterschied zwischen kristallinem und glasigem Zustand herauszustellen, betrachtet man zunächst das Abkühlverhalten einer Schmelze, das einerseits zum kristallinen Festkörper andererseits zum Glas führt. Die Änderung des Volumens beim Abkühlvorgang ist in Abb. 4-1 schematisch dargestellt.



Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens [77Sch]

Beim Abkühlen einer Schmelze nimmt im allgemeinen deren Volumen ab. Im Normalfall tritt am Schmelzpunkt T<sub>s</sub> Kristallisation ein, bei der eine sprunghafte Volumenabnahme erfolgt. Bei einer weiteren Temperaturabnahme wird das Volumen des Kristalls weiterhin kleiner, jetzt aber mit einem geringeren Temperaturkoeffizienten als beim Abkühlen der Schmelze. Der Ausdehnungskoeffizient des Kristalls ist kleiner als der der Schmelze.
Wenn bei  $T_s$  keine Kristallisation einsetzt, verringert sich das Volumen stetig weiter entlang der gestrichelten Gleichgewichtskurve. Dieser Bereich befindet sich noch immer im, allerdings metastabilen, thermodynamischen Gleichgewicht. Bei der Temperatur  $T_g$  nimmt die Steigung der Kurve stark ab und verläuft ab diesem Punkt parallel zur Volumenkurve des Kristalls. In diesem Temperaturbereich liegen keine Gleichgewichtszustände mehr vor. Die Ursache für die Änderung der Steigung liegt in der steigenden Viskosität der Schmelze beim Abkühlen. Dadurch benötigt die Einstellung der zu jeder Temperatur gehörenden Flüssigkeitsstruktur immer mehr Zeit, bis schließlich die Viskosität so hoch geworden ist, dass bei kontinuierlicher Abkühlung eine Gleichgewichtseinstellung nicht mehr möglich ist. Dann ist aus der Schmelze ein Festkörper geworden. Dies erfolgt, unabhängig von der Zusammensetzung, bei einheitlicher Viskosität, nämlich bei  $10^{13}$  dPa s (=Poise).

Die Temperatur  $T_g$  bezeichnet man als Transformations- oder Glasübergangstemperatur. Da der Übergang bei dieser Temperatur stetig erfolgt, ist es besser von einem Transformationsbereich zu sprechen.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich folgende Definition für den Glaszustand ableiten:

"Im physikochemischen Sinn ist Glas eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit" [77Sch].

# 4.2 Anwendungen von Chalkogenidgläsern

Die breite Anwendbarkeit von Chalkogenidgläsern in der modernen Technik hat eine großes Interesse an der Erforschung dieser Stoffklasse ausgelöst.

Das amorphe Selen, als Vertreter dieser Substanzklasse, wird aufgrund seiner einzigartigen Leistungsfähigkeit in der Elektrofotografie angewendet.

Als passive Widerstandselemente haben Chalkogenidgläser in speziellen Fällen, z.B. als Thermistoren in der Regeltechnik von Kernreaktoren, ihre Anwendung gefunden.

Ionenleitende Gläser werden als ionensensitive Elektroden, insbesondere als Glaselektrode in der pH-Wert-Messtechnik, eingesetzt.

Anwendungsgebiete der Chalkogenidgläser als infrarotdurchlässige optische Medien sind die Thermographie, die Lasertechnik und Infrarot-Fourier-Spektroskopie, sowie hochauflösende Optiken in der Nachtbildaufnahmetechnik.

Chalkogenidgläser werden auch als Aufzeichnungsmedium verwendet [83Fel].

# 4.3 Motivation und Aufgabenstellung

Z.G. Ivanova und V.S. Vassilev haben Gläser im System Fe-Ge-Se eingehend untersucht. Im Rahmen ihrer Arbeit wurde der Glasbereich des Systems bestimmt und die Glasübergangstemperatur, die Dichte, das molare Volumen, die Mikrohärte und die durchschnittliche Koordinationszahl von 22 Proben ermittelt, die über den gesamten Glasbereich verteilt waren. Allerdings wurde nicht bei jeder Probe die oben aufgezählten Größen angegeben [97Iva].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die bereits vorhandenen Ergebnisse zu vervollständigen und zu überprüfen. Darüber hinaus wurden die einzelnen Kristallisationsschritte eingehender untersucht. Einerseits bestimmte man die Verbindungen, die nach jeder Kristallisationsstufe auftraten, andererseits ermittelte man die kinetischen Daten einiger dieser Kristallisationsschritte.

# 4.4 Gläser im Ge-Se-System

Der ternäre Glasbereich des System Fe-Ge-Se schließt sich an den binären Glasbereich des Systems Ge-Se an. Es ist daher sinnvoll die Eigenschaften und das Verhalten der binären Gläser zu betrachten, um den Einfluss von Eisen auf das Verhalten der Gläser aufzuzeigen. Das System Ge-Se hat entscheidenden Einfluss auf das Verhalten von Gläsern im ternären System Fe-Ge-Se, was nicht zuletzt auf die geringe Fe-Konzentration von maximal 6 at% zurückzuführen ist.

## 4.4.1 Glasbereich im System Ge-Se

Das Glasbildungsgebiet des Systems Ge-Se hängt stark von der Abkühlrate ab und erstreckt sich von reinen Selen bis 43 at% Ge [96Mam]. [83Fel] gibt den Glasbereich in Abhängigkeit der Abkühlrate der Schmelzen an. Bei Abkühlraten von 2 Ks<sup>-1</sup> findet man zwei Glasbereiche. Der erste erstreckt sich von 0 bis 33 at% Ge und der zweite von 38,8 bis 41,7 at% Ge. Steigert man die Abkühlrate auf 30 bis 35 Ks<sup>-1</sup>, erhält man die Proben im Bereich von 0 bis 42 at% Ge im glasartiger Form.

#### 4.4.2 Strukturen von Ge-Se-Gläsern

Die Bindung in Ge-Se-Gläsern ist kovalent. Die Koordinationszahl für Selen ist 2 und die für Ge 4 [98Sau], [93Tam]. Glasige Proben mit der Germaniumkonzentration von 4, 6 und 7 at% Ge besitzen als dominante Struktureinheit (Se)<sub>n</sub>-Ketten. Wenn der Germaniumgehalt der Proben über 15 at% ansteigt, wechselt die dominante Struktureinheit von den (Se)<sub>n</sub>-Ketten zu den GeSe<sub>4/2</sub>-Tetraedern [97Wan]. Der Abstand von Germanium zu seinen nächsten Nachbarn im Glas der Zusammensetzung Ge<sub>15</sub>Se<sub>85</sub> beträgt 2,36 Å [87Nuk]. Der entsprechende Abstand von Selen beträgt ebenfalls 2,36 Å [87Nuk]. Für chalkogenidreiche Gläser mit einem Selengehalt >  $Ge_{20}Se_{80}$  besteht die Glasstruktur aus isolierten GeSe<sub>4</sub>-Tetraedern in einer amorphen Chalkogenidmatrix [92Arm2]. Bei der kritischen Germaniumkonzentration von 20 at% zeigt die Probe eine mechanische Versteifung im Glasnetzwerk [89Mad]. Gläser mit der Zusammensetzung Ge<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> bestehen aus Tetraedern, die über Se-Se-Bindungen miteinander in einem kovalenten Netzwerk verbunden sind [97Wag]. Die durchschnittliche Koordinationszahl beträgt 2,4 [89Mad]. Dieser Wert konnte von [97Wag] bestätigt werden. [93Arm] verfeinerte die Struktur von Ge<sub>20</sub>Se<sub>80</sub>. Die isolierten GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder sind durch kurze Se-Ketten miteinander verbunden. Die vier Selenatome im GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder haben einen Abstand zum Germanium von 2,36 Å [93Arm]. Von [83Fel2] wurde eine neue nicht-kristalline Verbindung, GeSe4, gefunden. Sie existiert nur in der Flüssigkeit und im Glaszustand. Wenn man über die Glasübergangstemperatur und unterhalb der Liquidustemperatur erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von kristallinen GeSe<sub>2</sub> und Selen.

 $\text{GeSe}_4 \rightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Se} [83\text{Fel2}].$ 

In Gläsern der Zusammensetzung  $Ge_{25}Se_{75}$  ist der Abstand zwischen Germanium und seinen nächsten Nachbarn 2,39 Å. Der entsprechende Abstand zwischen Selen und seinen nächsten Nachbarn beträgt 2,37 Å [87Nuk]. In GeSe<sub>2</sub>-Glas entsprechen die kovalenten (Ge-Ge)-Bindungen 6% der Gesamtzahl der Bindungen eines Ge-Atoms [96Mam]. [92Arm] und [92Arm2] konnten keine kovalente Bindungen in glasigen GeSe<sub>2</sub> finden. Wenn allerdings die Zusammensetzung von GeSe<sub>2</sub> abweicht steigt der kovalente Bindungen, auf der selenreichen Seite, von GeSe<sub>2</sub> aus betrachtet, findet man Ge-Ge-Bindungen, auf der selenreichen Seite Se-Se-Bindungen [92Arm2]. Die Grundstruktur von glasigen GeSe<sub>2</sub> besteht aus ecken- und kantenverknüpften GeSe<sub>4/2</sub>-Tetraedern [96Wan]. Bei [97Wag] sind die GeSe<sub>4/2</sub>-Struktureinheiten über (-Se-)-Brücken miteinander verbunden. Der durchschnittliche Bindungsabstand beträgt 2,365 Å. [97Wag] ermittelte bei einer Germaniumkonzentration von 33,3 at% eine durchschnittliche Koordinationszahl von 2,67. In Gläsern, deren Germaniumkonzentration zwischen 33 und 40 at% liegt, bilden sich Ge<sub>2</sub>Se<sub>6/2</sub>-Struktureinheiten [92Mam]. Gläser der Zusammensetzung Ge<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> (z.B. Ge<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)

bestehen aus einem dreidimensionalen Netzwerk auf der Basis von  $Ge_3Se_{6/2}$ -Nahordnungsstruktureinheiten. Diese sind durch zweifachkoordinierte Se-Brückenatome miteinander verbunden. Die durchschnittliche Koordinationszahl dieser Gläser ist 2,8 [97Wag].

#### 4.4.3 Kristallisation in Ge-Se-Gläsern

Die Kristallisationstemperatur von amorphen Ge-Se-Legierungen steigt gleichmäßig von 86 bis 490 °C im Bereich von 0 bis 33 at% Ge [90Gok]. Ein Glasfilm mit der Zusammensetzung Ge<sub>4</sub>Se<sub>96</sub> hat eine Kristallisationstemperatur von ~110 °C und schmilzt bei 190 °C. Proben mit einem Germaniumgehalt von 6, 7, 10 und 15 at% Ge zeigen keine Kristallisation [97Wan]. Bei der Probe Ge<sub>18</sub>Se<sub>82</sub> konnte im Temperaturbereich von 320 bis 450 °C kristallines GeSe<sub>2</sub> gefunden werden. Die Kristallisationstemperatur dieser Probe betrug 320 °C und die Schmelztemperatur 450 °C. Im selenreichen Kristallisationsgebiet (von 0 bis 4 at% Ge) tritt triklines kristallines Selen und Ge<sub>x'</sub>Se<sub>1-x'</sub> Schmelze auf, wobei x' größer ist als der ursprüngliche x-Wert im glasigen Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Im germaniumreichen Kristallisationsgebiet (von 18 bis 33 at% Ge) gibt es kristallines  $GeSe_2$  und flüssiges  $Ge_{x'}Se_{1-x''}$ , wobei x'' kleiner ist als der ursprüngliche Wert x im glasigen Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Innerhalb des Konzentrationsbereiches von 4 bis 18 at% Ge konnte weder triklines kristallines Selen noch kristallines GeSe<sub>2</sub> gefunden werden. Bei Germaniumkonzentrationen über 4 at% steigt die Relaxationszeit von (Se)<sub>n</sub> zur Bildung der Fernordnung drastisch an. Die Zufallsverteilung von GeSe<sub>4/2</sub>-Tetraedern, deren Struktur bei der Temperatur des Experimentes sehr viel stabiler ist als die der (Se)<sub>n</sub>-Ketten, ist groß genug, um die Kristallisation der (Se)<sub>n</sub>-Ketten zu verhindern. In Ge<sub>15</sub>Se<sub>85</sub> ist die Relaxationszeit für das Wachstum von kristallinen GeSe<sub>2</sub> sehr lang [97Wan]. Die Probe Ge<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> konnte, selbst nach langanhaltender Wärmebehandlung, nicht kristallin erhalten werden [98Sau]. Diese Beobachtung bestätigt die von [97Wan] gemachte Aussage für diesen Konzentrationsbereich. [96Wan] fand für die Probe der Zusammensetzung GeSe<sub>2</sub> eine Kristallisationstemperatur von 440 °C und eine Schmelztemperatur von 712 °C.

#### 4.4.4 Glasübergangstemperaturen in Ge-Se-Gläsern

Mit steigendem Germaniumgehalt steigt die Glasübergangstemperatur. Der Grund hierfür ist das immer dichter werdende Netzwerk in der Glasstruktur, welches den Festkörper starrer macht. Eine Ausnahme bildet die Probe mit der Zusammensetzung  $Ge_{20}Se_{80}$ , die einen niedrigeren Wert für  $T_g$  aufweist als nach der Steigung zu erwarten wäre. Man hat herausgefunden, dass Ge-Se-Gläser, welche 20 at% und mehr Germanium enthalten, mechanisch unstabil sind [98Sau]. Glas der

Zusammensetzung  $Ge_{20}Se_{80}$  hat eine Glasübergangstemperatur von 250 °C [96Wan2]. Die Zunahme der Glasübergangstemperatur erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 400 °C mit steigendem Germaniumgehalt von 0 bis 33 at% Ge [90Gok]. Die Glasübergangstemperatur von Proben der Zusammensetzung GeSe<sub>2</sub> beträgt 370 °C [96Wan]. In der folgenden Tabelle sind die Glasübergangstemperaturen von Ge-Se-Proben aufgeführt, die von 997 °C abgeschreckt und anschließend bei Raumtemperatur einige Zeit gelagert wurden. Die Temperaturen wurden mit der DSC bei einer Heizrate von 20 °C min<sup>-1</sup> gemessen [98Sau].

| Probe                                 | T <sub>g</sub> / °C |
|---------------------------------------|---------------------|
| Ge <sub>0</sub> Se <sub>100</sub>     | 53                  |
| Ge <sub>5</sub> Se <sub>95</sub>      | 87                  |
| Ge <sub>10</sub> Se <sub>90</sub>     | 114                 |
| Ge <sub>15</sub> Se <sub>85</sub>     | 122                 |
| Ge <sub>17,5</sub> Se <sub>82,5</sub> | 134                 |
| Ge <sub>20</sub> Se <sub>80</sub>     | 125                 |

Tab. 4-1: T<sub>g</sub> von Ge-Se-Gläsern [98Sau]

[95Fou] ermittelte die Glasübergangstemperatur der Gläser mit einer Mikro-DTA bei 10 °C/min. Die Proben  $Ge_5Se_{95}$  und  $Ge_{15}Se_{85}$  wiesen zwei Glasübergangstemperaturen auf. Es wird angenommen, dass die Abwesenheit der zweiten Glasübergangstemperatur bei den anderen Proben durch eine Phasentrennung hervorgerufen wurde. In der folgenden Tabelle werden sowohl die Glasübergangstemperaturen als auch die Rekristallisationstemperaturen mit den dazugehörigen Aktivierungsenergien und die Schmelzpunkte aufgelistet. Die Aktivierungsenergien wurden nach der Kissingermethode bestimmt [95Fou].

| Probe                             | T <sub>g1</sub> / °C | T <sub>g2</sub> / ℃ | T <sub>crmax</sub> / °C | T <sub>m</sub> / °C | E <sub>a</sub> / eV |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|
| Se                                | 45                   |                     |                         |                     |                     |
| Ge <sub>5</sub> Se <sub>95</sub>  | 91                   | 207                 |                         |                     |                     |
| $Ge_{7,5}Se_{92,5}$               | 100                  |                     |                         | 470                 |                     |
| Ge <sub>15</sub> Se <sub>85</sub> | 117                  | 208                 | 308                     | 395                 | 0,73                |
| Ge <sub>25</sub> Se <sub>75</sub> | 175                  |                     |                         |                     |                     |
| Ge <sub>30</sub> Se <sub>70</sub> | 243                  |                     | 375                     | 425                 | 0,91                |
| GeSe                              | 324                  |                     |                         |                     |                     |

 Tab. 4-2:
 DTA-Daten und Aktivierungsenergien der Ge-Se-Gläser [95Fou]

31

### 4.4.5 Kristallisationsenthalpie von GeSe<sub>2</sub>

Die Kristallisationsenthalpie von amorphen Germaniumdiselenid beträgt:

 $GeSe_2(am) \rightarrow GeSe_2(cr)$   $\Delta H = (-7,9 \pm 2,1) \text{ kJmol}^{-1} [92Boo].$ 

Einen stark davon abweichenden Wert fand [870Ha]. Seine Umwandlungsenthalpie von glasigem zu kristallinem GeSe<sub>2</sub> beträgt:  $\Delta H$ = -12,1 ± 4,2 kJmol<sup>-1</sup>.

# 4.5 Präparation der Fe-Ge-Se-Gläser

Die Elemente wurden in Quarzglasröhren mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm eingewogen und unter Vakuum eingeschmolzen. Bei 310 °C temperte man die Proben fünf Tage lang. Anschließend erhöhte man die Temperatur von 310 °C auf 590 °C mit einer Heizrate von 700 °C/h. Diese Temperatur hielt man einen Tag. Danach erfolgte eine Temperaturerhöhung auf 900 °C mit einer Heizrate von 700 °C/h. Nach 3 h Tempern kühlte man die Proben auf 800 °C ab. Bei dieser Temperatur wurden die Proben geschüttelt, um die bei dieser Temperatur weitgehend flüssigen Substanzen zu homogenisieren. Nach einer Stunde bei 800 °C wurden alle Proben in Eiswasser abgeschreckt.

Da die Proben nicht homogen waren, wurden sie in der Glovebox gemörsert und erneut in Quarzampullen mit einem Außendurchmesser von 8 mm unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampullen wurden bei 600 °C eingelagert. Stündlich wurde die Temperatur um jeweils 100 °C mit 500 °C/h auf die Endtemperatur von 900 °C gebracht. Bei dieser Temperatur wurden alle Proben zur vollständigen Homogenisierung geschüttelt. Nach einer Stunde Tempern bei 900 °C wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt.

Die Gesamtmasse der Proben betrug 1,5 g.

# 4.6 Untersuchungen der Glasproben

Von allen Glasproben wurden Diffraktogramme erstellt. Anhand der Röntgenuntersuchungen konnte der Glaszustand der Proben ermittelt werden. Diese Ergebnisse ermöglichten die Überprüfung des Glasbereiches im System Fe-Ge-Se. Das Verhalten der Proben während des Aufheizens wurde mit DTA- und DSC-Messungen untersucht. Die Thermogramme lieferten wichtige Hinweise für das Kristallisationsverhalten beim Erwärmen. Die einzelnen Substanzen der Kristallisationsstufen wurden mit der Röntgenheizkamera bestimmt. Die kinetischen Daten der Kristallisation ermittelte man mit den Computerprogramm Thermokinetics.



**Abb. 4-2:** DSC-Kurven a) und Diffraktogramme b) der Proben  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ 



**Abb. 4-3:** DSC-Kurve a) und Diffraktogramme b) der Proben  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$ 



**Abb. 4-4:** DSC-Kurve a) und Diffraktogramme b) der Proben  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$ 

# 4.7 Ergebnisse

## 4.7.1 Glasbereich im System Fe-Ge-Se

[97Iva] haben den Glasbereich im System Fe-Ge-Se untersucht. Dazu wurden die Proben stufenweise in einem rotierenden Ofen aufgeheizt. Nach 2 h bei 250 °C wurden die Proben für 8 h auf 800 °C gebracht und anschließend 2 h bei 1000 °C getempert. Danach ließ man die Proben mit 15 °C/min auf 900 °C abkühlen und schreckte die Mischungen dann in Eiswasser ab. Der Glaszustand und die Homogenität der Proben wurden mit einem Elektronenmikroskop und einem Röntgendiffraktometer überprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten zur Aufstellung des Glasbereiches, der in folgender Graphik gezeigt wird.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen von [97Iva] wurden die Proben dieser Arbeit in den Glasbereich von [97Iva] eingetragen und die kristallinen bzw. teilkristallinen Proben markiert.



Abb. 4-5: Glasbereich im System Fe-Ge-Se [97Iva] mit den Proben dieser Arbeit

Die Proben dieser Arbeiten und die von [97Iva] wurden im letzten Präparationsschritt von 900 °C in Eiswasser abgeschreckt. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse beider Arbeiten ist deshalb möglich.

Im Wesentlichen konnte der Glasbereich von [97Iva] bestätigt werden. Lediglich im Bereich um 37,5 at% Ge vergrößert sich der Glasbereich zu höheren Eisenkonzentrationen.

Den Beugungsmustern der kristallinen Proben konnten folgende Verbindungen zugeordnet werden:

| kristalline Probe                                       | Bestandteile                            |
|---|---|
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>31,33</sub> Se <sub>66,67</sub> | GeSe <sub>2</sub> , unbekannte Substanz |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>64,5</sub>   | GeSe, GeSe <sub>2</sub>                 |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>62,5</sub>   | GeSe <sub>2</sub>                       |
| $Fe_4Ge_{38}Se_{58}$                                    | GeSe                                    |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>56</sub>       | GeSe                                    |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>27,33</sub> Se <sub>66,67</sub> | unbekannte Substanz                     |
| $Fe_6Ge_{32}Se_{62}$                                    | GeSe, FeSe, GeSe <sub>2</sub>           |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>56</sub>       | GeSe                                    |
| $\mathrm{Fe}_{6}\mathrm{Ge}_{40}\mathrm{Se}_{54}$       | GeSe                                    |

Tab. 4-3: Zusammensetzung der kristallinen Proben

Wie aus den Diffraktogrammen der Abb. 4-2 hervorgeht, war die Probe  $Fe_2Se_{98}$  amorph. Die folgenden Proben dieser Messreihe zeigten kleine Effekte, die sich bis zur kristallinen Probe  $Fe_2Ge_{31,33}Se_{66,67}$  mit steigendem Germaniumgehalt leicht verstärkten. Diese Röntgeneffekte wurden durch eine Nahordnung hervorgerufen, die sich beim Erstarren während des Abschreckens ausbildete. Die Probe  $Fe_2Ge_{31,33}Se_{66,67}$  war kristallin. Neben dem Röntgenmuster von  $GeSe_2$  waren weitere Röntgeneffekte vorhanden, die jedoch keiner bekannten Substanz zugeordnet werden konnten. Die leicht wellenförmige Grundlinie des Röntgenmusters dieser Probe verriet einen geringen Glasanteil in der Probe. Die Probe  $Fe_2Ge_{33,5}Se_{64,5}$  war ebenfalls kristallin. Ihre Bestandteile waren GeSe und GeSe<sub>2</sub>. Die Grundlinie des Diffraktogrammes war nur sehr leicht gewellt, was anzeigte, dass die Probe fast vollständig kristallin war. Die letzten drei verbleibenden Proben dieser Messreihe waren wieder amorph.

Die Diffraktogramme der Messreihe  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  sind in Abb. 4-3 zu sehen. Die Proben, deren Germaniumkonzentrationen von  $x_{Ge} = 0,02 - 0,2933$  at% Ge reichten, zeigten die gleichen Röntgeneffekte wie die Proben im vergleichbaren Konzentrationsbereich der Messreihe zuvor. Die Probe  $Fe_4Ge_{32}Se_{66,67}$  war amorph. Die darauffolgende Probe  $Fe_4Ge_{33,5}Se_{62,5}$  war teilkristallin. Die Röntgeneffekte waren nur schwach und die Grundlinie gewellt. Der kristalline Bestandteil dieser Probe war  $GeSe_2$ . Die Probe  $Fe_4Ge_{36}Se_{60}$  wies einige kleine Röntgeneffekte auf, die auf die Bildung von kristallinen GeSe hindeuteten. Die Effekte waren sehr schwach und die Grundlinie wellenförmig, was darauf hindeutete, dass die Probe weitgehend amorph war. Diese Röntgeneffekte verstärkten sich mit steigendem Germaniumgehalt. Die Probe  $Fe_4Ge_{40}Se_{56}$  war weitgehend kristallin und bestand zum größten Teil aus GeSe.

Die Proben der Messreihe  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$  mit einer Germaniumkonzentration zwischen 0,02 und 0,20 at% zeigten die gleichen Röntgeneffekte wie Proben im gleichem Konzentrationsbereich der beiden Messreihen zuvor (Abb. 4-4). Die beiden Proben  $Fe_6Ge_{22}Se_{72}$  und  $Fe_6Ge_{24}Se_{70}$  waren vollkommen amorph. Die Probe  $Fe_6Ge_{27,33}Se_{66,67}$  zeigte kleine scharfe Röntgeneffekte, die keiner bekannten Substanz zugeordnet werden konnten. Einen großen kristallinen Anteil wies die Probe  $Fe_6Ge_{32}Se_{62}$  auf. Die kristallinen Bestandteile waren GeSe, GeSe<sub>2</sub> und FeSe. Die folgenden Proben zeigten zunächst das schwache Röntgenmuster von GeSe, das mit steigendem Germaniumgehalt immer stärker wurde. Die letzte Probe dieser Messreihe bestand fast vollständig aus kristallinem GeSe.

### 4.7.2 Dichten und molare Volumen der Gläser

Die Dichtebestimmung der Proben erfolgte nach der Archimedes-Methode. Als Flüssigkeit verwendete man Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub>), das mit Hilfe eines Thermostaten auf 25 °C gehalten wurde. Die Dichte von CCl<sub>4</sub> beträgt bei 25 °C 1,58455 g/ml [71Bör].

Die Probe wurde an der Luft gewogen ( $m_L$ ), anschließend tauchte man sie in CCl<sub>4</sub> und ermittelte das Gewicht  $m_{CCl4}$ . Aus der Differenz der beiden Massen und der bekannten Dichte von CCl<sub>4</sub> ( $\rho_{CCL4}$ ) berechnete man das Volumen der Probe.

$$V_{(Probe)} = \frac{m_L - m_{CCL4}}{\rho_{CC14}}$$

Für die Dichte der Probe gilt dann:

$$\rho_{(Probe)} = \frac{m_L}{V_{(Probe)}}$$

Aus den Dichten und der molaren Masse der Proben lassen sich die molaren Dichten berechnet. Die Berechnung erfolgte über die folgende Gleichung:

$$V_{m} = \frac{x_{Fe}M_{Fe} + x_{Ge}M_{Ge} + x_{Se}M_{Se}}{\rho_{(Probe)}}$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in folgenden Diagrammen dargestellt.



Abb. 4-6: Dichten der Glasproben



Abb. 4-7: molare Volumen der Glasproben

Das molare Volumen bleibt bei allen drei Messreihen bis zu einer Konzentration von  $x_{Ge} \sim 0.28$  bei einem Wert von  $V_m \sim 17.5$  cm<sup>3</sup>/mol nahezu konstant. Bei steigender Germaniumkonzentration steigt das molare Volumen stark an. Der maximale Wert aller drei Meßreihen ist bei einer Eisenkonzentration von 4 at% und einer Germaniumkonzentration von 32 at% zu verzeichnen. In der Messreihe mit 2 at% Fe liegt das Maximum bei 33,5 at% Ge und in der Messreihe mit 6 at% Fe bei 32 at% Ge. Die maximalen Werte liegen im Bereich der binären Verbindung GeSe<sub>2</sub>. Der Kurvenverlauf im Bereich des Maximums ist unabhängig vom Zustand der Proben. In diesem Bereich treten sowohl glasige als auch kristalline Proben auf. So ist die Probe am Maximum der Messreihe mit 4 at% Fe glasig. Die Proben am Maximum der Messreihen mit 2 at% Fe und 6 at% Fe sind kristallin.

Im allgemeinen führt der ungeordnete Zustand in Gläsern zu einem höheren molaren Volumen als der geordnete Zustand im Kristall (s. Abb. 4-1). Die erhöhten Werte des molaren Volumens liegen in einem Konzentrationsbereich ( $x \sim 33$  at% Ge), in dem kristalline und glasige Proben nebeneinander vorliegen (s. Abb. 4-5), d.h. gerade in diesem Bereich sollte auch in den Gläsern der Ordnungszustand besonders hoch sein, da im Grenzbereich zwischen Glas und kristallinem Bereich die Nahordnung in den Gläsern besonders ausgeprägt ist. Mit dem erhöhten Ordnungszustand sollte sich das molare Volumen eigentlich vermindern. Das Gegenteil ist in diesem Bereich der Fall.

[83Fel2] findet im Ge-Se-System bei einer Germaniumkonzentration von 33 at% ebenfalls ein Maximum in der  $V_m/x_{Ge}$ -Kurve. Er führt das erhöhte molare Volumen auf das dreidimensionale Netzwerk in glasigem  $GeSe_2$  zurück. Das molare Volumen am Maximum beträgt ~18,2 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> [83Fel2]. Die Probe  $Fe_2Ge_{33,5}Se_{64,5}$  hat ein molares Volumen von 23,27 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, das ist der größte Wert dieser Messreihe. Die Messreihe Fe4GexSe96-x weist ihren maximalen Wert von 28,6 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> bei einer Germaniumkonzentration von 32 at% auf, welches der höchste Wert für das molare Volumen der drei Messreihen ist. Der Maximalwert der Messreihe Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub> beträgt 18,4 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> bei einer Germaniumkonzentration von 32 at%. Dieser entspricht dem Wert von glasigem GeSe<sub>2</sub> im System Ge-Se, den [83Fel2] ermittelt hat. Die Maximalwerte der Proben mit 2 bzw. 4 at% Fe liegen deutlich darüber. Die Teilchen der Gläser dieser Zusammensetzung sind wesentlich weiter voneinander entfernt, d.h. die Packung in diesen Gläsern ist wesentlich ungeordneter als beim GeSe<sub>2</sub>-Glas im System Ge-Se. Es ist davon auszugehen, dass in den Proben, die bis zu 4 at% Fe enthalten keine Netzstruktur wie beim glasigen GeSe<sub>2</sub> vorhanden ist, sondern die Teilchen in diesen Gläsern lockerer gepackt sind. Eventuell führen Abstoßungseffekte bei einer bestimmten Eisenkonzentration zu einem erhöhtem Platzbedarf der Teilchen. Die Fe-Ge-Se-Probe, die 6 at% Fe enthält, zeigt mit ihrem relativ kleinen Wert für das molare Volumen, dass Germaniumdiselenid, wie im Ge-Se-System, Netzstruktur besitzt.

## 4.7.3 Kristallisationsstufen

#### 4.7.3.1 Thermische Effekte und kristallisierte Substanzen

Die Proben wurden in einem Quarzglastiegel unter Vakuum eingeschmolzen und in der DSC vermessen. Anhand der Thermogramme ermittelte man die Kristallisationstemperaturen. Alle Temperaturen wurden als Onset-Temperaturen mit Hilfe des Programms Netzsch TA bestimmt. Die kristallisierten Substanzen bei den jeweiligen Temperaturen wurden mit Hilfe von Heizkameraaufnahmen röntgenographisch ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| Probe   | Rekristallisationstemp./ °C      | kristallisierte Substanz                              |
|---|----------------------------------|---|
| Fe <sub>2</sub> Se <sub>98</sub>                  | 87,9                             | Se  |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>78</sub> | 370,8<br>388,2<br>463,1          | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 2         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>76</sub> | 371,1<br>387,2<br>454,1          | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 2         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>74</sub> | 371,1<br>385,7<br>447,6          | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 2         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>28</sub> Se <sub>70</sub> | 368,3<br>412,2                   | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub>                       |
| $Fe_2Ge_{36}Se_{62}$                              | 442,0<br>531,4                   | GeSe₂<br>FeSe   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>60</sub> | 368,9<br>430,9<br>451,9<br>526,3 | GeSe<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 3<br>FeSe       |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>58</sub> | 364,2<br>413,8<br>426,4<br>444,5 | GeSe<br>Substanz 4<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 3 |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>74</sub> | 359,1<br>374,2<br>468,8          | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 2         |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>72</sub> | 370,8<br>375,7<br>450,0          | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 2         |
| $Fe_4Ge_{29,33}Se_{66,67}$                        | 427,4<br>446,7                   | GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 2                       |
| Fe₄Ge <sub>36</sub> Se <sub>60</sub>              | 344,6<br>425,1<br>450,0          | GeSe<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 3               |
| Fe₄Ge <sub>38</sub> Se <sub>58</sub>              | 306,6<br>343,9<br>389,5<br>444,1 | Substanz 5<br>GeSe<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 3 |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>74</sub> | 363,7<br>470,4                   | Substanz 1<br>Substanz 3                              |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>72</sub> | 362,7<br>367,7<br>457,0          | Substanz 1<br>GeSe <sub>2</sub><br>Substanz 3         |

# Tab. 4-4:Rekristallisationstemperaturen und die kristallisierten Substanzen von Glä-<br/>sern im System Fe-Ge-Se

Beim Aufheizen der Probe  $Fe_2Se_{98}$  kristallisierte zuerst Selen bei 87,9 °C. Aus den Röntgenmuster der Heizkameraaufnahme geht hervor, dass im Anschluss an die Selenkristallisation  $FeSe_2$ kristallisierte. Eine Temperatur war für diesen Vorgang nicht ermittelbar, da die DSC kein weiteres exothermes Signal anzeigte. Offensichtlich war die Konzentration der kristallisierten Substanz und die Kristallisationsenthalpie zu gering. In der Probenmischung waren lediglich 2 at% Eisen enthalten. Aufgrund der geringen Konzentration war die Wahrscheinlichkeit, dass genügend Teilchen aufeinander treffen, die zur Keimbildung führten sehr gering, dies führte zu einer sehr langsamen Keimbildung und Keimwachstum (s. auch Formel in Kap. 4.7.6). Bei 10 °C/min in der DSC wurde deshalb die Kristallisation unterdrückt. Bei einer Heizrate von 3 °C/h in der Heizkamera waren die Bedingungen erfüllt, die zu einer Kristallisation eisenhaltiger Verbindungen führte. Das Röntgenmuster von FeSe<sub>2</sub> begann bei der Temperatur sichtbar zu werden, bei der das Beugungsmuster von Selen verschwand. Die Kristallisationstemperatur von FeSe<sub>2</sub> fiel mit dem Schmelzpunkt von Selen zusammen, der bei 218,7 °C bestimmt werden konnte. Bei ~511 °C kristallisierte FeSe.

Die Proben  $Fe_2Ge_{20}Se_{78}$ ,  $Fe_2Ge_{22}Se_{76}$  und  $Fe_2Ge_{24}Se_{74}$  zeigten jeweils das gleiche Röntgenmuster. Zuerst kristallisierte  $FeSe_2$ . Der dazugehörende exotherme Peak trat auch bei diesen Proben nicht auf. Bei ~371 °C kristallisierte die Substanz 1, die nicht identifiziert werden konnte. Die Verbindung GeSe<sub>2</sub> kristallisierte anschließend bei ~387 °C. Im Temperaturbereich von 447,6 bis 463,1 °C kristallisierte die Substanz 2. Die letzte Kristallisationsstufe war FeSe

Die DSC-Kurve der Probe  $Fe_2Ge_{28}Se_{70}$  weist zwei exotherme Peaks auf. Der Peak bei 368,3 °C konnte der Kristallisation von Substanz 1 zugeordnet werden. Bei 412,2 °C kristallisierte GeSe<sub>2</sub>. Zusätzlich konnten die Verbindungen FeSe<sub>2</sub> und FeSe röntgenographisch nachgewiesen werden. FeSe war, wie bei jeder der untersuchten Glasproben, die letzte Kristallisationsstufe.

Die Probe  $Fe_2Ge_{36}Se_{62}$  weist zwei Kristallisationsstufen auf. Bei 442,0 °C kristallisierte  $GeSe_2$ . Der schwache exotherme Peak bei 531,4 °C wurde durch die Kristallisation von FeSe verursacht.

Die erste Kristallisationsstufe der Probe  $Fe_2Ge_{38}Se_{60}$  war GeSe, das bei 368,9 °C kristallisierte. Bei 430,9 °C kristallisierte GeSe<sub>2</sub>. Die dritte Kristallisationsstufe war die Substanz 3, deren exotherme Peak bei 451,9 °C lag. Als letzte Verbindung trat FeSe auf, das bei 526,3 °C kristallisierte. Eine weitere Verbindung konnte aus der Heizkameraaufnahme bestimmt werden. Die Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  kristallisierte bei etwas niedrigerer Temperatur als  $GeSe_2$ . Die genaue Temperatur konnte nicht bestimmt werden, da kein entsprechender Peak in der DSC-Kurve vorhanden war.

GeSe war, wie bei den beiden Proben zuvor, die erste kristallisierende Substanz der Probe  $Fe_2Ge_{40}Se_{58}$ . Die Kristallisationstemperatur betrug 364,2 °C. In der DSC-Kurve trat bei 413,8 °C ein exothermer Peak auf, der sich als Schulter des darauf folgenden Peaks bemerkbar machte. Ein

dazugehörendes Röntgenmuster konnte auf der Heizkameraaufnahme nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich war die Konzentration der kristallisierten Substanz zu niedrig und die Intensität des Röntgenmusters zu schwach, um röntgenografisch erfasst zu werden. Bei 426,4 °C kristallisierte GeSe<sub>2</sub>. Anschließend erfolgte die Kristallisation der Substanz 3 bei 444,5 °C. Röntgenographisch konnten Fe<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>, das zwischen der Kristallisationstemperaturen von GeSe und GeSe<sub>2</sub> kristallisierte, und FeSe bestimmt werden.

Die Proben  $Fe_4Ge_{22}Se_{74}$  und  $Fe_4Ge_{24}Se_{72}$  zeigten das gleiche Rekristallisationsverhalten. Die Substanz 1 kristallisierte bei der Probe  $Fe_4Ge_{33}Se_{74}$  bei 359,1 °C und bei der Probe  $Fe_4Ge_{24}Se_{72}$  bei 370,8 °C. Die zweite kristallisierte Substanz war  $GeSe_2$ , deren exothermer Peak bei der Probe  $Fe_4Ge_{22}Se_{74}$  bei 374,2 °C und bei der Probe  $Fe_4Ge_{24}Se_{72}$  bei 375,7 °C bestimmt wurde. Substanz 2 kristallisierte bei der Probe  $Fe_4Ge_{22}Se_{74}$  bei 468,8 °C. Bei einer um fast 19 °C niedrigeren Temperatur, 450 °C, erfolgte die Kristallisation dieser Verbindung bei der Probe  $Fe_4Ge_{24}Se_{72}$ . Die Heizkamera zeigte darüber hinaus die Röntgenmuster von  $FeSe_2$ , sowie FeSe als letzte Kristallisationsstufe.

Die DSC-Kurve der Probe  $Fe_4Ge_{29,33}Se_{66,67}$  weist lediglich zwei exotherme Peaks auf. Dem ersten exothermen Peak bei 427,4 °C konnte die Verbindung  $GeSe_2$  zugeordnet werden. Der zweite Peak bei 452 °C wurde durch die Kristallisation von Substanz 2 verursacht. Röntgenographisch wurden die eisenhaltigen Verbindungen  $FeSe_2$ ,  $Fe_2GeSe_4$  und FeSe nachgewiesen.

Die erste kristallisierte Substanz der Probe  $Fe_4Ge_{36}Se_{60}$  war GeSe, deren exothermer Peak bei 344,6 °C bestimmt werden konnte. GeSe<sub>2</sub> kristallisierte bei 425,1 °C. Dem exothermen Peak bei 450,0 °C konnte der Substanz 3 zugeordnet werden. Die eisenhaltigen Verbindungen FeSe<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> und FeSe konnten ausschließlich anhand ihrer Röntgenmuster auf der Heizkameraaufnahme ermittelt werden. Die dazugehörenden exothemen Peaks waren thermoanalytisch nicht erfassbar.

Die Probe  $Fe_4Ge_{38}Se_{58}$  wies im Gegensatz zur Probe  $Fe_4Ge_{36}Se_{60}$  einen breiten kleinen exothermen Peak bei 306,6 °C auf. In diesem Temperaturbereich sind auf der Heizkameraaufnahme keine Beugungsmuster zu sehen, da die kristallisierte Substanz in zu geringer Konzentration auftrat. Der weitere Kristallisationsverlauf entsprach dem der Probe  $Fe_4Ge_{36}Se_{60}$ . GeSe kristallisierte bei einer Temperatur von 343,9 °C. Der exotherme Peak bei 389,5 °C wurde durch die Kristallisation von  $GeSe_2$  verursacht. Die Substanz 3 kristallisierte bei 444,1 °C. Röntgenographisch wurden, wie bei der vorangegangenen Probe, die drei eisenhaltigen Phasen  $FeSe_2$ ,  $Fe_2GeSe_4$  und FeSe nachgewiesen.

Die Probe  $Fe_6Ge_{20}Se_{74}$  zeigte einen exothermen Peak bei 363,7 °C, der durch die Kristallisation von Substanz 1 verursacht wurde. Bei 470,4 °C kristallisierte die Substanz 3. Die Heizkameraaufnahme weist darüber hinaus die ternäre Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  auf. Als letzte Kristallisationsstufe ist FeSe röntgenographisch nachweisbar. Der erste exotherme Peak der DSC-Kurve der Probe  $Fe_6Ge_{22}Se_{72}$  liegt bei 362,7 °C und konnte der Substanz 1 zugeordnet werden. Bei 367,7 °C kristallisierte GeSe<sub>2</sub>. Die Substanz 3 konnte bei 457,0 °C kristallin nachgewiesen werden.

#### 4.7.3.2 Rekristallisationsverhalten von GeSe<sub>2</sub>



**Abb. 4-8:** Rekristallisationstemperaturen von GeSe<sub>2</sub>

Die Rekristallisation von GeSe<sub>2</sub> beginnt, unabhängig von der Eisenkonzentration, bei einem Germaniumgehalt von 18 at%. Proben mit einer geringeren Germaniumkonzentration weisen keine GeSe<sub>2</sub>-Kristallisation auf. Im glasigen Ge-Se-System zeigen Proben mit einem Germaniumgehalt bis einschließlich 15 at% Ge ebenfalls keine Rekristallisation [97Wan]. Die Rekristallisationstemperaturen der drei Messreihen Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub>, Fe<sub>4</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>96-x</sub> und Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub> steigen mit der Germaniumkonzentration bis zu dem Wert  $x_{Ge} = 0,33$  at% von ~ 370 °C auf 450 °C. Zum Vergleich dazu steigt in amorphen Ge-Se-Legierungen die Rekristallisationstemperaturen gleichmäßig von 86 bis 490 °C im Konzentrationsbereich von 0 bis 33 at% Ge [90Gok]. Die Probe mit der

Zusammensetzung  $Ge_{18}Se_{82}$  kristallisiert bei 320 °C [97Wan]. Die Proben mit der gleichen Germaniumkonzentration, die 2 bis 6 at% Eisen enthielten, kristallisieren bei einer um etwa 50 °C höheren Temperatur.

Nimmt die Germaniumkonzentration weiter zu, erniedrigt sich die Rekristallisationstemperatur wieder. Je höher der Eisengehalt in den Proben ist, desto steiler fällt die Temperatur in diesem Bereich ab.



Abb. 4-9: Peakflächen der Rekristallisation von GeSe<sub>2</sub>

Von 18 at% Germanium steigt die Peakfläche der Rekristallisation von  $GeSe_2$  zunächst mit der Germaniumkonzentration an. Je mehr Germanium sich in der Mischung befindet, desto mehr  $GeSe_2$  kann sich bilden, das beim Aufheizen in der DSC kristallisiert.

Darauf folgt ein starkes Absinken der Peakfläche, wobei ein Minimum im Bereich von 33 at% Ge erreicht wird. Die Proben  $Fe_2Ge_{32,33}Se_{66,67}$ ,  $Fe_2Ge_{33,5}Se_{64,5}$ ,  $Fe_4Ge_{33,5}Se_{62,5}$  und  $Fe_6Ge_{32}Se_{62}$  sind kristallin bzw. teilkristallin und weisen, als einen kristallinen Bestandteil,  $GeSe_2$  auf. Da bereits große Teile von  $GeSe_2$  in diesen Proben kristallin vorliegen, sind nur geringe Mengen von glasigem  $GeSe_2$  zur Kristallisation zu bringen. Dies führt zu einer kleineren Peakfläche.

Steigt der Germanumgehalt über 33 at%, vergrößert sich die Peakfläche wieder und fällt dann abermals ab. Zwischen den Germaniumkonzentrationen von 33,3 at% und 50 at% liegen  $GeSe_2$  und GeSe vor. Steigt die Germaniumkonzentration von  $x_{Ge} = 33,3$  at% an, so verringert sich der Anteil von GeSe<sub>2</sub> zu Gunsten von GeSe.

#### 4.7.4 Glasbildungstendenzen im System Fe-Ge-Se

Die Glasbildungstendenz gibt an, wie leicht sich der Glaszustand aus der Schmelze erhalten lässt. Um eine aussagefähige Größe zu erhalten, sind zuvor einige Überlegungen anzustellen.

Die Glasübergangstemperatur allein gibt keinen ausreichenden Hinweis auf die Glasbildungstendenz. Alle Gläser haben bei der Temperatur  $T_g$  annähernd den gleichen Wert für die Viskosität und befinden sich in einem Zwischenzustand zwischen fester und flüssiger Phase. Beim Aufheizen über  $T_g$  ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von entscheidender Bedeutung. Wenn die Viskosität sehr schnell abfällt, erhöht sich die Diffusionsrate dementsprechend. Dies ist ein relevanter Faktor für die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Ein kleines Interval  $T_g$  -  $T_r$  bedeutet, dass das Glas strukturelle Einheiten enthält und eine hohe Kristallisationstendenz aufweist. Ein kleines Temperaturintervall  $T_r$  -  $T_m$  zeigt, dass die bei  $T_r$  kristallisierte Phase einen relativ niedrigen Schmelzpunkt aufweist, so dass die ursprüngliche Schmelze bei einer relativ niedrigen Temperatur erstarrt. Dieser Umstand begünstigt die Glasbildung.

Aus diesen Betrachtungen kann eine einfache Beziehung aufgestellt werden, die eine numerische Messung der Glasbildungstendenz ermöglicht [72Hru].

$$K_{gl} = \frac{T_r - T_g}{T_m - T_r}$$

T<sub>g</sub>: Glasübergangstemperatur

T<sub>r</sub>: Rekristallisationstemperatur

T<sub>m</sub>: Schmelztemperatur

Für jede Rekristallisationsstufe wurden für die Proben der drei Messreihen die Glasbildungstendenz berechnet. Im Bereich, in dem kristalline neben glasigen Proben vorkamen (das ist der Bereich um den Wert  $x_{Ge} = 33,3$  at%), beobachtete man eine starke Vergrößerung des molaren Volumens. Die Ursachen für diese Beobachtung standen außerhalb des gewöhnlichen Verhaltens von Gläsern und wurden nicht in der Gleichung zur Berechnung der Glasbildungstendenz berücksichtigt. Aus diesem Grund erfolgte die Ermittlung der Glasbildungstendenz ausschließlich für die Proben mit dem typischen Glasverhalten außerhalb dieses Bereiches. Die berechneten Glasbildungstendenzen trug man für jede rekristallisierte Substanz gegen die Germaniumkonzentration auf.

#### 4.7.4.1 Die Glasbildungstendenz der Substanz 1



**Abb. 4-10:** Glasbildungstendenzen der Substanz 1 der Messreihen Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub>, Fe<sub>4</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>96-x</sub> und Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub>

Die Glasbildungstendenz der Substanz 1 nimmt bei allen drei Messreihen mit wachsender Germaniumkonzentration ab. Die Tendenz ist auch bei der Zunahme der Eisenkonzentration zu beobachten. Nach [72Hru] sind, bei einem  $K_{gl}$ -Wert von 0,5, Gläser einfach herzustellen, nämlich durch freies Abkühlen der geschmolzenen Probe an der Luft. Erreicht die Glasbildungstendenz einen Wert, der um 0,1 liegt, sind Gläser nur noch schwer darstellbar. In diesem Fall ist die Einhaltung von bestimmten experimentellen Bedingungen erforderlich, um die Proben im Glaszustand zu erhalten. Die ersten Proben aller drei Messreihen weisen eine Glasbildungstendenz von 0,36 auf. Dieser Wert liegt unter dem idealen Wert von 0,5. Die Gläser dieser Zusammensetzung waren deshalb nicht einfach durch bloßes Abkühlen an der Luft darstellbar. Statt dessen wurden sie in Eiswasser abgeschreckt. Mit ansteigender Germaniumkonzentration fällt die Glasbildungstendenz und erreichte im Konzentrationsbereich zwischen  $x_{Ge} = 0,22$  und 0,24 at% bei den Messreihen Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub> und Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub> einen konstanten Wert. Anschließend verringert sich die Glasbildungstendenzen erneut mit steigendem Germaniumgehalt. Dagegen fallen die K<sub>gl</sub>-Werte der Messreihe Fe<sub>4</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>96-x</sub> im gesamten Konzentrationsbereich kontinuierlich ab. Die Probe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>28</sub>Se<sub>70</sub> weist einen K<sub>gl</sub>-Wert von 0,13 auf. Dieser Wert liegt nur wenig über dem Wert von 0,1. Die Darstellung einer glasigen Probe dieser Zusammensetzung war nur durch die große Abkühlgeschwindigkeit beim Abschrecken in Eiswasser zu erzielen. Die folgende Probe dieser Messreihe befand sich bereits in einem weitgehend kristallinen Zustand.

#### 4.7.4.2 Die Glasbildungstendenz der Verbindung GeSe<sub>2</sub>



**Abb. 4-11:** Glasbildungstendenzen der Verbindung  $GeSe_2$  der Messreihen  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ ,  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  und  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$ 

Die Glasbildungstendenz der Verbindung  $GeSe_2$  nimmt mit steigender Germanium- und Eisenkonzentration ab. Die K<sub>gl</sub>-Werte der ersten Proben liegen um 0,41. Dieser Wert ist etwas höher als der entsprechende Wert der Substanz 1, der bei 0,36 liegt. Die K<sub>gl</sub>-Kurve der Messreihe  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$  verläuft am Beginn sehr flach. Bei  $x_{Ge} = 20$  at% erhöht sich die negative Steigung. Ab  $x_{Ge} = 22$  at% hat die  $K_{gl}$ -Kurve die gleiche Steigung wie am Anfang. Die Messreihe  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  zeigt ebenfalls am Beginn einen flach abfallenden Kurvenverlauf, deren Steigung ab der Germaniumkonzentration von 22 at% zunimmt. Die  $K_{gl}$ -Kurve der Messreihe  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$  weist im Konzentrationsbereich zwischen  $x_{Ge} = 22$  und 24 at% eine sehr schwache negative Steigung auf. Der übrige Kurvenverlauf ist vergleichsweise stark abfallend. Die Probe  $Fe_2Ge_{28}Se_{70}$  weist einen  $K_{gl}$ -Wert von 0,26 auf. Der entsprechende Wert der Probe  $Fe_6Ge_{27,33}Se_{66,67}$  beträgt 0,13. Beide Werte liegen über 0,1. Die Glasbildung von GeSe<sub>2</sub> war bei diesen Werten, wenn auch unter Einhaltung besonderer Bedingungen, möglich. Ohne die hohe Abkühlgeschwindigkeit beim Abschrecken der Proben in Eiswasser wären keine Gläser entstanden. Im Vergleich zur Glasbildung stendenz von Verbindung 1 beginnen die  $K_{gl}$ -Kurven von GeSe<sub>2</sub> bei höheren Werten und gleichen sich im weiteren Verlauf den Werten der Substanz 1 an.

#### 4.7.4.3 Die Glasbildungstendenz der Substanz 2



Abb. 4-12: Glasbildungstendenzen der Substanz 2 der Messreihen  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$  und  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$ 

Die Substanz 2 trat nur bei den beiden Messreihen  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$  und  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  auf. Entsprechend dem Kurvenverlauf der Glasbildungstendenz der Verbindung  $GeSe_2$ , nehmen die  $K_{gl}$ -Werten beider Messreihen der Substanz 2 im Konzentrationsbereich zwischen  $x_{Ge} = 0,18$  und 0,2 bzw 0,22 at% nur sehr langsam ab. Bei weiter ansteigendem Germaniumgehalt nimmt die Glasbildungstendenz stark ab. Die  $K_{gl}$ -Werte liegen im Bereich zwischen 0,74 und 0,47. Diese Werte liegen wesentlich höher als die Glasbildungstendenzen der Substanz 1 und GeSe<sub>2</sub>. Die Substanz 2 neigt eher zur Glasbildung als die Substanz 1 und GeSe<sub>2</sub>. Dies ist auch der Grund, warum die kristallinen Proben der drei Messreihen im Röntgenmuster GeSe<sub>2</sub> und eine unbekannte Substanz aufweisen, die offensichtlich mit der Substanz 1 in Verbindung zu bringen ist. Die Substanz 2 kommt unter den Präparationsbedingungen nicht zur Kristallisation.

#### 4.7.4.4 Die Glasbildungstendenz der Substanz 3



Abb. 4-13: Glasbildungstendenz der Substanz 3 der Messreihe Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub>

Das Aussehen der K<sub>gl</sub>-Kurve ähnelt dem der Substanz 2 und der Messreihe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub>. Der anfängliche Verlauf der Kurve wird durch einen leichten Abfall der K<sub>gl</sub>-Werte geprägt. Anschließend erfolgt eine stärkere Verringerung der Glasbildungstendenz. Die Probe Fe<sub>6</sub>Ge<sub>27,33</sub>Se<sub>66,67</sub> weist einen  $K_{gl}$ -Wert auf, der mit 0,19 wesentlich unter dem der Substanz 2 im gleichen Konzentrationsbereich liegt. Die Substanz 3 lässt sich bei Proben mit einer höheren Germaniumkonzentration schwerer im Glaszustand erhalten als die Substanz 2 im gleichen Konzentrationsbereich.

Betrachtet man die  $K_{gl}$ -Werte der Substanz 1, GeSe<sub>2</sub>, Substanz 2 und Substanz 3, so stellt man eine Erhöhung der Glasbildungstendenzen in der Reihenfolge der aufgezählten Substanzen fest. Jede Probe zeigte mehrere Kristallisationsstufen. Die Rekristallisationstemperaturen variieren, die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen bleiben bei der Berechnung von  $K_{gl}$  bei jeder Probe konstant. Vergleicht man die Glasbildungstendenzen der kristallisierten Substanzen untereinander, sind vor allem die Rekristallisationstemperaturen für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich. Die Rekristallisationstempeatur der Substanz 1 beträgt im Durchschnitt 367,4 °C, die der Verbindung GeSe<sub>2</sub> war 384 °C. Die Rekristallisationstemperaturen der Substanz 2 und 3 sind sich sehr ähnlich und betragen jeweils im Durchschnitt 457,2 und 457,3 °C. Es zeigt sich, dass je höher die Rekristallisationstemperatur ist, desto leichter lässt sich der Glaszustand erzielen.

## 4.7.5 Die Glasübergangstemperaturen und △c<sub>p</sub>-Werte

Beim Aufheizen von Gläsern über die Glasübergangstemperatur erfolgt eine deutliche Erniedrigung der Viskosität. Dies führt zu einer besseren Beweglichkeit der Atome und Moleküle im Glas. Die Folge hiervon ist eine Erhöhung der spezifischen Wärme  $c_p$ , die zu einer endothermen Verschiebung der DSC-Kurve führt. Es entsteht eine Stufe in der Grundlinie. Die Glasübergangstemperaturen der Proben wurden als Onset-Temperaturen dieser Stufen bestimmt.



**Abb. 4-14:** Glasübergangstemperaturen der Messreihen  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ ,  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  und  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$ 

## 4.7.5.1 Glasübergangstemperaturen der Messreihe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub>

Die niedrigste Glasübergangstemperatur zeigt die Probe  $Fe_2Ge_{18}Se_{80}$  mit 169,2 °C. Mit steigendem Germaniumgehalt erhöht sich der T<sub>g</sub>-Wert. Die weitgehend kristalline Probe  $Fe_2Ge_{33,5}Se_{64,5}$  weist eine für die Steigung der Gerade zu niedrige Glasübergangstemperatur auf. Anschließend erfolgt noch einmal ein steiler Anstieg der Kurve auf 362,8 °C bei einer Germaniumkonzentration von 36 at%. Bei den beiden folgenden Proben erniedrigt sich die Glasübergangstemperatur kontinuierlich auf einen Wert von 316,1 °C bei x<sub>Ge</sub> = 40 at%.

#### 4.7.5.2 Glasübergangstemperturen der Messreihe Fe<sub>4</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>96-x</sub>

Mit einer Glasübergangstemperatur von 198,7 °C beginnt die Tg-Kurve bei einen um fast 10 °C höheren Wert als bei der Messreihe  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$ . Anschließend steigt die Glasübergangstemperatur mit dem Germaniumgehalt bis zur Probe  $Fe_4Ge_{32}Se_{62}$ . Beim Übergang von der Germaniumkonzentration  $x_{Ge} = 32$  auf 33,5 at% erfolgt ein steiler Abfall der T<sub>g</sub>-Kurve von 287,2 °C auf 230, 5 °C. Anschließend erfolgt ein leichter Anstieg der Glasübergangstemperatur bis auf 243,4 °C bei  $x_{Ge} = 38$  at%.

#### 4.7.5.3 Glasübergangstemperaturen der Messreihe Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub>

Die Probe  $Fe_6Ge_{18}Se_{76}$  weist eine Glasübergangstemperatur von 203,9 °C auf. Mit steigendem Germaniumgehalt erhöht sich der T<sub>g</sub>-Wert auf 360,9 °C bei x<sub>Ge</sub> = 27,33 at%. Anschließend erfolgt ein starker Abfall der Kurve auf 241,4 °C bei 32 at% Ge. Die folgende Probe hat eine Glasübergangstemperatur von 243,2 °C. Ein weiteres Abfallen der T<sub>g</sub>-Kurve erfolgt beim Übergang von 33,5 auf 36 at% Ge auf 204 °C.

Die größte Steigung im ersten Teil des  $T_g$ -Kurvenverlaufes weisen die Messreihen  $Fe_6Ge_xSe_{94-x}$  und  $Fe_2Ge_xSe_{1-x}$  auf, die nahezu parallel verlaufen, wobei die Kurve der Messreihe  $Fe_2Ge_xSe_{1-x}$  zu niedrigeren Werten verschoben ist. Die geringste Steigung der Glasübergangstemperaturen im Konzentrationsbereich von 18 bis 32 at% weist die Messreihe  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  auf. In den Steigungen aller drei Messreihen macht sich bei der Germaniumkonzentration von 22 at% ein kleiner Höcker in Richtung höherer  $T_g$ -Werte bemerkbar.

In der folgenden Tabelle sind die Glasübergangstemperaturen mit den dazugehörigen  $\Delta c_p$ -Werten aufgeführt. Die  $\Delta c_p$ -Werte der Proben Fe<sub>4</sub>Ge<sub>22</sub>Se<sub>74</sub>, Fe<sub>6</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>74</sub> und Fe<sub>6</sub>Ge<sub>27,33</sub>Se<sub>66,67</sub> konnten nicht bestimmt werden, da sich innerhalb der Glasübergangsstufen kleine exotherme Peaks befanden.

| Probe   | T <sub>g</sub> / °C | ∆c <sub>p</sub> / J(g*K) <sup>-1</sup> |
|---|---------------------|--|
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>18</sub> Se <sub>80</sub>       | 169,2               | 0,25                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>78</sub>       | 201,5               | 0,22                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>76</sub>       | 236,7               | 0,09                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>74</sub>       | 248,9               | 0,21                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>28</sub> Se <sub>70</sub>       | 310,2               | 0,20                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>64,5</sub>   | 303,9               | 0,07                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>62</sub>       | 362,8               | 0,23                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>60</sub>       | 351                 | 0,14                                   |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>58</sub>       | 316,1               | 0,26                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>18</sub> Se <sub>78</sub>       | 198,7               | 0,09                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>76</sub>       | 205,7               | 0,12                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>74</sub>       | 232,5               |  |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>72</sub>       | 241,4               | 0,17                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>29,33</sub> Se <sub>66,67</sub> | 271,4               | 0,03                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>32</sub> Se <sub>62</sub>       | 287,2               | 0,09                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>62,5</sub>   | 230,5               | 0,02                                   |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>58</sub>       | 243,4               | 0,04                                   |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>18</sub> Se <sub>76</sub>       | 198,7               | 0,07                                   |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>74</sub>       | 203,9               |  |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>72</sub>       | 221,1               | 0,14                                   |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>70</sub>       | 257,5               | 0,12                                   |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>27,33</sub> Se <sub>66,67</sub> | 284,1               |  |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>32</sub> Se <sub>62</sub>       | 360,9               | 0,04                                   |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>60,5</sub>   | 241,4               | 0,05                                   |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>58</sub>       | 243,2               | 0,09                                   |

 $\textbf{Tab. 4-5:} \quad \ \ T_g \text{ und } \Delta c_p \text{ der Fe-Ge-Se-Gläser}$ 

Die Gläser der Zusammensetzung  $Ge_{20}Se_{80}$  haben eine Glasübergangstemperatur von 125 °C [98Sau]. Die Fe-Ge-Se Gläser mit dem gleichen Germaniumgehalt weisen einen um ca. 80 °C höheren Wert auf (Fe<sub>2</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>78</sub>: T<sub>g</sub>=201,5°C; Fe<sub>4</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>76</sub>: T<sub>g</sub>=205,7°C; Fe<sub>6</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>74</sub>: T<sub>g</sub>=203,9 °C). Dagegen gibt [90Gok] die Erhöhung der Glasübergangstemperatur im Bereich von 40 bis 400 °C mit steigendem Germaniumgehalt von 0 bis 33 at% Ge an. Der Vergleich mit den oben angegebenen Tabellenwerten zeigt, dass die Glasübergangstemperaturen der eisenhaltigen Gläser ebenfalls

in diesem Temperaturbereich liegen. Allerdings erfolgt nicht im gesamten Konzentrationsbereich, wie bei den Ge-Se-Gläsern, eine kontinuierliche Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Wie [98Sau] angibt, ist der Grund für die Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit dem Germaniumgehalt das immer dichter werdende Netzwerk in der Glasstruktur, das den Festkörper starrer macht.

Zur Beurteilung der Vernetzung innerhalb der Gläser eignen sich die  $\Delta c_p$ -Werte viel besser als die Glasübergangstemperaturen, die eher ein Hinweis auf die Aktivierungsenergie beim Übergang vom Glaszustand in den Zustand der unterkühlten Schmelze liefern. Die  $\Delta c_p$ -Werte entsprechen der Differenz der Wärmekapazitäten des Glases und der dazugehörigen unterkühlten Schmelze nach dem Phasenübergang. Da die physikalischen Eigenschaften der unterkühlten Schmelzen beim Phasenübergang, unabhängig von ihrer Zusammensetzung, sehr ähnlich sind, lassen sich aufgrund der  $\Delta c_p$ -Werte Rückschlüsse auf den Zustand im Glas machen. Der  $\Delta c_p$ -Wert ist ein Maß für die Vernetzung und damit der Starrheit der Gläser vor dem Übergang zur unterkühlten Schmelze. Da die Viskosität und damit die Beweglichkeit der Teilchen nach dem Glasübergang im Zustand der unterkühlten Schmelze bei allen Proben gleich ist, hängt der  $\Delta c_p$ -Wert, als ein Maß der Beweglichkeit der Teilchen, ausschließlich vom Anfangszustand, dem Glaszustand ab.

### 4.7.5.4 $\Delta c_p$ -Werte der Messreihe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub>

Die Proben Fe<sub>2</sub>Ge<sub>18</sub>Se<sub>80</sub>, Fe<sub>2</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>78</sub>, Fe<sub>2</sub>Ge<sub>24</sub>Se<sub>74</sub>, Fe<sub>2</sub>Ge<sub>28</sub>Se<sub>70</sub>, Fe<sub>2</sub>Ge<sub>36</sub>Se<sub>62</sub> und Fe<sub>2</sub>Ge<sub>40</sub>Se<sub>58</sub> haben einen  $\Delta c_p$ -Wert, der über 0,2 J(g\*K)<sup>-1</sup> liegt. Diese vergleichsweise hohen  $\Delta c_p$ -Werte weisen auf einen hohen Vernetzungsgrad im Glaszustand der Proben hin, der die Beweglichkeit der Teilchen einschränkt und den Festkörper starrer macht. Dagegen weisen die Proben Fe<sub>2</sub>Ge<sub>22</sub>Se<sub>76</sub> und Fe<sub>2</sub>Ge<sub>33,5</sub>Se<sub>64,5</sub> einen sehr viel niedrigeren Wert für  $\Delta c_p$  auf. Die Probe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>33,5</sub>Se<sub>64,5</sub> ist weitgehend kristallin. Der Glasanteil in der Probe ist sehr gering, was den niedrigen  $\Delta c_p$ -Wert bewirkt. Im Gegensatz dazu ist die Probe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>22</sub>Se<sub>76</sub> vollkommen glasig und der geringe  $\Delta c_p$ -Wert ist auf den geringen Vernetzungsgrad im Glas zurückzuführen.

#### 4.7.5.5 $\Delta c_p$ -Werte der Messreihe Fe<sub>4</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>96-x</sub>

Lediglich die Proben  $Fe_4Ge_{20}Se_{76}$  und  $Fe_4Ge_{24}Se_{72}$  weisen einen  $\Delta c_p$ -Wert von über 0,1 J(g\*K)<sup>-1</sup> auf. Im Vergleich zu den anderen Proben dieser Messreihe ist der Vernetzungsgrad im Glaszustand relativ hoch. Die Proben  $Fe_4Ge_{33,5}Se_{62,5}$  und  $Fe_4Ge_{38}Se_{58}$  sind teilweise kristallin. Der Anteil des Glases in der Probe ist im Vergleich zu den anderen vollkommen glasigen Proben recht gering. Dies hat einen geringen  $\Delta c_p$ -Wert zur Folge. Eine Aussage über den Vernetzungsgrad im

Vergleich zu den glasigen Proben dieser Messreihe ist aus diesem Grund nicht möglich. Die übrigen Proben dieser Messreihe haben einen  $\Delta c_p$ -Wert unter 0,1 J(g\*K)<sup>-1</sup>. Der Vernetzungsgrad dieser Proben ist eher gering.

### 4.7.5.6 $\Delta c_p$ -Werte der Messreihe Fe<sub>6</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>94-x</sub>

Die Proben  $Fe_6Ge_{22}Se_{72}$  und  $Fe_6Ge_{24}Se_{70}$  weisen mit 0,14 bzw. 0,12  $J(g*K)^{-1}$  vergleichsweise hohe Werte innerhalb dieser Messreihe auf. Die Probe  $Fe_6Ge_{32}Se_{62}$  ist teilweise kristallin, daher ist der geringe  $\Delta c_p$ -Wert von 0,04  $J(g*K)^{-1}$  nicht zu interpretieren. Die übrigen Proben dieser Messreihe sind vollkommen glasig und weisen einen  $\Delta c_p$ -Wert auf, der teilweise deutlich unterhalb von 0,1  $J(g*K)^{-1}$  liegt. Diese Proben haben nur einen geringen Vernetzungsgrad im Glaszustand.

Der Vergleich aller drei Messreihen zeigt, dass die  $\Delta c_p$ -Werte und damit der Vernetzungsgrad der Gläser mit einer Eisenkonzentration von 2 at% erheblich höher sind als bei den sich kaum zu unterscheidenden Messreihen mit 4 und 6 at% Fe.

## 4.7.6 Kinetische Untersuchungen an Fe-Ge-Se-Gläsern

Die Glasproben wurden mit der DSC und den Heizraten 10; 5 und 2,5 °C/min untersucht. Mit Hilfe des Progamms Netzsch Thermokinetics 2 wurden die kinetischen Daten der einzelnen Rekristallisationsstufen ermittelt. Dazu verwendete man den Reaktionstyp der n-dimensionalen Keimbildung bzw. Keimwachstum nach Avrami und Erofeev. Diesem Reaktionstyp liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}t} = \mathbf{A} \cdot \exp\left(-\frac{\mathbf{E}_{a}}{\mathbf{R}\mathbf{T}}\right) \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{e} \cdot (-\ln(\mathbf{e}))^{(n-1)/n}$$

e = Konzentration des Eduktes

A = präexponentieller Faktor

 $E_a = Aktivierungsenergie$ 

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die angegebenen Rekristallisationstemperaturen  $T_{cr}$  wurden bei einer Heizrate von 10 °C/min ermittelt.

| Probe   | T <sub>cr</sub> / °C | n      | E <sub>a</sub> / (kJ/mol) | lgA/ s⁻¹ | gewichtete<br>Summe der Ab-<br>weichungsqua-<br>drate | rekristalli-<br>sierte Sub-<br>stanz |
|---|----------------------|--------|---------------------------|----------|---|--------------------------------------|
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>76</sub>     | 358,5                | 2,3266 | 111,3382                  | 6,7428   | 3,49039   | Substanz1                            |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>78</sub>     | 388,2                | 2,6428 | 88,2164                   | 4,6710   | 2,28623   | GeSe <sub>2</sub>                    |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>28</sub> Se <sub>70</sub>     | 412,2                | 2,5033 | 238,3606                  | 15,8646  | 0,24215   | GeSe <sub>2</sub>                    |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>62</sub>     | 442,0                | 2,2197 | 377,2268                  | 25,4604  | 4,46749   | GeSe <sub>2</sub>                    |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>58</sub>     | 389,5                | 2,0672 | 238,8982                  | 16,4741  | 0,72822   | GeSe <sub>2</sub>                    |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>56</sub>     | 373,0                | 2,1944 | 142,9788                  | 9,1527   | 9,92134   | GeSe <sub>2</sub>                    |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>56</sub>     | 436,4                | 1,8505 | 384,6032                  | 25,7993  | 4,58489   | Substanz3                            |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>74</sub>     | 470,4                | 1,8950 | 393,3379                  | 25,1190  | 3,84166   | Substanz3                            |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>58</sub>     | 450,6                | 2,0195 | 379,9272                  | 25,2534  | 2,12065   | Substanz3                            |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>56</sub>     | 431,5                | 1,8728 | 384,4607                  | 25,7972  | 2,12757   | Substanz3                            |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>54</sub>     | 449,8                | 2,0511 | 449,0414                  | 30,4642  | 4,14143   | Substanz3                            |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>62,5</sub> | 308,0                | 1,7038 | 117,4124                  | 7,8607   | 10,8250   | Substanz5                            |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>32</sub> Se <sub>62</sub>     | 311,1                | 1,8718 | 103,3237                  | 6,6739   | 6,04152   | Substanz5                            |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>60,5</sub> | 309,2                | 1,6362 | 115,0264                  | 7,6383   | 15,86660  | Substanz5                            |

Tab. 4-6: kinetische Daten der Rekristallisation in Fe-Ge-Se-Gläsern

Die kinetischen Werte, wie die Dimension der Rekristallisation, die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor, wurden über die nichtlineare Regression mit dem Computerprogramm Thermokinetics 2 bestimmt. Die gewichtete Summe der Abweichungsquadrate ist ein Maß für die Differenz zwischen den gemessenen und den errechneten Werten. Je größer der Betrag für die gewichtete Summe der Abweichungsquadrate ist, desto fehlerhafter sind die bestimmten kinetischen Daten. Zur Beurteilung der Ergebnisse sind diese Fehlerbetrachtungen zu berücksichtigen.

Die kinetischen Daten der Substanz 1 konnte nur bei der Probe  $Fe_4Ge_{20}Se_{76}$  bestimmt werden. Die gewichtete Summe der Abweichungsquadrate beträgt 3,49039. Ein Vergleich mit anderen Proben ist nicht möglich. Die Dimension n der Rekristallisation nimmt den Wert von 2,3266 an. Vergleicht man die gewichtete Summe der Abweichungsquadrate mit den dazugehörigen Dimensionen der anderen Rekristallisationsstufen, weicht die Dimension maximal um den Wert  $\pm 0,3$ vom ermittelten Wert ab. Germaniumdiselenid konnte bei fünf Proben kinetisch untersucht werden. Die Dimensionen nehmen Werte zwischen 2,0 und 2,7 ein. Die gewichteten Summen der Abweichungsquadrate sind bei den Proben  $Fe_2Ge_{28}Se_{70}$  und  $Fe_4Ge_{38}Se_{58}$  mit 0,24215 bzw. 0,72822 besonders niedrig. Die Abweichungen in den Dimensionen der Rekristallisation sind zwischen diesen beiden Proben hoch. Probe  $Fe_2Ge_{28}Se_{70}$  hat einen Wert von 2,5033, Probe  $Fe_4Ge_{38}Se_{58}$  dagegen einen Wert von 2,0672. Die Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren unterscheiden sich kaum voneinander. Die Probe  $Fe_2Ge_{28}Se_{70}$  hat einerseits den kleineren Fehler, andererseits war der exotherme Rekristallisationspeak groß, einzeln und damit gut auszuwerten. Die Dimension n für GeSe<sub>2</sub> liegt damit näher bei 2,5033 als bei 2,0672.

Die Substanz 3 wurde bei fünf Proben kinetisch untersucht. Die Dimension n nimmt Werte zwischen 1,85 und 2,05. Die Probe  $Fe_6Ge_{36}Se_{58}$  hat die niedrigste gewichtete Summe der Abweichungsquadrate. Der n-Wert beträgt 2,0195. Einen nur geringfügig höheren Wert für die gewichtete Summe der Abweichungsquadrate weist die Probe  $Fe_6Ge_{38}Se_{56}$  auf. Ihr n-Wert beträgt 1,8728. Die Aktivierungsenergien liegen in einem Berech von 385 bis 393 kJ/mol. Probe  $Fe_6Ge_{40}Se_{54}$  hat einen deutlich höheren Wert von 449 kJ/mol. Dieser Wert fällt deutlich aus dem Rahmen und scheint mit einem großen Fehler behaftet zu sein. Das Gleiche gilt auch für den präexponentiellen Faktor der Probe. Der Wert dieser Probe beträgt 30,4642 s<sup>-1</sup>. Die entsprechenden Werte der anderen vier Proben liegen zwischen 25,1 und 25,8 s<sup>-1</sup>.

Der exotherme Peak der Substanz 5 war nur sehr klein. Daraus resultiert ein entsprechend großer Fehler, der sich in den Werten der gewichteten Summe der Abweichungsquadrate bemerkbar macht. Die Substanz 5 konnte von drei Proben untersucht werden. Den geringsten Fehler hat die Probe  $Fe_6Ge_{32}Se_{62}$ . Ihr Wert für die Dimension des Rekristallisationsvorganges beträgt 1,8718. Die Aktivierungsenergie hat einen Wert von 103,3237 kJ/mol und der präexponentielle Faktor ist 6,6739.

# 4.8 Diskussion

Um Vergleiche mit anderen Gläsern derselben Substanzklasse anstellen zu können, muss sichergestellt sein, dass die Proben bei der Präparation einer vergleichbaren Wärmebehandlung unterzogen wurden. Die Eigenschaften von Gläsern ist sehr von der Vorgehensweise bei der Präparation abhängig. Die Proben dieser Arbeit wurden schrittweise auf einen Temperatur von 900 °C gebracht. Bei dieser Temperatur wurden sie 1 h getempert und durch Schütteln homogenisiert. Anschließend wurde in Eiswasser abgeschreckt. Die zum Vergleich herangezogenen Proben von [97Iva] wurden stufenweise auf 1000 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 h gelagert. Danach ließ man die Temperatur mit einer Heizrate von 15 K/min auf 900 °C absinken und schreckte von dieser Temperatur in Eiswasser ab. Der letzte Schritt beider Präprationsverfahren ist identisch. Doch [97Iva] tempert seine Proben nicht bei 900 °C sondern ließ sie mit 15 K/min von 1000 °C auf 900 °C abkühlen. Da sich in Flüssigkeiten Gleichgewichte viel schneller einstellen als in Festkörpern, ist die Abkühlrate von 15 K/min niedrig genug, um ein Gleichgewicht bei 900 °C zu gewährleisten. Deshalb ist ein direkter Vergleich sinnvoll.

Wie aus der Abb. 4-5 ersichtlich wird, konnte der Glasbereich von [97Iva] weitgehend bestätigt werden. Lediglich im Bereich um 37,5 at% Ge vergrößert sich der Glasbereich zu höheren Eisenkonzentrationen.

Der Schmelzpunkt von der Probe Fe<sub>2</sub>Se<sub>98</sub> beträgt 798 °C. Diese Temperatur stimmt mit der monotektischen Temperatur der selenreichen Mischungslücke überein, die bei 790 °C liegt [910ka]. Mit steigendem Germaniumgehalt steigt die Schmelztemperatur der Messreihe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>98-x</sub> auf einen maximalen Wert von 838 °C bei  $x_{Ge} = 24$  at% an. Mit weiter steigender Germaniumkonzentration nimmt die Schmelztemperatur wieder ab und erreicht bei der Probe Fe<sub>2</sub>Ge<sub>40</sub>Se<sub>58</sub> einen Wert von 582 °C. Analog verhalten sich die Schmelztemperaturen der Messreihen, die 4 und 6 at% Eisen enthalten. Die von [97Iva] ermittelten Schmelztemperaturen sind wesentlich niedriger. Für die Probe Fe<sub>3</sub>Se<sub>97</sub> wurde eine Schmelztemperatur von 223 °C ermittelt. Diese Temperatur liegt nur geringfügig oberhalb der Schmelztemperatur von Selen. Nach dem Phasendiagramm Fe-Se müsste die Probe bereits die monotektische Temperatur der selenreichen Mischungslücke zeigen. Die maximalen Schmelzpunkte der Arbeit von [97Iva] liegen bei einer Germaniumkonzentration von 20 at% und belaufen sich auf 536 °C bei der Probe Fe<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>75</sub>.

Die Kristallisationstemperatur der Probe  $Fe_2Ge_{98}$  beträgt 87,9 °C und konnte der Rekristallisation von Selen zugeordnet werden. [97Iva] konnte für die Probe  $Fe_3Se_{97}$  eine Kristallisationstemperatur von 156 °C bestimmen. Für die Probe  $Fe_3Ge_{10}Se_{87}$  fanden sie eine Kristallisationstemperatur von 403 °C. Dagegen konnten in unseren Proben mit diesem Germaniumgehalt, unabhängig vom Eisengehalt, keine Kristallisationstemperaturen bestimmt werden. Für die Probe  $Fe_3Ge_{20}Se_{77}$  fand [97Iva] eine Kristallisationstemperatur von 467 °C. In unserer Probe  $Fe_2Ge_{20}Se_{78}$  konnten gleich drei Kristallisationsstufen bestimmt werden die bei den Temperaturen 370,8; 388,2 und 463,1 °C auftraten. In der Probe  $Fe_4Ge_{20}Se_{76}$  wurden die beiden Kristallisationstemperaturen 358,5 und 464,0 °C ermittelt. [97Iva] bestimmte für die Probe  $Fe_3Ge_{25}Se_{72}$  eine Kristallisationstemperatur von 442 °C. Zum Vergleich hat die Probe  $Fe_2Ge_{24}Ge_{74}$  drei Kristallisationsstufen bei 371,1; 385,7 und 447,6 °C. Die Kristallisationstemperaturen der letzten Kristallisationsstufe unserer Proben stimmte mit denen von [97Iva] überein. Dagegen waren in unseren Proben zusätzliche Kristallisationsstufen vorhanden. Über die Kristallisationstemperaturen mit höheren Germanium und Eisengehalt wurde von [97Iva] keine weiteren Angaben gemacht. Die Glasübergangstemperaturen der Messreihe  $Fe_2Ge_xSe_{98-x}$  reichen von 98,3 °C der Probe  $Fe_2Ge_{12}Se_{86}$  bis zu 362,8 °C der Probe  $Fe_2Ge_{36}Se_{62}$ . Die Glasübergangstemperaturen der Messreihe  $Fe_4Ge_xSe_{96-x}$  liegen zwischen 198,7 °C bei  $Fe_4Ge_{18}Se_{78}$  und 348,5 °C bei  $Fe_4Ge_2Se_{94}$ . [97Iva] gibt niedrigere Glasübegangstemperaturen an. Für die Messreihe  $Fe_3Ge_xSe_{97-x}$  liegen die Werte zwischen 80 °C bei  $Fe_3Se_{97}$  und 264 °C bei  $Fe_3Ge_{20}Se_{77}$ .

Wie aus Abb. 4-6 hervorgeht, sind die Dichten der Glasproben bis zu einer Germaniumkonzentration von 27 at% nahezu konstant. Sie liegen um einen Wert von 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Anschließend verringert sich die Dichte auf einen minimalen Wert bei  $x_{Ge} = 33,3$  at%, der von der Eisenkonzentration abhängt. [83Fel2] fand im binären System Ge-Se an der gleichen Stelle ein Maximum für das molare Volumen, das einem Minimum der Dichte entspricht. Er führte dieses Verhalten auf die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes von glasigen GeSe<sub>2</sub> zurück. Die Dichten der Messreihe Fe<sub>3</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>97-x</sub>, die von [97Iva] ermittelt wurden, zeigen keinerlei Hinweis auf ein Minimum bei  $x_{Ge} = 33,3$  at%. Die Probe Fe<sub>3</sub>Se<sub>97</sub> hat eine Dichte von 4,43 g/cm<sup>3</sup>. Mit steigender Germaniumkonzentration wird bei der Probe Fe<sub>3</sub>Ge<sub>20</sub>Se<sub>77</sub> ein Maximum von 4,70 g/cm<sup>3</sup> erreicht. Anschließend sinkt die Dichte der Proben mit weiter ansteigendem Germaniumgehalt auf einen Wert von 4,16 g/cm<sup>3</sup> bei Fe<sub>3</sub>Ge<sub>40</sub>Se<sub>57</sub>. Die Dichten der Messreihe Fe<sub>5</sub>Ge<sub>x</sub>Se<sub>95-x</sub> verhalten sich analog [97Iva].

Die von [97Iva] ermittelte kritische Koordinationszahl von 2,4 bei einer Germaniumkonzentration von 20 at% konnte von uns bestätigt werden [01Saf]. Für Koordinationszahlen, die kleiner sind als die kritische Koordinationszahl, ist das Netzwerk ein polymeres Glas, in dem die starren Bereiche isoliert sind. Wenn die Koordinationszahl bis auf den kritischen Wert ansteigt, erfolgt eine Phasenumwandlung. Dann wandelt sich das Glas in eine starre Struktur um. Netzwerke mit einem höheren Wert als die kritische Koordinationszahl sind amorphe Festkörper.
# 5 Phasendiagramm Fe-Ge-Se

# 5.1 Präparation

### 5.1.1 Präparation der Randkomponenten

Man ging bei der Präparation der Schnitte im ternären System von den binären Verbindungen der Randsysteme aus, um zu gewährleisten, dass man die Zusammensetzungen auf den Schnitten des ternären System, auch bei Einwaagefehlern, einhielt. Die Verbindungslinie zwischen den kongruent schmelzenden Verbindungen GeSe<sub>2</sub>,  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se, der  $\beta$ -Phase im System Fe-Ge und den Elementen wurden als mögliche quasibinäre Schnitte angenommen.

#### 5.1.1.1 Darstellung von GeSe<sub>2</sub>

Die Elemente Germanium und Selen wurden in Quarzglasampullen mit dem Außendurchmesser von 12 mm und einer Wandstärke von 1 mm eingewogen und unter Vakuum abgeschmolzen. In jeder Ampulle befanden sich ca. 5 g Gemisch. Die Ampullen wurden bei 350 °C eine Woche eingelagert. Danach erhöhte man die Temperatur mit einer Heizrate von 500 °C/h auf 500 °C. Nach drei Tagen Tempern wurde die Temperatur mit der gleichen Heizrate mit 600 °C/h auf 600 °C erhöht. Vier Stunden beließ man die Proben bei dieser Temperatur und erhöhte danach abermals die Temperatur auf 700 °C. Diese Temperatur wurde zwei Stunden gehalten und anschließend auf 800 °C erhöht. Nach 1,5 h bei 800 °C erfolgte ein Temperaturanstieg auf 850 °C. Die Proben waren bei dieser Temperatur flüssig und konnten durch Schütteln homogenisiert werden. Anschließend ließ man sie 1,5 h tempern, bevor sie in Eiswasser abgeschreckt wurden. Anhand von DTA-Untersuchungen dieser Proben ermittelte man eine Rekristallisationstemperatur der glasigen Substanzen von  $T_{cr} = 495,1$  °C. Daraufhin lagerte man die Proben eine Woche bei 600 °C ein, um sie in den kristallinen Zustand zu überführen. Anschließend schreckte man in Eiswasser abgeschreckt.

### 5.1.1.2 Darstellung der β-Phase im System Fe-Ge

Die Elemente Fe und Ge wurden in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Röhrentiegel mit dem Außendurchmesser von 10 mm und der Wandstärke von 2mm eingewogen und diese wiederum in Quarzglasampullen mit dem Außendurchmesser von 15 mm und der Wandstärke von 1mm unter Vakuum eingeschmolzen. In jeder Ampulle befanden sich ca. 4 g Mischung. Die Proben wurden bei 120 °C eingelagert und innerhalb von 180 min auf 1000 °C gebracht. Bei dieser Temperatur lagerte man die Proben für einen Tag bevor man innerhalb von 90 min auf 1200 °C erwärmte. Die Temperatur wurde zwei Stunden gehalten und dann wurde auf 1000 °C abgekühlt. Nach zehntägigem Tempern kühlte man die Proben auf 700 °C ab. Bei dieser Temperatur lagerten die Proben sechs Tage. Anschließend wurde die Temperatur von 700 °C auf 350 °C erniedrigt. Bei 350 °C lagerten die Proben zwei Wochen, bevor sie in Eiswasser abgeschreckt wurden. Da die Quarzglasampullen unter den Präparationsbedingungen stark beansprucht waren, wurden die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Röhrentiegel ein zweites Mal in neue Quarzglasampullen unter Vakuum eingeschmolzen. Danach wurden die Proben bei 700 °C eingelagert und auf 1200 °C aufgeheizt. Nach 90minütigen Tempern kühlte man wieder auf 700 °C ab. Eine Woche wurde diese Temperatur gehalten und ließ dann auf 350 °C abkühlen. Nach zwei Wochen Tempern, schreckte man die Proben in Eiswasser ab.

### 5.1.1.3 Darstellung von $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se

Die Elemente wurden in Quarzglasampullen mit dem Außendurchmesser von 12 mm und der Wandstärke von 1 mm eingewogen und unter Vakuum eingeschmolzen. Da sich das Produkt beim Abkühlen ausdehnt, wurden die Ampullen mit dem Gemisch in eine zweite Ampulle mit den Außendurchmesser von 15 mm und einer Wandstärke von 1 mm unter Vakuum eingeschmolzen. Die Proben wurden fünf Tage bei 350 °C eingelagert. Anschließend erhöhte man die Temperatur auf 500 °C und temperte drei Tage. Danach erfolgte eine Steigerung der Temperatur auf 600 °C, die für einen Tag gehalten wurde. Dann erhöhte man die Temperatur auf 700 °C, temperte eine Stunde und erhöhte abermals die Temperatur auf 800 °C. Nach einer Stunde bei 800 °C erfolgte der Anstieg der Temperatur auf 900 °C. Diese Temperatur hielt man eine Stunde und erhöhte auf 990 °C. Jeder Aufheizvorgang erfolgte mit der Heizrate von 500 °C / h. Nach zwei Stunden Tempern schreckte man die Proben in Eiswasser ab und lagerte sie für zwei Monate bei 600 °C wieder ein.

Die Einwaagen der Elemente zur Darstellung der binären Randkomponenten entsprachen der Zusammensetzung am maximalen Schmelzpunkt. Die binären Randkomponenten wurden über Röntgenuntersuchungen identifiziert und die Reinheit thermoanalytisch untersucht.

### 5.1.2 Präparation der Proben des Klärkreuzverfahrens

Zur Ermittlung der quasibinären Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se wurde das Klärkreuzverfahren angewendet. Dazu stellte man folgende Schnittpunkte auf S1:  $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - GeSe_2 / Ge - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ S2:  $Fe - GeSe_2 / Ge - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ S3:  $Se - Fe_{0,615}Ge_{0,385} / Ge - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ S4:  $Se - Fe_{0,615}Ge_{0,385} / Fe - GeSe_2$ S5:  $\delta - Fe_{(1-x)}Se - Fe_{0,615}Ge_{0,385} / Fe - GeSe_2$ S6:  $Se - Fe_{0,615}Ge_{0,385} / \delta - Fe_{(1-x)}Se - GeSe_2$ 

Die Proben wurden aus den Elementen und binären Randkomponenten mit den folgenden Einwaagen zusammengestellt.

S1:  $m_{Fe0,615Ge0,385} = 0,4433 \text{ g}; m_{GeSe2} = 0,5574 \text{ g}$ S2:  $m_{Fe} = 0,3067 \text{ g}; m_{GeSe2} = 0,6856 \text{ g}$ S3:  $m_{Se} = 0,4626 \text{ g}; m_{Fe0,615Ge0,385} = 0,5377 \text{ g}$ S4:  $m_{Fe} = 0,2876 \text{ g}; m_{GeSe2} = 0,7130 \text{ g}$ S5:  $m_{Fe} = 0,4592 \text{ g}; m_{GeSe2} = 0,5399 \text{ g}$ S6:  $m_{Se} = 0,6446 \text{ g}; m_{Fe0,615Ge0,385} = 0,3560 \text{ g}$ 

Die Einwaage erfolgte in Quarzglasampullen mit dem Außendurchmesser von 8 mm und der Wandstärke von 1 mm, die anschließend unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Die Proben lagerte man bei 600 °C ein und erhöhte die Temperatur mit der Heizgeschwindigkeit von 100 °C/h auf 700 °C. Bei dieser Temperatur temperte man eine Stunde und steigerte die Temperatur abermals mit 100 °C/min auf 800 °C. Nach einer Woche Tempern ließ man die Proben auf 450 °C abkühlen und einen Tag tempern. Anschließend schreckte man sie in Eiswasser ab. Da die Proben S2 und S4 während des Abschreckens zersprangen, wurden sie erneut eingewogen und in Quarzglasampullen unter Vakuum eingeschmolzen. Die Einlagerung der Proben erfolgte bei 450 °C. Mit 100 °C / h wurde die Temperatur auf 800 °C erhöht. Nach fünf Tagen Tempern ließ man die Proben wieder auf 700 °C abkühlen und fünf Tage tempern. Anschließend schreckte man sie in Eiswasser ab. Die Bestandteile der Proben wurden röntgenographisch erfasst.

### 5.1.3 Darstellung der Proben zur Erstellung der Schnitte

### 5.1.3.1 Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes δ-Fe<sub>(1-x)</sub>Se - GeSe<sub>2</sub>

Die Proben dieses Schnittes wurden aus den beiden Randkomponenten  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und GeSe<sub>2</sub> hergestellt. Dabei wurden die Zusammensetzungen in Schritten von 5 at% gewählt, so dass insgesamt 21 Proben präpariert wurden. Die beiden Komponenten wurden in Quarzglasampullen mit einem Außendurchmesser von 8 mm eingewogen und unter Vakuum eingeschmolzen. Da die Komponente  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se sich beim Abkühlen ausdehnt, wurden die Proben aus Sicherheitsgründen ein zweites Mal in Quarzglasampullen mit einem Außendurchmesser von 12 mm unter Vakuum eingeschmolzen. Die Gesamteinwaage der Reaktionsmischung betrug etwa 1 g. Die Proben wurden bei 600 °C eingelagert und mit der Heizrate von 100 °C/h auf 800 °C aufgeheizt. Eine Stunde wurden die Proben bei dieser Temperatur gehalten, dann auf 600 °C abgekühlt und weitere fünf Wochen getempert. Anschließend schreckte man sie in Eiswasser ab.

### 5.1.3.2 Darstellung der Proben zur Erstellung des Schnittes δ-Fe<sub>(1-x)</sub>Se - Fe<sub>0.615</sub>Ge<sub>0.385</sub>

Es wurden Mischungen aus den beiden Randkomponenten  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub> erstellt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Proben erfolgte in Schritten von 5 at%. Im Bereich hoher  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se-Konzentrationen verminderte man die Konzentrationsschritte auf 2,5 at%. Die beiden Komponenten wurden in Quarzglasampullen mit dem Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm unter Vakuum eingeschmolzen. Diese wurden anschließend ein zweites Mal in Quarzglasampullen mit den Außendurchmesser von 12 mm und der Wandstärke von 1 mm unter Vakuum eingeschmolzen. Die Einlagerung aller Proben erfolgte für einen Tag bei 800 °C. Mit der Heizrate von 100 °C/h erhöhte man die Temperatur auf 900 °C, bei dieser Temperatur sechs Stunden getempert. Anschließend ließ man die Proben auf 800 °C abkühlen und zwei Tage tempern. Danach erhöhte man die Temperatur mit der Heizrate von 100 °C/h auf 1050 °C. Die Proben wurden bei 1050 °C 1,5 h gelagert, bevor sie auf 800 °C abkühlten. Nach einwöchigen Tempern bei dieser Temperatur wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt.

# 5.1.4 Darstellung von Proben zur Aufstellung der Gleichgewichtslinien im Fe-Ge-Se Phasendiagramm

Es wurden Proben erstellt, deren Zusammensetzung sich innerhalb von gedachten Dreiecken befanden, in die das Gibb´sche Phasendreieck unterteilt und die durch die Elemente, binären oder ternären Verbindungen des Systems aufgespannt wurden. Durch die röntgenographische Untersuchung der Proben erhielt man aus den gefundenen Bestandteilen die Gleichgewichtsverhätnisse innerhalb des ternären Systems. Die Zusammensetzungen der Proben sind in folgender Tabelle aufgeführt:

| Probennr. | x <sub>Fe</sub> | x <sub>Ge</sub> | x <sub>Se</sub> |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1         | 0,1250          | 0,1000          | 0,7750          |
| 2         | 0,3000          | 0,0750          | 0,6250          |
| 3         | 0,1000          | 0,3250          | 0,5750          |
| 4         | 0,4750          | 0,0250          | 0,5000          |
| 5         | 0,1000          | 0,5000          | 0,4000          |
| 6         | 0,4500          | 04250           | 0,1250          |
| 7         | 0,5500          | 0,3750          | 0,0750          |
| 8         | 0,6250          | 0,2000          | 0,1750          |
| 9         | 0,7500          | 0,0750          | 0,1750          |
| 10        | 0,2500          | 0,5250          | 0,2250          |

| Tab. 5-1: | Zusammensetzungen der Proben zur Bestimmung der Gleichgewichts- |
|-----------|---|
|           | linien  |

Die Elemente wurden in eine Quarzglasampulle mit den Außendurchmesser von 8 mm und einer Wandstärke von 1 mm eingewogen und unter Vakuum eingeschmolzen. Die Gesamteinwaage war ca. 1 g. Diese Ampullen wurden anschließend ein zweites Mal in Quarzglasampullen mit dem Außendurchmesser von 12 mm unter Vakuum eingeschmolzen. Die Reaktionsmischung der Probe 7 wurde dagegen in ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Röhrentiegel eingewogen, da die Mischung eine Reaktion mit dem Quarzglas während des Präparationsvorganges vermuten ließ. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Röhrentiegel wurde dann in eine Quarzglasampulle mit dem Außendurchmesser von 15 mm und einer Wandstärke von 1 mm eingeschmolzen. Die Proben wurden bei 600 °C vier Tage eingelagert. Anschließend erhöhte man die Temperatur mit der Heizrate von 100 °C/h auf 700 °C. Diese Temperatur hielt man eine Stunde. Danach erfolgte eine Temperatursteigerung mit der gleichen Heizrate auf 800 °C. Die Proben wurden bei 800 °C 3,5 h getempert, bevor sie mit 100 °C/h auf 850 °C erwärmt wurden. Nach 18stündigen Tempern bei dieser Temperatur, erfolgte eine Temperaturerhöhung mit einer Heizrate von 100 °C/h auf 900 °C. Diese Temperatur hielt man für 2,5 h. Danach ließ man die Proben auf 800 °C abkühlen. Vier Wochen wurden die Proben bei dieser Temperatur getempert, anschließend erniedrigte man die Temperatur auf 600 °C, bei der 24 Tage getempert wurde. Danach senkte man die Temperatur auf 420 °C ab und temperte die Proben einen Monat. Anschließend schreckte man in Eiswasser ab. Da Probe 1 nach diesem Präparationsvorgang glasig war, lagerte man diese Probe bei 150 °C für vier Monate ein und schreckte sie anschließend in Eiswasser ab.

# 5.2 Die binären Randsysteme

Zur Erstellung und Aufklärung eines ternären Phasendiagrammes ist die Kenntnis seiner drei binären Randsysteme erforderlich. Die Phasenverhältnisse im binären Bereich dienen als Orientierung bei der experimentellen Planung der Untersuchungen im ternären System. Die Verbindungen und kongruent schmelzenden Phasen im binären System dienen als Ausgangspunkte für die Konstruktion von Schnitten, die durch das ternäre System laufen. Zwei von diesen Schnitten wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

# 5.2.1 Das Fe-Ge-Phasendiagramm



Abb. 5-1: Das System Fe-Ge [92Kat]

Das Phasendiagramm Fe-Ge enthält die folgenden Phasen:

Die Flüssigkeit (L),

die eisenreiche feste Lösung ( $\gamma$ -Fe) (fcc), die auf der stabilen Form des reinen Eisens zwischen 912 und 1394 °C basiert,

die eisenreiche feste Lösung (bcc), in der die ungeordnete A2-Phase ( $\alpha$ -Fe), die geordnete B2-Phase  $\alpha_2$ , und die geordnete D0<sub>3</sub>-Phase  $\alpha_1$  gebildet werden.  $\alpha_1$  wurde im Bereich 15 - 21 at.% Ge unter 900 °C gefunden.  $\alpha_2$  wird in der Legierung gebildet, die mehr als 10 at.% Ge enthält [87Eno].

Die dimorphe Phase Fe<sub>3</sub>Ge, mit der Hochtemperaturmodifikation  $\varepsilon$  (>700 °C) mit der hexagonalen D0<sub>19</sub> Struktur und der Niedrigtemperaturmodifikation  $\varepsilon$ ' (<700 °C) mit der L1<sub>2</sub>-Typ Struktur. Der Homogenitätsbereich wurde von Enoki für die beiden Modifikationen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon$ ' zwischen 23,8 und

25,7 at.% Ge angegeben [87Eno]. Hanai gab den Homogenitätsbereich für die beiden ε-Phasen mit 23,7 - 25.7 at.% Ge an [96Han]. Die peritektische Zersetzungstemperatur von ε beträgt 1122 °C [89Nun].

Die Phase  $\beta$  mit der B8<sub>1</sub>-Typ Struktur [92Kat]. [90Pap] und [92Mik] geben die B8<sub>2</sub>-Typ Struktur für die  $\beta$ -Phase an. Der maximale Schmelzpunkt der  $\beta$ -Phase liegt bei 1170 ± 10 °C und 37,5 at.% Ge [64Sht].

Die Phase Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> ist monoklin und ihre Gitterparameter sind die folgenden:

a = 9,965 ± 0,005; b = 7,826 ± 0,005; c = 7,801 ± 0,005 Å;  $\beta$  = 109°40′ ± 10′ V = 573 Å<sup>3</sup>; Z = 4; Raumgruppe C2/m (No12) [74Mal].

Die Phase FeGe, die in drei verschiedenen Formen kristallisiert, monoklin, hexagonal (B35-Typ) und kubisch (B20-Typ).

Die Phase FeGe<sub>2</sub> mit der C16-Typ Struktur.

71

| Phase                           | Zusammensetzung<br>at% Ge | Pearsonsymbol | Raumgruppe           | Strukturberichts<br>-bezeichnung | Prototyp           |
|---------------------------------|---------------------------|---------------|----------------------|----------------------------------|--------------------|
| (yFe)                           | 0 bis 3,4                 | cF4           | Fm3m                 | A1                               | Cu                 |
| (aFe)                           | 0 bis 17,5                | cI2           | Im3m                 | A2                               | W                  |
| α2                              | 10,0 bis 22,0             | cP2           | Pm3m                 | B2                               | CsCl               |
| α <sub>1</sub>                  | 15,2 bis 21,0             | cF16          | Fm3m                 | D0 <sub>3</sub>                  | BiF <sub>3</sub>   |
| ε(Fe <sub>3</sub> Ge)           | 23,7 bis 25,7             | hP8           | P6 <sub>3</sub> /mmc | D0 <sub>19</sub>                 | Ni <sub>3</sub> Sn |
| ε'(Fe <sub>3</sub> Ge)          | 23,7 bis 25,7             | cP4           | Pm3m                 | L1 <sub>2</sub>                  | AuCu <sub>3</sub>  |
| β                               | 33,5 bis 41,0             | hP4           | P6 <sub>3</sub> /mmc | B8 <sub>1</sub>                  | NiAs               |
| η                               | 40,8 bis 43,5             | hP6           | P6 <sub>3</sub> /mmc | B8 <sub>2</sub>                  | Ni <sub>2</sub> In |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub> | 45,5                      |               | C2/m                 |                                  |                    |
| FeGe                            | 50,0                      |               | C2/m                 |                                  | CoGe               |
|                                 |                           | hP6           | P6 <sub>3</sub> /mmm | B35                              | CoSn               |
|                                 |                           | cP8           | P2 <sub>1</sub> 3    | B20                              | FeSi               |
| FeGe <sub>2</sub>               | 66,7                      | tI2           | I4/mcm               | C16                              | Al <sub>2</sub> Cu |
| (Ge)                            | 100                       | cF8           | Fd3m                 | A4                               | C(Diamant)         |

 Tab. 5-2:
 Fe-Ge Kristallstrukturdaten [92Kat]



### 5.2.2 Das Ge-Se-Phasendiagramm

Abb. 5-2: Das System Ge-Se [92Gok]

Das System Ge-Se enthält das Monotektikum bei 904  $\pm$  2 °C [82Ips] und ~11,5 at% Se mit einer Mischungslücke im Flüssigen, die sich bis ~40 at% Se erstreckt. Eine nahezu stöchiometrische Verbindung GeSe bildet sich peritektisch bei 675  $\pm$  2 °C und 50,6 at.% Se und wandelt sich von der kubischen in die orthorhombische Tieftemperaturmodifikation zwischen 666  $\pm$  2 und 647  $\pm$  4 °C um [82Ips]. [89OHa] fand die Umwandlungstemperatur der orthorhombischen Raumtemperaturmodifikation von GeSe in die kubische Hochtemperaturmodifikation bei 651 °C. Die Gitterparameter von  $\alpha$ -GeSe (orthorhombisch) bei 50 at.% Se betragen:

a = 4,403(5); b = 3,852(5); c = 10,82(1) Å [90Gok].

Eine Verfeinerung der orthorhombischen Struktur (Pbnm- $D_{2h}^{16}$ ; No.16) von GeSe ergab folgende Werte:

a = 4,388(4); b = 10,825(9); c = 3,833(4) Å [78Wie]

Der Gitterparameter von  $\beta$ -GeSe (kubisch) ist:

a = 5, 730(3) Å [90Gok].

Eine weitere stöchiometrische Phase ist  $GeSe_2$ , die eine Struktur mit monokliner Symmetrie aufweist und bei 742 ± 2 °C kongruent schmilzt [82Ips]. [96Man] und [92Boo] geben die Schmelztemperatur von  $GeSe_2$  mit 740 °C an.  $GeSe_2$  ist isotyp mit der Hochtemperaturmodifikation von  $GeS_2$ [90Gok]. Die Raumgruppe ist P2<sub>1</sub>/c. Die Gitterparameter von  $GeSe_2$  sind die folgenden:

 $a = 7,016(5); b = 16,796(8); c = 11,831(5) Å; \beta = 90,65(5)^{\circ}; Z = 16; V = 1394,0 Å^{3} [76Dit].$ 

Zwischen  $\alpha$ -GeSe und GeSe<sub>2</sub> existiert ein Eutektikum bei 583 °C und 56 at.% Se. Ein zweites Eutektikum besteht zwischen GeSe<sub>2</sub> und (Se) bei 212 °C und 92 at% Se.

Die Löslichkeit von Selen in Germanium beträgt 1.13 <sup>·</sup>10<sup>-8</sup> at.% Se. Die Löslichkeit von Germanium in Selen ist nur sehr gering [90Gok].

| Reaktion   | Zusammensetzung, at.% Se |           | Temperatur,<br>°C | Reaktionstyp |              |
|--|--------------------------|-----------|-------------------|--------------|--------------|
| $L \leftrightarrow Ge$                                 |                          | 0         |                   | 938,3        | schmelzen    |
| $L1 \leftrightarrow L2 + (Ge)$                         | ~11,5                    | ~0        | ~40               | $904 \pm 2$  | momotektisch |
| $L + (Ge) \leftrightarrow \beta GeSe$                  | ~50,5                    | ~0        | 50                | $675 \pm 2$  | peritektisch |
| $\beta$ GeSe $\leftrightarrow \alpha$ GeSe             |                          | 49,75 bis |                   | 666 ± 2 bis  | polymophisch |
|  |                          | ~50,25    |                   | $647 \pm 4$  |              |
| $L \leftrightarrow \alpha GeSe + GeSe_2$               | 56                       | ~50,25    | 66,67             | 586 ± 2      | eutektisch   |
| $L \leftrightarrow \text{GeSe}_2$                      |                          | 66,67     |                   | 742 ± 2      | kongruent    |
| $L \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + (\gamma \text{Se})$ | 92                       | 66,67     | 100               | 485 ± 1      | eutektisch   |
| $L \leftrightarrow \gamma Se$                          |                          | 100       |                   | 221          | schmelzen    |

Tab. 5-3: Invariante Punkte im System Ge-Se [92Gok]

| Phase             | Zusammensetzung<br>, at.% Se | Pearsonsymbol | Raumgruppe         | Strukturberichts-<br>bezeichnung | Prototyp                             |
|-------------------|------------------------------|---------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| (Ge)              | 0                            | cF8           | Fd3m               | A4                               | C (Diamant)                          |
| αGeSe             | 50                           | cC8           | Cmca               |                                  | P (schwarz)                          |
| βGeSe             | 50                           | cF8           | Fm3m               | B1                               | NaCl                                 |
| GeSe <sub>2</sub> | 66,67                        |               |                    |                                  | GeS <sub>2</sub><br>(Hochtemperatur) |
| (ySe)             | 100                          | hP3           | P3 <sub>1</sub> 21 | A8                               | γSe                                  |

Tab. 5-4: Ge-Se Kristallstrukturdaten [92Gok]

# 5.2.3 Das Fe-Se-Phasendiagramm



Abb. 5-3: Das System Fe-Se [910ka]

Das Phasendiagramm Fe-Se beinhaltet folgende Phasen:

Die Flüssigkeit L ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ )

Die feste Lösungen ( $\delta$ -Fe), ( $\alpha$ -Fe) und ( $\gamma$ -Fe):

Der Schmelzpunkt von  $\delta$ -Fe ist 1538 °C. Die Umwandlung von  $\delta$ -Fe nach  $\gamma$ -Fe findet bei 1394 °C statt.  $\gamma$ -Fe wandelt sich bei 912 °C in ( $\alpha$ -Fe) um. Es gibt nur eine sehr geringe Löslichkeit von Selen in Eisen, die bei 900°C weniger als 0,5 at% Se beträgt [67Kul]. Bei 940 °C und 5,5 at% Se befindet sich ein Eutektikum bei der L, (Fe) und FeSe koexistieren [67Kul]. [79Sch] fand dieses Eutektikum bei 5,5 at% Se und 942 °C. [91Oka] gibt an dieser Stelle eine eutektoide Reaktion ( $\gamma$ -Fe)  $\leftrightarrow$  ( $\alpha$ -Fe) +  $\delta$  bei 885 °C und 5,5 at.% Se an. Das Eutektikum bei 47,4 at% Se und 952  $\pm$  3 °C entspricht der Reaktion L<sub>2</sub>  $\leftrightarrow$  ( $\gamma$ -Fe) +  $\delta$ '.

Die tetragonale  $\beta$ -Phase mit PbO-Struktur:

Die peritektoide Bildungstemperatur von  $\beta$  ist 457 °C. Der Homogenitätsbereich reicht von 49,0 bis 49,4 at.% Se [79Sch].

Die Hochtemperaturphase  $\delta'$ :

Die maximale Schmelztemperatur von  $\delta'$  liegt bei 1075 °C bei 52 at.% Se.

Die hexagonale  $\delta$ -Phase mit NiAs-Struktur:

Die kongruente Umwandlungstemperatur von  $\delta$  nach  $\delta'$  ist 1065 °C bei 52,8 at.% Se [79Sch]. Die eutektoide Reaktion  $\delta \leftrightarrow \beta + \gamma'$  findet bei 390 °C statt. Die Phasenbreite von  $\delta$  bei 597 °C reicht von 51,5 - 53,8 at.% Se [94Amc]. [79Sch] gibt die Phasenbreite ohne Angabe der Temperatur mit 51,1 bis 54,3 at.% Se an. Innerhalb ihres Homogenitätsbereiches verringern sich die Gitterparameter mit steigendem Se-Gehalt:

a-Achse von  $3,63_5$  auf  $3,61_9$  Å

c-Achse von 5,88<sub>1</sub> auf 5,86<sub>4</sub> Å [79Sch].

Die monoklinen Phasen  $\gamma'$  und  $\gamma$ :

Die  $\gamma$ -Phase entwickelt eine Mischungslücke ( $\gamma' + \gamma$ ), die eine kritische Temperatur bei etwa 350 °C aufweist. Die  $\gamma'$ - und  $\gamma$ -Phasen haben ähnliche a- und b-Parameter, aber einfache bzw. doppelte c-Achsen. Die Gitterparameter der  $\gamma'$ -Phase verringern sich mit steigendem Se-Gehalt:

a-Achse von 6,26<sub>9</sub> auf 6,24<sub>3</sub> Å

b-Achse von  $3,61_9$  auf  $3,57_3$  Å

c-Achse von 5,86<sub>4</sub> auf 5,76<sub>8</sub> Å;  $\beta' = 91^{\circ}$ im Konzentrationsbereich von 54,3 - 54,6 at% Se [79Sch]. Ebenso verringern sich die Gitterpararameter der  $\gamma$ -Phase mit steigendem Se-Gehalt: a-Achse von 6,19<sub>8</sub> auf 6,14<sub>0</sub> Å

b-Achse von  $3,54_0$  auf  $3,53_1$  Å

c-Achse von 11,28<sub>5</sub> auf 11,11<sub>8</sub> Å;  $\beta$  von 92 auf 91°

im Konzentrationsbereich von 54,4 - 58,5 at% Se [79Sch].

Das bimorphe Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>:

[90Kat] fand bei 180 °C eine Umwandlung von der hexagonalen zur monoklinen Struktur. [79Par] bestimmte die Struktur der Hochtemperaturmodifikation  $3C-Fe_7Se_8$  als trigonal mit den folgenden Gitterkonstanten: a = 7,2613(9); c = 17,675(5) Å; Z = 3. Die Raumgruppe ist P3<sub>1</sub>21. Das 3C-Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> ist isotyp dem  $3C-Fe_7Se_8$ . [93Ok] fand heraus, dass die '3C' Struktur von Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> eine hexagonale Überstruktur der NiAs-Struktur ist.

Das orthorhombische FeSe<sub>2</sub> mit FeS<sub>2</sub>(Markasit)-Struktur:

Die peritektische Bildungstemperatur von FeSe<sub>2</sub> beträgt 585°C [79Sch], [68Dut], [72Sve]. Die  $\varepsilon$ -Phase von FeSe<sub>2</sub> hat einen sehr engen Homogenitätsbereich bei 66,6 at% Se. Die Gitterkonstanten betragen:

 $a = 4,79_9$ ;  $b = 5,77_8$ ;  $c = 3,58_2$  Å [79Sch].

Die hexagonale feste Lösung (γ-Se):

Der Schmelzpunkt von  $\gamma$ -Se ist 221 °C Die Löslichkeit von Fe in flüssigem Se beträgt 0,04 at.% bei 790 °C.

### Eisenreiche Mischungslücke

Die eisenreiche monotektische Reaktion findet bei 1520 °C statt [68Dut]. [67Kul] bestimmte die monotektische Reaktion bei 962 °C. Die Mischungslücke oberhalb der monotektischen Temperatur erstreckt sich von ~6,5 bis 46,0 at% Se [67Kul]. [68Dut] fand dagegen den Konzentrationsbereich der Mischungslücke von 3 bis 39,5 at% Se.

### Selenreiche Mischungslücke

Die selenreiche Mischungslücke bei der monotektischen Temperatur von 790  $\pm$  5 °C reicht von

73,9 bis 99,98 at.% Se. Der kritische Punkt dieser Mischungslücke liegt bei  $1070 \pm 10$  °C und 93 at% Se [68Dut]. [67Kul] fand diese Mischungslücke bei 790 °C von 71,5 at% Se bis mehr als 98 at% Se. Von [79Sch] wurde diese Mischungslücke bei 795 °C und im Konzentrationsbereich von 71,5 bis ~98 at.% Se angegeben.

| Reaktion   | Zusammensetzung, at.% Se |            | Temperatur, °C | Reaktionstyp |                 |
|--|--------------------------|------------|----------------|--------------|-----------------|
| $L_1 \leftrightarrow \delta Fe$                    |                          | 0          |                | 1538         | schmelzen       |
| $\delta Fe \leftrightarrow \gamma Fe$              |                          | 0          |                | 1394         | allotropisch    |
| $\gamma Fe \leftrightarrow \alpha Fe$              |                          | 0          |                | 912          | allotropisch    |
| $L_1 \leftrightarrow (\delta Fe) + L_2$            | 1                        | 0          | 38             | 1520         | monotektisch    |
| $L_2 + (\delta Fe) \leftrightarrow (\gamma Fe)$    | 41                       | 0          | ?              | 1400         | peritektisch    |
| $L_2 \leftrightarrow (\gamma Fe) + \delta'$        | 45                       | ?          | 48,5           | 960          | eutektisch      |
| $\delta' \leftrightarrow (\gamma Fe) + \delta$     | 48,5                     | ?          | 49,5           | 942          | eutektoid       |
| $(\gamma Fe) \leftrightarrow (\alpha Fe) + \delta$ | ?                        | 0          | 49,5           | 885          | eutektoid       |
| $(\alpha Fe) + \delta \leftrightarrow \beta$       | 0                        | 51         | 49,2           | 457          | peritektoid     |
| $L_2 {\leftrightarrow} \delta'$                    |                          | 52         |                | 1075         | kongruent       |
| $\delta' \mathop{\leftrightarrow} \delta$          |                          | 52,8       |                | 1065         | Maximum         |
| $\delta \leftrightarrow \beta + \gamma'$           | 52                       | 49,2       | >52            | 350          | eutektoid       |
| $\gamma' \leftrightarrow \beta Fe_7 Se_8$          |                          | 52 bis ~53 |                | ~300         | zweiter Ordnung |
| $\beta Fe_7Se_8 \leftrightarrow \alpha Fe_7Se_8$   |                          | 52 bis ~53 |                | 180          | zweiter Ordnung |
| $\delta' \leftrightarrow L_2 + \delta$             | 62                       | 67         | 57             | 849          | katatektisch    |
| $L \leftrightarrow L_2 + L_3$                      |                          | 93         |                | 1070         | kritisch        |
| $L_2 \leftrightarrow L_3 + \delta$                 | 73                       | 99,98      | 57,5           | 790          | monotektisch    |
| $L_3 + \delta \leftrightarrow \gamma$              | 99,99                    | 58         | 58,5           | 728          | peritektisch    |
| $L_3 + \gamma \leftrightarrow FeSe_2$              | ~100                     | 61         | 66,7           | 585          | peritektisch    |
| $L_3 \leftrightarrow FeSe_2 + (\gamma Se)$         | ~100                     | 66,7       | ~100           | ~221         | eutektisch      |
| $L_3 \leftrightarrow \gamma Se$                    |                          | 100        |                | 221          | schmelzen       |

 Tab. 5-5:
 Invariante Punkte im System Fe-Se [910ka]

| Phase             | Zusammensetzung,<br>at.% Se | Pearsonsymbol | Raumgruppe           | Strukturberichts-<br>bezeichnung | Prototyp                     |
|-------------------|-----------------------------|---------------|----------------------|----------------------------------|------------------------------|
| (δFe)             | ~0                          | cI2           | Im 3 m               | A2                               | W                            |
| (yFe)             | ~0                          | cF4           | Fm3m                 | A1                               | Cu                           |
| (aFe)             | ~0                          | cI2           | Im 3m                | A2                               | W                            |
| β                 | 49 bis 49,4                 | tP4           | P4/nmm               | B10                              | РЬО                          |
| δ΄                | 48,5 bis 62                 |               |                      |                                  |                              |
| δ                 | 49,5 bis 58                 | hP4           | P6 <sub>3</sub> /mmc | B8 <sub>1</sub>                  | NiAs                         |
| γ                 | ?                           | mC7           | C2/m                 |                                  |                              |
| γ                 | ? bis 61                    | mC14          | C2/m                 |                                  |                              |
| $\beta Fe_7 Se_8$ | 53,3                        | hP45          | P3 <sub>1</sub> 21   |                                  |                              |
| $\alpha Fe_7Se_8$ | 53,3                        | aP120         |                      |                                  |                              |
| FeSe <sub>2</sub> | 66,7                        | aP6           | Pnnm                 | C18                              | FeS <sub>2</sub> (Marca sit) |
| (ySe)             | 100                         | hP3           | P3 <sub>1</sub> 21   | A8                               | γSe                          |
| Metastabil        | ePhasen                     |               |                      |                                  |                              |
| FeSe              | 50                          | c**           |                      |                                  |                              |
| FeSe              | 50                          | hP4           | P6 <sub>3</sub> /mmc | B8 <sub>1</sub>                  | NiAs                         |
| FeSe              | 50                          | tP2           | P4/mmm               | L1 <sub>0</sub>                  | AuCu                         |
| Hochdruck         | phase                       |               |                      |                                  |                              |
| FeSe <sub>2</sub> | 66,7                        | cP12          | Pa3                  | C2                               | FeS <sub>2</sub> (Pyrit)     |

 Tab. 5-6:
 Fe-Se Kristallstrukturdaten [910ka]

### 5.2.4 Ternäre Verbindung im System Fe-Ge-Se

Im ternären System Fe-Ge-Se ist die Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  bekannt. Diese Verbindung hat Olivinstruktur mit orthorhombischer Symmetrie. Die Gitterkonstanten betragen:

a = 13,069(1); b = 7,559(1); c = 6,2037(6) Å

 $V = 612,83(9) Å^3; Z = 4$ 

Die Raumgruppe ist Pnma, No.62 [98Hen].

# 5.3 Ergebnisse und Diskussion

# 5.3.1 Klärkreuzverfahren

Das Klärkreuzverfahren wurde durchgeführt, um die quasibinären Schnitte des ternären Systems zu bestimmen. Dazu wurden sechs Proben aus den Elementen und den binären Verbindungen erstellt. Die Zusammensetzungen der Proben geht aus der folgenden Zeichnung hervor:



Abb. 5-4: Klärkreuzverfahren

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme ergab folgende Ergebnisse:

| Probe | Bestandteile der Probe                                |
|-------|---|
| S1    | GeSe; δ-Fe <sub>(1-x)</sub> Se; FeGe                  |
| S2    | GeSe; δ-Fe <sub>(1-x)</sub> Se; FeGe                  |
| S3    | GeSe; $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se; FeGe          |
| S4    | GeSe; $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se; FeGe          |
| S5    | $Fe_{0,615}Ge_{0,385}; \delta-Fe_{(1-x)}Se$           |
| S6    | Fe <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub> ; GeSe <sub>2</sub> |

Tab. 5-7: Bestandteile der Klärkreuzproben

Die Proben S1 bis S4 wiesen jeweils drei Substanzen auf, daher liegen sie nicht auf einen quasibinären Schnitt, sondern in einem Gebiet, in dem GeSe,  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und FeGe im Gleichgewicht vorliegen. Lediglich die Proben S5 und S6 ließen die Vermutung zu, dass es sich hierbei um quasibinäre Schnitte handeln könnte.

### 5.3.2 Untersuchung der Phasengleichgewichte im ternären System Fe-Ge-Se

Die Phasengleichgewichte in einem ternären System geben die Phasen und Verbindungen an, die bei einer bestimmten Zusammensetzung und Temperatur im Phasendiagramm im Gleichgewicht stehen. Das ternäre Phasendreieck wird durch diese Gebiete, in denen jeweils die gleichen Phasen im Gleichgewicht sind, in kleinere Dreiecke unterteilt.

Im System Fe-Ge-Se wurden zehn Proben erstellt und deren Bestandteile röntgenographisch ermittelt. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen können die Gleichgewichtsdreiecke ermittelt werden. Die Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse ist erforderlich, um die thermischen Effekte der ternären Proben vollständig interpretieren zu können. Darüber hinaus werden die Lagen von quasibinären Schnitten im System bestimmt, die die Begrenzungslinien der Phasengleichgewichtsgebiete darstellen.

Die Zusammensetzung der zehn erstellten Proben und die binären Randsysteme werden in folgender Graphik wiedergegen:





| Probe | Bestandteile  |
|-------|---|
| 1     | FeSe <sub>2</sub> , Substanz 1  |
| 2     | GeSe <sub>2</sub> ;FeSe <sub>2</sub> , Substanz1  |
| 3     | $Fe_2GeSe_4$ ; GeSe; GeSe <sub>2</sub>  |
| 4     | δ-Fe <sub>(1-x)</sub> Se, FeGe  |
| 5     | GeSe  |
| 6     | FeGe; $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se; GeSe  |
| 7     | $\delta$ -Fe <sub>(1-x)</sub> Se; Fe <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub> ; Fe <sub>0,615</sub> Ge <sub>0,385</sub> |
| 8     | $Fe_{50,5}Se_{49,5}$ ; $Fe_{3,36}Ge_{1,97}$   |
| 9     | Fe; Fe <sub>50,5</sub> Se <sub>49,5</sub>   |
| 10    | FeGe; FeGe <sub>2</sub> ;GeSe   |

Die Bestandteile der Proben werden in folgender Tabelle zusammengestellt:

Die Probe 10 wies die Verbindungen FeGe, FeGe<sub>2</sub> und GeSe auf. Dies bedeutet, dass sowohl FeGe<sub>2</sub> und GeSe als auch FeGe und GeSe im Gleichgewicht stehen. Die Probe 6 und die Proben S1 bis S4 des Klärkreuzverfahrens enthielten die drei Verbindungen FeGe,  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und GeSe. Die Phasenverhältnisse dieser Proben bestätigt das Gleichgewicht zwischen den Verbindungen FeGe und GeSe der Probe 10. Die Verbindung 5, die auf dem Schnitt FeGe-GeSe liegt zeigte lediglich das Röntgenmuster der Verbindung GeSe. Darüber hinaus stehen in der Probe 6 und S1 bis S4 die Verbindungen  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und GeSe sowie FeGe und  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se im Gleichgewicht. Die Probe 4, die nahe dem Schnitt FeGe -  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se liegt, enthielt die Verbindungen FeGe und δ-Fe<sub>(1-x)</sub>Se und bestätigt damit das bei der Probe 6 und S1 bis S4 aufgestellte Gleichgewichtsverhältnis zwischen diesen beiden Verbindungen. Die Probe 7 zeigte die Röntgenmuster der drei Verbindungen  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se, Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> und Fe<sub>0.615</sub>Ge<sub>0.385</sub>. Dies bedeutet, dass ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen δ-Fe<sub>(1-x)</sub>Se und Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> sowie zwischen den Verbindungen Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub> und  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se besteht. Das letzt genannte Gleichgewicht wird durch das Ergebnis der Probe S5 des Klärkreuzverfahrens bestätigt. Die Probe 3 bestand aus den beiden binären Verbindungen GeSe und GeSe<sub>2</sub> und der ternären Verbindung Fe<sub>2</sub>FeSe<sub>4</sub>. Die heraus folgenden Gleichgewichte bestehen zwischen Fe<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> und GeSe, sowie zwischen GeSe<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>. Die Proben 1 und 2 enthielten ein Röntgenmuster, dass keiner bekannten Substanz zugeordnet werden konnte. Offensichtlich gibt es im Konzentrationsbereich der beiden Proben eine unbekannte ternäre Verbindung. Über die Phasengleichgewichte im selenreichen Raum lassen sich keine Aussagen machen. Das gleiche gilt

 
 Tab. 5-8:
 Bestandteile der Proben zur Ermittlung der Gleichgewichtsverhältnisse
 für den eisenreichen Raum, da die Proben 8 und 9 nicht genügend Hinweise liefern, die das Aufstellen von Gleichgewichten ermöglichen. Alle Proben wurden bei 420 °C getempert. Das bedeutet, dass sich die Gleichgewichtsverhältnisse auf diese Temperatur begrenzen. Die Gleichgewichte bestehen nur im Existenzbereich der beteiligten Verbindungen bzw. Elementen.

### 5.3.3 Schnitte im ternären System Fe-Ge-Se



Abb. 5-6: Schnitte im System Fe-Ge-Se

Wie aus der obigen Abbildung hervorgeht, liegen die Zusammensetzungen der binären Randkomponenten sowohl im System Fe-Se als auch im System Fe-Ge bei niedrigen Temperaturen außerhalb des Phasenbereiches der  $\delta$ - bzw.  $\beta$ -Phase. Die Einwaagen der verwendeten binären Phasen dieser beiden Phasen entspricht der jeweiligen Zusammensetzung am maximalen Schmelzpunkt.

### 5.3.3.1 Der Schnitt $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$

Alle Proben auf diesem Schnitt wurden bei 800 °C getempert, bevor sie in Eiswasser abgeschreckt wurden. Diese Vorgehensweise gewährleistet, dass sich die Zusammensetzung der betreffende Randkomponenten im Homogenitätsbereich der  $\delta$ - bzw.  $\beta$ -Phase befinden. Allerdings sind die thermischen Effekte unterhalb dieser Temperatur nicht unbedingt aus Gleichgewichten im System hervorgegangen. Die Zusammensetzung der Proben wurde röntgenographisch ermittelt. Alle Proben dieses Schnittes bestanden aus den beiden Randkomponenten Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub> ( $\beta$ -Phase) und  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se.



**Abb. 5-7:** Der Schnitt  $Fe_{0.615}Ge_{0.385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$ 

Die Schmelztemperatur der  $\beta$ -Phase im Fe-Ge-System betrug 1129 °C. Der maximale Schmelzpunkt dieser Phase beträgt 1170 ± 10 °C bei einer Germaniumkonzentration von 37,5 at% [64Sht]. Die Probe zur Darstellung der  $\beta$ -Phase im System Fe-Ge entsprach zwar der Zusammensetzung am maximalen Schmelzpunkt, offensichtlich hat sich aber während des Präparationsvorganges die Zusammensetzung der Probe leicht verändert, so dass eine niedrigere Schmelztemperatur resultierte. Röntgenographisch wurde eine Verbindung mit der Germaniumkonzentration von 38,5 at% bestimmt.

Analog sind die Verhältnisse am anderen Ende des Schnittes. Die  $\delta$ -Phase des Systems Fe-Se schmolz bei einer Temperatur von 1070 °C. Die maximale Schmelztemperatur dieser Phase beträgt 1075 °C bei einer Selenkonzentration von 52 at% [910ka]. Da die Temperaturdifferenz der beiden Schmelzpunkte nur sehr gering ausfällt, war die Abweichung der Zusammensetzung am maximalen Schmelzpunkt nur sehr gering.

Auf der  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se-reichen Seite des Schnittes treten bei 348 und 423 °C kleine thermische Effekte auf, die der  $\delta$ -Phase zuzuordnen sind, da sie mit abnehmender Konzentration an  $\delta$ -Phase immer kleiner werden. Bei 348 °C erfolgte die eutektoide Reaktion  $\delta \leftrightarrow \beta + \gamma'$ , die von [910ka] bei 350 °C angegeben wird. Die peritektoide Reaktion ( $\alpha$ -Fe) +  $\delta \leftrightarrow \beta$  verursachte den thermischen Effekt bei 423 °C. [910ka] gibt eine Temperatur von 457 °C für diese Reaktion an.

Der mittelgroße endotherme Effekt bei 953 °C kann keiner binären Randkomponente zugeordnet werden. Eine Interpretation dieses Effektes ist zur Zeit nicht möglich.

Bei 1005 °C und einer  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se-Konzentration von 92,5 at% befindet sich das Eutektikum:  $L_2 \leftrightarrow \delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se + Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub>. Auf der Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub>-reichen Seite nimmt die Temperatur der Eutektikalen mit steigender Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub>-Konzentration ab. Da Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub> nicht genau der Konzentration am maximalen Schmelzpunkt entspricht, wandern die Proben in diesem Bereich allmählich aus dem Schnitt heraus und verursachen diesen Effekt.

Oberhalb 1124 °C befindet sich eine Mischungslücke. Zum Beweis dieser Mischungslücke wurde eine Probe aus 55 at%  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und 45 at% Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub> in einer Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen und bei 1200 °C für einen Tag eingelagert. Anschließend wurde in Eiswasser abgeschreckt. Die Probe bestand aus zwei Phasen. Die sich im unteren Bereich der Ampulle befindliche Phase war silberglänzend und kugelförmig. Sie war von einer spröden mattgrauen Substanz umgeben. Von der Probe erstellte man eine Mikrosondenaufnahme.



Abb. 5-8: Mikrosondenaufnahme der Probe aus 55 at%  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se und 45 at% Fe<sub>0.615</sub>Ge<sub>0.385</sub>

Die kugelförmige silberglänzende Substanz bestand hauptsächlich aus  $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$ , die geringe Mengen an  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se enthielt. Die mattgraue Substanz bestand zu großen Teilen aus  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se mit etwas Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub>. Das Monotektikum auf der Fe<sub>0,615</sub>Ge<sub>0,385</sub>-reichen Seite ließ sich nicht genau bestimmen. Die Mischungslücke reichte auf der  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se-reichen Seite bis zu einer  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se-Konzentration von 87,5 at%.

#### 5.3.3.2 Der Schnitt GeSe<sub>2</sub> - $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se

Die ternäre Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  wurde in der Probe S6 gefunden. Da diese Verbindung etwas außerhalb des Schnittes  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se - GeSe<sub>2</sub> liegt, kann dieser nicht quasibinär sein. Die Proben dieses Schnittes wurden bei 600 °C eingelagert. Unterhalb dieser Temperatur entsprechen die bei niedrigeren Temperaturen auftretenden thermischen Effekte nicht immer den Gleichgewichtsverhältnissen.



**Abb. 5-9:** Der Schnitt GeSe<sub>2</sub> -  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se

Die Proben, die zwischen der binären Verbindung  $GeSe_2$  und der ternären Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  lagen, zeigten das Röntgenmuster dieser beiden Verbindungen. In den Proben, die zwischen den Verbindungen  $Fe_2GeSe_4$  und  $\delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$  lagen, konnten diese beiden Verbindungen röntgenographisch nachgewiesen werden.

Die thermischen Effekte bei 348 °C und 404 °C wurden durch die  $\delta$ -Phase des Systems Fe-Se hervorgerufen, da die Peakgröße mit steigenden GeSe<sub>2</sub>-Gehalt abnahm. Bei 348 °C bildet sich aus der  $\beta$ - und  $\gamma'$ -Phase die  $\delta$ -Phase. Der bei 404 °C auftretende thermische Effekte könnte dem Zerfall der nicht umgesetzten  $\beta$ -Phase in  $\alpha$ -Fe und  $\delta$  zugeordnet werden. Diese Temperatur ist jedoch erheblich niedriger als von [910ka] angegeben (457 °C).

Die bei 367 °C auftretenden thermische Effekte können der Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  zugeordnet werden. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Umwandlung der ternären Verbindung.

Bei 999 °C konnte in  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se die Umwandlung von  $\delta$  in  $\delta'$  beobachtet werden. Die Temperatur für diese Umwandlung nimmt mit steigendem GeSe<sub>2</sub>-Gehalt rapide ab bis bei der  $\delta$ -Fe<sub>(1-x)</sub>Se-Konzentration von 80 at% die Temperatur einen Wert von 637 °C erreicht. Die Peakgröße dieses thermischen Effektes nimmt kontinuierlich mit steigender GeSe<sub>2</sub>-Konzentration ab, bis bei der Verbindung Fe<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> der Peak kaum noch nachzuweisen ist.

Die Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  ist nicht kongruent schmelzend. Sie zersetzt sich bei einer Temperatur von 675 °C in GeSe<sub>2</sub>,  $\delta'$  und der Flüssigkeit L.

Die Liquiduskurve verläuft fast geradlinig zwischen den Schmelzpunkten der beiden binären Randkomponenten.

### 5.4 Ausblick

Da der Schnitt  $GeSe_2 - \delta - Fe_{(1-x)}Se$  bei 600 °C und der Schnitt  $Fe_{0,615}Ge_{0,385} - \delta - Fe_{(1-x)}Se$  bei 800 °C getempert wurden, entsprechen die bei einer niedrigeren Temperatur auftretenden thermischen Effekte nicht immer den Gleichgewichtsbedingungen. Um diesen Temperaturbereich genauer beschreiben zu können, sollten Proben unterhalb der niedrigsten Temperatur, bei der ein thermischer Effekt auftritt, getempert und anschließend thermoanalytisch und röntgenographisch untersucht werden.

Die binäre Randkomponente  $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$  des Schnittes  $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$  -  $\delta$ - $Fe_{(1-x)}Se$  entsprach nicht der Zusammensetzung am maximalen Schmelzpunkt. Um die Eutektikale im Bereich hoher  $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$ -Konzentration genauer zu bestimmen, sollte die  $\beta$ -Phase im System Fe-Ge exakter dargestellt werden und die Messungen der Mischungen mit dieser Verbindung wiederholt werden.

Zur Bestimmung der genauen Lage der Mischungslücke des Schnittes  $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$  -  $\delta$ -F $e_{(1-x)}$ Se sind weitere Mikrosondenuntersuchungen von geschmolzenen und abgeschreckten Proben im betroffenen Konzentrationsbereich notwendig.

Der bei 953 °C auftretende Effekt des Schnittes  $Fe_{0,615}Ge_{0,385}$  -  $\delta$ -F $e_{(1-x)}$ Se könnte durch die weitere Untersuchung des ternären Systems in diesem Bereich aufgeklärt werden. Abschreckversuche in diesem Temperaturbereich und die anschließende röntgenographische Untersuchung könnten Aufschluss über die Phasenverhältnisses geben.

Abschreckversuche und Heizkameraaufnahmen im System  $GeSe_2 - \delta - Fe_{(1-x)}Se$  könnten die bereits gemachten Aussagen bestätigen und zusätzliche Information über die Phasenverhältnisse bei niedrigen Temperaturen liefern. Die Präparation der Verbindung  $Fe_2GeSe_4$  und die anschließende thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen liefern Aussagen über Phasenumwandlungen und Schmelzverhalten. Diese Information könnten die gemachten Aussagen bekräftigen und zusätzliche Informationen liefern.

# 6 Literaturverzeichnis

| [58Gme] | Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie<br>8. Auflage, Cu Teil B, System Nr. 60<br>Kupfer und Selen<br>Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstraße, 1958, S. 600-9                                |
|---------|--|
| [64Sht] | A.K. Shtol'ts, P.V. Gel'd, V.L. Zagryazhskii<br>Homogeneity Region and Structure of the Hexagonal β Phase of the Fe-<br>Ge System<br>Russian Journal of Inorganic Chemistry 1964, 9(1), S. 76-82 |
| [67Übe] | E. Übelacker<br>Etude paramagnétique d'alliages Fe-Si et Fe-Ge<br>Rev. Mét. 1967, 64, S. 183-190   |
| [67Kul] | G. Kullerud<br>Ore Minerals: The Fe-Se System<br>Year-book: the President's report, Carnegie Institution<br><washington,dc> 1967-1968, 67, S. 175-199</washington,dc>                            |
| [68Dut] | J.E. Dutrizac, M.B.I. Janjua, J.M. Toguri<br>Phase studies on the iron-selenium system<br>Can. J. Chem. 1968, 46(8), S. 1171-4   |
| [71Bör] | L. Börnstein<br>Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatszuständen<br>1. Teil<br>Mechanisch –Thermische Zusdtandsgrößen<br>K.Schäfer, G. Beggerow (Hg.)<br>Springer Verlag 1971, S. 654       |
| [72Sve] | S.R. Svendsen<br>Decomposition Pressures and Standard Enthalpy of Formation for the Iron<br>Selenides FeSe, $Fe_7Se_8$ , $Fe_3Se_4$ and $FeSe_2$<br>Acta Scand. 1972, 26, S. 3757-74             |

| [72Hru] | A. Hrubý<br>Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA<br>Czech. J. Phys. B, 1972, 22, S.1187-93  |
|---------|---|
| [74Mil] | K.C. Mills<br>Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides<br>Butterworth & Co, 1974, S. 36   |
| [74Mal] | B. Malaman, M.J. Philippe, B. Roques, A. Courtois, J. Protas<br>Structures Cristallines des Phases Fe <sub>6</sub> Ge <sub>5</sub> et Fe <sub>6</sub> Ga <sub>5</sub><br>Acta Cryst. 1974, B30, S. 2081-2087  |
| [75Mac] | R. MacLarren Murray, R.D. Heyding<br>The copper-selenium system at temperatures to 850 K and pressures to 50<br>kbar<br>Can. J. Chem. 1975, 53, S. 878-87   |
| [76Dit] | G. Dittmar, H. Schäfer<br>Die Strukturbestimmung von Germaniumdiselenid<br>Acta Cryst. 1976, B32, S. 2726-2728  |
| [76Kon] | V.N. Konev , V.A. Kudinova<br>Determination of the formation potentials of copper sulfide and selenide<br>Inorg. Mater. 1976, 12, S. 11-3   |
| [76Gat] | B.Gather<br>Thermodynamische Daten von Strukturen und Schmelzen. Ein Beitrag<br>zum Verständnis der Schmelzen am Beispiel der Ia-Vb-VIb Systeme<br>durch Messung und Rechnung der Phasenbeziehungen<br>Dissertation Techn. Universität Clausthal, Clausthal, 1976 |
| [77Sch] | H. Scholze<br>Glas<br>Natur, Struktur und Eigenschaften<br>2. Auflage<br>Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York; 1977  |

| [78Wie]  | H. Wiedemeier, H.G. von Schnering<br>Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe<br>Z. Krist. 1978, 148, S. 295-303  |
|----------|--|
| [79Sch]  | W. Schuster, H. Mikler, K.L. Komarek<br>Transition Metal-Chalcogen Systems, VII.: The Iron-Selenium Phase Dia-<br>gram<br>Monatsh. Chem. 1979, 110(5), S. 1153-70  |
| [79Par]  | J.B. Parise, A. Nakano, M. Tokonami, N. Morimoto<br>Structure of Iron Selenide 3C-Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub><br>Acta Cryst. 1979, B35, S. 1210-1212   |
| [82Ips]  | H. Ipser, M. Gambino, W. Schuster<br>The Germanium-Selenium Phase Diagram<br>Monatsh. Chem. 1982, 113, S. 389-398  |
| [83Fel]  | A. Feltz<br>Amorphe und glasartige anorganische Festkörper<br>Akademie-Verlag; Berlin; 1983  |
| [83Fel2] | A. Feltz, H. Aust, A. Blayer<br>Glass Formation and Properties of Chalcogenide Systems XXVI: Permit-<br>tivity and the Structure of Glasses $As_xSe_{1-x}$ and $Ge_xSe_{1-x}$<br>Journal of Non-Crystalline Solids, 1983, 55, S. 179-190 |
| [84Kop]  | O.C. Kopp, O.B. Cavin<br>Hydrothermal Growth of Single Crystal $Cu_2Se$ (Berzelianite)<br>Journal of Crystal Growth , 1984, 67, S. 391-392   |
| [85Hol]  | A.F. Holleman, E. Wiberg<br>Lehrbuch der Anorganischen Chemie<br>91. – 100. Auflage<br>Walter de Cruyter, Berlin, New York, 1985, S. 526   |
| [86Ayl]  | <ul><li>G.H. Aylward, T.J.V. Findlay</li><li>Datensammlung Chemie in SI-Einheiten</li><li>2. Auflage</li><li>VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986, S. 70</li></ul>  |

| [87Eno] | H. Enoki, K. Ishida, T. Nishizawa<br>Miscibility Gap Due to Ordering in the bcc Fe-Ge System<br>Metall. Trans. A, 1987, 18A, S. 949-955   |
|---------|---|
| [87Mil] | O. Milat, Z. Vucic, B. Ruscic<br>Superstructural ordering in low-temperature phase of superionic copper<br>selenide ( $Cu_2Se$ )<br>Solid State Ionics 1987, 23(1-2), S. 37-47                |
| [87Nuk] | A. Nukui, Y. Shimizugawa, H. Morikawa, K. Ohsumi<br>RDF Studies of $Ge_xSe_{1-x}$ Glasses employing anomalous Scattering<br>Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, 95 & 96, S. 433-440      |
| [87OHa] | P.A.G. O'Hare<br>Inorganic chalcogenides: high-tech materials, low-tech thermodynamics<br>J. Chem. Thermodynamics, 1987, 19, 675-701  |
| [89Nun] | SY. Nunoue, E. Kato<br>Mass Spectrometric Study of the Partial Phase Diagram of the Fe-Ge<br>System above 1050 °C<br>Metall. Trans. A, 1989, 20A, S. 975-976                                  |
| [90Pap] | T.I. Papuskina, S.G. Bogachenko, P.V. Gel'd<br>Cell structure and electric resistance of single crystals of the iron-germa-<br>nium $\beta$ -phase<br>Inorganic materials 1990, 26(9), 1984-5 |
| [90Gok] | A.B. Gokhale, R. Abbaschian<br>The Ge-Se (Germanium-Selenium) System<br>Bull. Alloy Phase Diagrams 1990, 11(3), S. 257-263  |
| [90Kat] | S. Katsuyama, Y. Ueda, K. Koduge<br>Phase Diagram and Order-Disorder Transition of Vacancies in the Cr-Se<br>and Fe-Se Systems<br>Mat. Res. Bull. 1990, 25, S. 913- 922                       |
| [91Oka] | H. Okamoto<br>The Fe-Se (Iron-Selenium)<br>J. Phase Equilib., 1991, 12(3), S. 383-389   |

| [91Gla] | J. Gladic, O. Milat, Z. Vucic, V. Horvatic<br>Structural Variants in the Low-Temperature β Phase of Stoichiometric<br>Cuprous Selenide<br>J. Solid State Chem. 1991, 91(2), S. 213-24  |
|---------|--|
| [91Hir] | Y. Hirota, T. Isshihi, K. Okasita, M. Shiojiri<br>High resolution transmission elektron microscopy of growth and struc-<br>tures of Ag-Te and Cu-Se crystals produced bysolid-solid reactions<br>J. Cryst. Growth 1991, 112(1), S. 55-70   |
| [92Kat] | E. Kato, S.Nunoue<br>Fe-Ge (Iron-Germanium)<br>in: Massalski T.B. (Hg.)<br>Binary Alloy Phase Diagrams, 2. Aufl., Bd. 2<br>ASM International, U.S.A., 1992, S. 1704-1707   |
| [92Gok] | A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian<br>Ge-Se (Germanium-Selenium)<br>in: Massalski T.B. (Hg.)<br>Binary Alloy Phase Diagrams, 2. Aufl., Bd. 2<br>ASM International, U.S.A., 1992, S. 1997-1999   |
| [92Mik] | A.V. Mikhel'son, s.M. Barmin, T.I. Papushina, I.I. Piratinskaya<br>The Thermal Expansion of Single Crystals of Fe <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub><br>Phys. Metals 1992, 11(2), S. 425-429   |
| [92Boo] | S. Boone, O.J. Kleppa<br>Enthalpies of formation for Group IV selenides (GeSe <sub>2</sub> , GeSe <sub>2</sub> (am), SnSe,<br>SnSe <sub>2</sub> , PbSe) by direct-combination drop calorimetry<br>Thermochim. Acta 1992, 197(1), S. 109-21 |
| [92Cha] | D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin<br>Cu-Se (Copper-Selenium)<br>in: Massalski T.B. (Hg.)<br>Binary Alloy Phase Diagrams, 2. Aufl., Bd. 2<br>ASM International, U.S.A., 1992, S. 1475-1476  |

| [92Arm]  | <ul> <li>P. Armand, A. Ibanez, M. Ribes, Q. Ma, H. Dexpert, D. Raoux, E. Philippot</li> <li>Structural Characterization of Germanium Chalcogenide Glasses by X-Ray Absorption Spectroscopy and Anomalous Wide Angle X-Ray Scattering</li> <li>Solid State Ionics, Proc. Symp. A 2 Int. Cont. Adv. Mater. ,1991 (Pub. 1992) , S. 337-342</li> </ul> |
|----------|--|
| [92Arm2] | P. Armand, A. Ibanez, E. Philippot, Q. Ma, D. Raoux<br>Local and medium range order in germanium chalcogenide glasses<br>Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 150, S. 371-375  |
| [92Mam]  | S.B. Mamedov, N.D. Aksenov, L.L. Makarov<br>X-ray Spectra of Ge-Se Glasses and Crystals<br>The soviet journal of glass physics and chemistry, 1992, 18(3), S. 250-259  |
| [93Ok]   | H.N. Ok, K.S. Baek, E.C. Kim<br>Mössbauer Study of "3c" Superstructure of the Ferrimagnetic $Fe_7Se_8$<br>Solid State Commun. 1993, 87(12), S. 1169-1172   |
| [93Arm]  | P.Armand, A. Ibanez, Q. Ma, D. Raoux, E. Philippot<br>Structural characterization of germanium selenide glasses by differential<br>anomalous X-ray scattering<br>Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, 167, S. 37-49  |
| [93Tam]  | K. Tamura, S. Hosokawa, Y. Sakaguchi, M. Inui, H. Endo<br>EXAFS Measurements for Liquid Ge-Se Mixtures at High Temperatures<br>and Pressures<br>Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32(32-2), S. 694-696  |
| [94Amc]  | O. Amcoff, T. Ericsson<br>An X-ray, Mössbauer and magnetization investigation of hexagonal FeSe<br>Z. Krist. 1994, 209, S. 197-205   |
| [94Kri]  | H.Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau<br>Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode<br>5.Auflage<br>Vieweg Lehrbuch Analytische Chemie,1994, S.27  |

| [95Oht]  | T. Ohtani, M. Motoki, K. Koh, k. Ohshima<br>Synthesis of binary copper chalcogenides by mechanical alloying<br>Materials Research Bulletin, 1995, 30(12), S. 1495-1504   |
|----------|--|
| [95Fou]  | S.S. Fouad, S. Fayek, M. El-Ocker<br>The effect of chemical bonding on the physical behavior of the amorphous<br>Ge <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> system<br>J. Phys. D: Appl. Phys., 1995, 28, 755-758  |
| [96Han]  | S. Hanai, Y. Terada, K. Ohkubo, T. Mohri, T. Suzuki<br>Thermal conductivity in A <sub>3</sub> B intermetallic compounds based on iron and<br>nickel<br>Intermetallics, 1996, 4, S41-S47  |
| [96Mam]  | S.B. Mamedov, N.D. Aksenov, L.L. Makarov, Yu.F. Bareakov<br>X-ray emission spectroscopic study of the system Ge-Se in glassy and<br>crystal states<br>Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 195(3), S. 272-278  |
| [96Wan]  | Y. Wang, M. Nakamura, O. Matsuda, K. Inoue, K. Murase<br>Temperature dependence of Raman Spectra in amorphous, crystalline and<br>liquid $GeSe_2$<br>Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 198-200, S. 753-757  |
| [96Wan2] | Y. Wang, O. Matsuda, K. Murase, K. Inoue<br>Structure and Glass-Transition in $Ge_xSe_{1-x}$ studied by Raman Scattering<br>$23^{rd}$ International Conference on The Physics of Semiconductors, Volume<br>1, July 21-26, 1996, S 153-156                                      |
| [96Sto]  | S. Stolen, H. Fjellvag, F. Gronvold, J.T. Sipowska, E.F. Westrum<br>Heat capacity, structural and thermodynamic properties of synthetic<br>klockmannite CuSe at temperatures from 5 K to 652.7 K. Enthalpy of<br>decomposition<br>J. Chem. Thermodynamics 1996, 28, S. 753-766 |
| [96Pdf]  | PDF-2 Database<br>International Centre for Diffraction Data (Pennsylvania), U.S.A., 1996   |
| [96Stoe] | VISUAL X <sup>POW</sup> , Version 3.01.<br>Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 1996   |
|----------|---|
| [97Iva]  | Z.G. Ivanova, V.S. Vassilev<br>Glass-forming Tendency, Physicochemical Properties and Rigidity Per-<br>colation of the Ge-Se-Fe System<br>J. Phys. Chem. Solids 1997, 58(9), S. 1347-1349   |
| [97Wan]  | Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue, K. Murase<br>Structural Changes at Glass-Transition in Ge <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub><br>Studied by Raman Scattering<br>Progress of Theoretical Physics Supplement ,1997, 126, S. 191-194                                     |
| [97Wag]  | T. Wagner, S.O. Kasap<br>Glass transformation, heat capacity, and structure of Ge <sub>x</sub> Se <sub>100-x</sub> glasses<br>studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry expe-<br>riments<br>J. Mater. Res. , 1997, 12(7), S. 1892-1899 |
| [98Hen]  | J.A. Henao, J.M. Delgado, M. Quintero<br>X-ray powder diffraction data and structural study of $Fe_2GeSe_4$<br>Powder Diffr. 1998, 13(4), S. 196-201  |
| [98Sau]  | J. Saurina, M.T. Mora, N. Clavaguera<br>Glass Transition Behavior in Se-Rich Ge-Se Alloys<br>Journal of Thermal Analysis, 1998, 52, S. 845-852  |
| [98Mad]  | K.N. Madhusoodanan, J. Philip<br>An evidence for threshold percolation of rigidity in $A_x^{IV}B_{1-x}^{VI}$ glassy net-<br>works<br>Indian J. Phys., 1989, 63A (5), S. 540-545   |
| [00Bla]  | R. Blachnik, A. Müller<br>The formation of $Cu_2S$ from the elements; 1. Copper used in form of pow-<br>ders<br>Thermochimica Acta, 200, 361, S. 31-52  |

[01Saf] G.Saffarini, J.Matthiesen Molar volume and compactness versus mean coordination number in Ge-Se-Fe glasses: observation of a threshold behavior Applied Physics A, 2001, 73, 621

## 7 Anhang

## 7.1 Tabelle

| Probe   | T <sub>g</sub> /°C (DSC) | T <sub>cr</sub> /°C<br>(DSC) | T <sub>m</sub> / ℃<br>(DTA) | ρ/ (g/cm³) | V <sub>m</sub> / (cm³/<br>mol) |
|---|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------|--------------------------------|
| Fe <sub>2</sub> Se <sub>98</sub>                        |                          | 87,9                         | 798                         | 4,45       | 17,860                         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>94</sub>        |                          | 180,3                        | 808                         | 4,39       | 18,037                         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>8</sub> Se <sub>90</sub>        |                          |                              | 806                         | 4,44       | 17,768                         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>12</sub> Se <sub>86</sub>       | 98,3                     |                              | 809                         | 4,41       | 17,822                         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>16</sub> Se <sub>82</sub>       |                          |                              | 819                         | 4,42       | 17,715                         |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>18</sub> Se <sub>80</sub>       | 169,2                    | 372,7                        | 822                         | 4,41       | 17,722                         |
|   |                          | 446,0                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>78</sub>       | 201,5                    | 370,8                        | 827                         | 4,4        | 17,729                         |
|   |                          | 388,2                        |                             |            |                                |
|   |                          | 463,1                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>76</sub>       | 236,7                    | 371,1                        | 835                         | 4,42       | 17,616                         |
|   |                          | 387,2                        |                             |            |                                |
|   |                          | 454,1                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>74</sub>       | 248,9                    | 371,1                        | 838                         | 4,43       | 17,543                         |
|   |                          | 385,7                        |                             |            |                                |
|   |                          | 447,6                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>28</sub> Se <sub>70</sub>       | 310,2                    | 368,3                        | 806                         | 4,35       | 17,798                         |
|   |                          | 412,2                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>31,33</sub> Se <sub>66,67</sub> |                          | 388,2                        | 741                         | 4,18       | 18,463                         |
|   |                          | 415,3                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>64,5</sub>   | 303,9                    | 450,9                        | 722                         | 3,31       | 23,268                         |
|   |                          | 511,8                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>62</sub>       | 362,8                    | 442,0                        | 696                         | 4,34       | 17,703                         |
|   |                          | 531,4                        |                             |            |                                |
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>60</sub>       | 351,0                    | 368,9                        | 583                         | 4,45       | 17,233                         |
|   |                          | 430,9                        |                             |            |                                |
|   |                          | 451,9                        |                             |            |                                |

Tab. 7-1: Daten der Gläser im System Fe-Ge-Se

| Tab. 7-1: | Daten der | Gläser im | System | Fe-Ge-Se |
|-----------|-----------|-----------|--------|----------|
|-----------|-----------|-----------|--------|----------|

|   |       | 526,3                        |     |      |        |
|---|-------|------------------------------|-----|------|--------|
| Fe <sub>2</sub> Ge <sub>40</sub> Se <sub>58</sub>       | 316,1 | 364,2                        | 582 | 4,56 | 16,785 |
|   |       | 413,8                        |     |      |        |
|   |       | 426,4                        |     |      |        |
|   |       | 444,5                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>94</sub>        | 348,5 | 484,3                        | 801 | 4,45 | 17,719 |
| Fe₄Ge <sub>6</sub> Se <sub>90</sub>                     |       | Kein exo-<br>thermer<br>Peak | 811 | 4,53 | 17,341 |
| Fe₄Ge <sub>10</sub> Se <sub>86</sub>                    | 284,3 | kein exo-<br>thermer<br>Peak | 814 | 4,48 | 17,469 |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>14</sub> Se <sub>82</sub>       | 337,1 | kein exo-<br>thermer<br>Peak | 809 | 4,5  | 17,326 |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>18</sub> Se <sub>78</sub>       | 198,7 | 363,6                        | 822 | 4,47 | 17,376 |
|   |       | 364,5                        |     |      |        |
|   |       | 464,1                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>76</sub>       | 205,7 | 358,5                        | 831 | 4,43 | 17,500 |
|   |       | 464,0                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>74</sub>       | 232,5 | 265,1                        | 831 | 4,43 | 17,467 |
|   |       | 359,1                        |     |      |        |
|   |       | 374,2                        |     |      |        |
|   |       | 468,8                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>72</sub>       | 271,4 | 370,8                        | 828 | 4,43 | 17,434 |
|   |       | 375,7                        |     |      |        |
|   |       | 450,0                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>29,3</sub> 3Se <sub>66,67</sub> | 213,3 | 427,4                        | 790 | 4,39 | 17,503 |
|   |       | 446,7                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>32</sub> Se <sub>64</sub>       | 287,2 | 307,0                        | 755 | 2,68 | 28,598 |
|   |       | 443,3                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>62,5</sub>   | 230,5 | 308,0                        | 699 | 3,14 | 24,374 |
|   |       | 448,3                        |     |      |        |
|   |       | 522,0                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>60</sub>       |       | 344,6                        | 687 | 3,85 | 19,831 |

|   |       | 425,1                        |     |      |        |
|---|-------|------------------------------|-----|------|--------|
|   |       | 450,0                        |     |      |        |
| Fe <sub>4</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>58</sub> | 243,4 | 306,6                        | 679 | 4,69 | 16,248 |
|   |       | 343,9                        |     |      |        |
|   |       | 389,5                        |     |      |        |
|   |       | 444,1                        |     |      |        |
| $Fe_4Ge_{40}Se_{56}$                              |       | 75,0                         | 585 | 4,9  | 15,522 |
|   |       | 140,8                        |     |      |        |
|   |       | 181,7                        |     |      |        |
|   |       | 216,1                        |     |      |        |
|   |       | 324,1                        |     |      |        |
|   |       | 361,4                        |     |      |        |
|   |       | 389,5                        |     |      |        |
|   |       | 436,4                        |     |      |        |
| $Fe_6Ge_2Se_{92}$                                 | 125,6 | kein<br>exother-<br>merPeak  | 802 | 4,54 | 17,261 |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>6</sub> Se <sub>88</sub>  | 275,8 | 116,3                        | 804 | 4,59 | 17,009 |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>10</sub> Se <sub>84</sub> | 288,6 | kein exo-<br>thermer<br>Peak | 810 | 4,51 | 17,246 |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>14</sub> Se <sub>80</sub> |       | kein exo-<br>thermer<br>Peak | 816 | 4,57 | 16,955 |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>18</sub> Se <sub>76</sub> | 203,9 | 365,0                        | 824 | 4,53 | 17,040 |
|   |       | 380,9                        |     |      |        |
|   |       | 466,9                        |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>20</sub> Se <sub>74</sub> | 221,1 | 260,5                        | 833 | 4,55 | 16,933 |
|   |       | 363,7                        |     |      |        |
|   |       | 470,4                        |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>22</sub> Se <sub>72</sub> | 257,5 | 362,7                        | 844 | 4,53 | 16,975 |
|   |       | 367,7                        |     |      |        |
|   |       | 457,0                        |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>24</sub> Se <sub>70</sub> | 284,1 | 384,4                        | 849 | 4,52 | 16,980 |
|   |       | 392,0                        |     |      |        |

|--|

| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>27,33</sub> Se <sub>66,67</sub> | 360,9 | 242,9 | 819 | 4,52 | 16,926 |
|---|-------|-------|-----|------|--------|
|   |       | 351,2 |     |      |        |
|   |       | 414,4 |     |      |        |
|   |       | 435,0 |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>32</sub> Se <sub>62</sub>       | 241,4 | 179,9 | 696 | 4,14 | 18,396 |
|   |       | 311,1 |     |      |        |
|   |       | 450,1 |     |      |        |
|   |       | 479,7 |     |      |        |
|   |       | 525,8 |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>33,5</sub> Se <sub>60,5</sub>   | 243,2 | 198,6 | 682 | 4,65 | 16,355 |
|   |       | 309,2 |     |      |        |
|   |       | 379,8 |     |      |        |
|   |       | 428,5 |     |      |        |
|   |       | 444,0 |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>36</sub> Se <sub>58</sub>       | 204,5 | 352,1 | 678 | 4,79 | 15,839 |
|   |       | 397,6 |     |      |        |
|   |       | 450,6 |     |      |        |
| Fe <sub>6</sub> Ge <sub>38</sub> Se <sub>56</sub>       |       | 69,7  | 655 | 4,96 | 15,266 |
|   |       | 134,6 |     |      |        |
|   |       | 221,5 |     |      |        |
|   |       | 264,4 |     |      |        |
|   |       | 323,1 |     |      |        |
|   |       | 373,0 |     |      |        |
|   |       | 431,5 |     |      |        |
| $Fe_6Ge_{40}Se_{54}$                                    |       | 219,8 | 635 | 5,23 | 14,450 |
|   |       | 326,1 |     |      |        |
|   |       | 359,8 |     |      |        |
|   |       | 371,6 |     |      |        |
|   |       | 449,8 |     |      |        |

Tab. 7-1: Daten der Gläser im System Fe-Ge-Se

 $T_g$ : Glasübergangstemperatur (10 °C/min)  $T_{cr}$ :Rekristallisationstemperatur (10 °C/min)

T<sub>m</sub>: Schmelzpunkt (10 °C/min)

 $\rho$ : Dichte

V<sub>m</sub>: molares Volumen