

**Untersuchungen
in ternären chalkogenhaltigen Systemen
Ag-Ga-Te und Sn-Sb-Se**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. Nat. –

Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Osnabrück

eingereicht von
Jun Shen
Dipl.-Chem. Dipl.-Ing.(FH)

Osnabrück 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1998 bis Dezember 2001 im Fachbereich Biologie/Chemie am Institut für Chemie der Universität Osnabrück unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Roger Blachnik durchgeführt.

Datum der Abgabe: 19. Dezember 2001

Datum der Prüfung: 16. Januar 2002

Berichterstatter: Prof. Dr. Roger Blachnik

Prof. Dr. Hans Reuter

Mein herzlicher Dank geht an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. R. Blachnik, der mir die Bearbeitung des Themas ermöglichte und durch sein großes Interesse und Engagement die Durchführung dieser Arbeit förderte.

Herrn Prof. Dr. H. Reuter danke ich für die Übernahme des Korreferats und die Bereitstellung des Vierkreis-Einkristall-Diffraktometers und Herrn Prof. Dr. M. D. Lechner für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Herrn Dr. B. Gather bin ich für seine Diskussionsbereitschaft, fachliche Unterstützung und die Teilnahme an der Prüfungskommission besonders dankbar.

Ein großes Dankeschön geht an Herrn Dr. F. Römermann, Herrn Dr. A. Müller und Herrn Dr. E. Klose für hilfreiche Diskussionen, die wissenschaftliche Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung bei der Software-Anwendung. Die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts durch Herrn Dr. E. Klose weiß ich sehr zu schätzen.

Ebenso gilt mein tiefster Dank Frau M. Gather und Herrn Dipl.-Phys. H. Eickmeier für die Röntgenmessung und die Strukturanalyse.

An alle hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Arbeitsgruppen Anorganische Chemie I und II möchte ich meinen Dank aussprechen, da sie durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Analytische Beschreibung der Phasengleichgewichte	5
2.1.1	Phasengleichgewicht	5
2.1.2	Gibbssche Energie	6
2.1.3	Thermodynamische Funktionen	7
2.1.4	Konzentrationsabhängigkeit	10
2.1.5	Stöchiometrische Phasen	10
2.2	Thermodynamische Optimierung	11
2.2.1	Computergestützte Rechenverfahren	11
2.2.2	Assoziatmodell	11
2.2.3	Interpolation in ternären Phasen	13
2.2.4	Software	13
2.3	Heterogene Festkörperreaktionen	14
3	Experimentelle Untersuchungen	16
3.1	Chemikalien	16
3.2	Analysenmethoden	17
3.2.1	Differenzthermoanalyse	17
3.2.2	DSC-Messungen	18
3.2.3	Dilatometrie	19
3.2.4	Röntgenographische Messungen	19
3.2.5	Mikroanalyse	20
3.3	Mischungskalorimetrie	21
3.3.1	Messanordnung	21

INHALTSVERZEICHNIS	2	
3.3.2	Präparation der Ausgangslegierungen.....	22
3.3.3	Messung der Mischungsenthalpien.....	22
3.3.4	Berechnung der experimentellen Mischungsenthalpien.....	23
3.3.5	Mikroanalyse.....	20
3.4	Reaktionswege im System Sn-Sb-Se.....	25
3.4.1	Mechanochemische Synthesen.....	25
3.4.2	Vorbehandlung der Edukte.....	25
3.4.3	Reproduzierbarkeit und Alterung.....	26
3.5	Synthese von Polychalkogeniden.....	27
3.5.1	Reagenzien.....	27
3.5.2	Hydrothermalsynthese.....	28
3.5.3	Strukturanalyse.....	28
4	Das Phasendiagramm $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$	29
4.1	Literaturdaten des Systems Silber-Gallium-Tellur.....	29
4.1.1	Elemente.....	29
4.1.2	Binäre Randsysteme Ag-Ga, Ag-Te und Ga-Te.....	30
4.1.3	Der quasibinäre Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$	34
4.1.4	Problemstellung.....	36
4.2	Durchgeführte Messungen.....	39
4.3	Daten der thermischen Analyse.....	40
4.3.1	DTA-Messungen binärer Randverbindungen.....	40
4.3.2	DTA-Messungen ternärer Festphase und Proben.....	40
4.3.3	DSC- und Dilatometerdaten.....	42
4.4	Röntgenographische Daten.....	45
4.4.1	Guinieraufnahmen.....	45
4.4.2	Diffraktometerdaten.....	45
4.4.3	Heizkameraaufnahmen.....	46
4.4.4	Indizierung der Gitterkonstanten.....	47
4.5	Mikrosondenmessungen und Schliffbilder.....	50
4.6	Bewertung des Phasendiagramms.....	56

5	Das System Zinn-Antimon-Selen	58
5.1	Literaturdaten des Systems Zinn-Antimon-Selen	58
5.1.1	Elemente	58
5.1.2	Binäre Randsysteme Sn-Sb, Sn-Se und Sb-Se	59
5.1.3	Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb ₂ Se ₃	63
5.1.4	Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb	64
5.2	Mischungsenthalpien	66
5.3	Schnitte im System Sn-Sb-Se	72
5.3.1	Präparation	72
5.3.2	Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb ₂ Se ₃	74
5.3.2.1	Probenherstellung	74
5.3.2.2	DTA-Messergebnisse	74
5.3.2.3	Röntgenmessergebnisse	78
5.3.2.4	Indizierung der Gitterkonstanten des Schnittes SnSe-Sb ₂ Se ₃	79
5.3.2.5	Interpretation des Phasendiagramms	80
5.3.3	Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb	82
5.3.3.1	Probenherstellung	82
5.3.3.2	DTA-Messergebnisse	82
5.3.3.3	Röntgenmessergebnisse	84
5.3.3.4	Interpretation des Phasendiagramms	86
5.3.4	Der Schnitt SnSe ₂ -Sb ₂ Se ₃	87
5.3.4.1	Probenherstellung	87
5.3.4.2	DTA-Messergebnisse	87
5.3.4.3	Röntgenmessergebnisse	90
5.3.4.4	Interpretation des Phasendiagramms	90
5.3.5	Der Schnitt $x_{\text{Se}} = 0,35$	92
5.3.5.1	Probenherstellung	92
5.3.5.2	DTA-Messergebnisse	92
5.3.5.3	Röntgenmessergebnisse	94
5.3.5.4	Interpretation des Phasendiagramms	95
5.3.6	Der Schnitt $x_{\text{Se}} = 0,80$	96
5.3.6.1	Probenherstellung	96
5.3.6.2	DTA-Messergebnisse	96

5.3.6.3 Röntgenmessergebnisse	98
5.3.6.4 Interpretation des Phasendiagramms	99
5.3.7 Interpretation des Systems Sn-Sb-Se im Gibbsschen Dreieck	100
5.4 Reaktionswege der Verbindungen	101
5.4.1 Mechanochemische Synthese	101
5.4.2 Binäre Verbindungen	102
5.4.2.1 Mechanochemische Synthese	102
5.4.2.2 Bewertung der DTA-Messungen der binären Phasen	103
5.4.2.3 Bewertung der Röntgendiffraktogramme der binären Phasen	104
5.4.3 Ternäre Zusammensetzung SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$	106
5.4.3.1 Mechanochemische Synthese der ternären Phasen	106
5.4.3.2 Bewertung der DTA-Messungen der ternären Zusammensetzungen	106
5.4.3.3 Bewertung der Röntgendiffraktogramme der ternären Zusammensetzungen	108
6 Einkristallstrukturanalyse	112
6.1 Herstellung der Kristallen	112
6.2 Struktur von $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_2 [\text{Sn}_2\text{Se}_6]$	114
6.2.1 Kristallbeschreibung	114
6.2.2 Analyse der Struktur $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_2 [\text{Sn}_2\text{Se}_6]$	114
6.3 Struktur von $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	121
6.3.1 Kristallbeschreibung	121
6.3.2 Analyse der Struktur $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	122
6.4 Weitere Kristalldaten	127
6.4.1 Zellparameter der gemessenen Kristallen	127
6.4.2 Beschreibung der entstandene Kristalle	128
7 Zusammenfassung	129
7.1 Das quasibinäre System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$	129
7.2 Das System Zinn-Antimon-Selen	129
7.2.1 Kalorimetrie	129

INHALTSVERZEICHNIS	5
7.2.2 Phasengleichgewichte.....	130
7.2.3 Reaktivitäten.....	130
7.2.4 Chalkogenidometallate.....	131
7.3 Ausblick.....	132
8 Literatur.....	133
9 Anhang.....	143

1. Einleitung

1.1 Motivation

Für die Entwicklung der Materialwissenschaft und Werkstofftechnik spielen die Kenntnisse über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der mehrkomponentigen Systeme eine wichtige Rolle. Die chalkogenhaltigen Verbindungen gewinnen aufgrund der halbleitenden Eigenschaften und des potentiellen optischen Speichervermögens für technische Anwendungen zunehmend an Bedeutung. Sie können als Sensoren, Photowiderstände, optische Speicher und in der Elektrooptik eingesetzt werden. Die Aufklärung der Phasengleichgewichte binärer und ternärer Chalkogensystemen sind für diesen Forschungszweig von besonderem Interesse. Die Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I des Instituts für Chemie an der Universität Osnabrück beschäftigt sich innerhalb der Festkörperchemie unter anderem mit der Aufklärung der Phasengleichgewichte von chalkogenhaltigen Systemen.

Die konventionelle Methode zur Aufklärung von Phasendiagrammen geht von der Analyse einzelner Proben über den gesamten Bereich des zu untersuchenden Systems aus. Thermoanalytische, röntgenographische und mikroanalytische Messdaten werden quantitativ bestimmt und in Datenbanken gesammelt. Die graphische Darstellung der Messergebnisse für die Phasenverhältnisse erfolgt in Zustandsdiagrammen.

Den bedeutendsten Beitrag liefern neben den kalorimetrischen experimentellen Untersuchungen die verbreiteten computergestützten Rechnungen unter Einbeziehung aller thermodynamisch relevanten Daten. Die Optimierung für mehrkomponentige Systeme basiert auf Anpassung der Koeffizienten von geeigneten Modellgleichungen an die experimentellen Datensätze unter Verwendung mathematischer Näherungsverfahren wie die Gaußsche Methode der Fehlerquadratminimierung. Inzwischen wurde eine Reihe von Verfahren in Programme integriert, die zur Berechnung mehrkomponentiger Systeme dienen. Damit beschäftigen sich unter anderen die *SGTE-Gruppe* (*Scientific Group Thermochemical Data Europe*) und die *Calphad-Gruppe* (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*).

Reaktivitätsuntersuchungen der intermetallischen und chalkogenhaltigen Verbindungen führen zu neuen Kenntnissen für die Zustandsdiagrammbestimmungen. Bei üblicher Vor-

gehensweise zur Aufklärung von Phasengleichgewichten sind die bei niedriger Temperatur stabilen oder metastabilen Verbindungen schwer zugänglich. Um chalcogenhaltige Verbindungen schnell und phasenrein herzustellen, kann die mechanische Synthese angewandt werden. Die Reaktionswege der Ausgangsstoffe zum Produkt sind bis heute nicht völlig geklärt, ihr spezifischer und komplizierter Charakter bedarf vertiefter Forschung in diesem Bereich. Durch die aus der Praxis gewonnene Ergebnisse über die Reaktionsverläufe lassen sich diese Synthesenwege besser steuern, die Ausbeuten steigern und auch besonders schwer zugängliche Phasen teilweise direkt herstellen.

Ein anderer Aspekt zur Synthese liegt auf dem Gebiet der Strukturanalyse von Chalkogenidometallaten, die aus einer kationischen Komponente und einem polyanionischen Teilgerüst kovalent gebundener Verbindungen bestehen. Diese nanoporöse Stoffklasse ist aufgrund von Ionenaustausch- und Katalysatoreigenschaften bekannt. Durch Forschungen zum Kristallwachstum und Entwicklung neuer Messtechnik werden immer porösere Strukturen entdeckt. Der Einsatz von Templaten, z. B. Alkylammonium-, Phenylphosphonium- oder Alkalimetallkationen ermöglicht die Ausbildung verschiedener Strukturen im nanoskaligen Bereich. Die speziellen Anionenteilstrukturen mit halbleitenden Chalkogenidometallaten können sowohl als Endohalbleiter, welche Strukturen aus halbleitenden Clustern, Ketten oder Schichten besitzen, oder als Exohalbleiter mit zeolithartigen Nanoporen eine technische Bedeutung finden.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Differenz-Thermoanalyse und röntgenographische sowie mikroanalytische Methoden und mikroskopische Gefügeuntersuchungen an den chalcogenhaltigen ternären Systemen Silber-Gallium-Tellur und Zinn-Antimon-Selen durchgeführt werden. Die folgende Tabelle zeigt die Experimente und Messungen zu den entsprechenden Systemen:

Untersuchungen:	System Ag-Ga-Te:	System Sn-Sb-Se:
Kalorimetrische Bestimmung:	[99RÖM]	Exzeßenthalpien
Phasendiagramm: Aufklärung von Gehaltsschnitten:	$\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ (quasibinär)	$\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ (quasibinär) SnSe-Sb (quasibinär) $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ $x_{\text{Se}} = 0,35$ $x_{\text{Se}} = 0,80$
Reaktivität:	—	binäre und ternäre Verbindungen
Röntgenographische Einkristall-Strukturanalyse:	Kombination der Metalle mit Chalkogenen	

Die Untersuchungen im System Silber-Gallium-Tellur werden als Erweiterung der in der Arbeitsgruppe durchgeführten kalorimetrischen Messungen von RÖMERMANN [99RÖM] auf die Aufklärung des Phasendiagramms konzentriert. Der quasibinäre Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ soll auf Grundlage der vorhandenen unterschiedlichen Angaben der Gleichgewichte überprüft werden. Die Publikationen der Arbeitsgruppen von PALATNIK et al. [66PAL, 67PAL, 67PAL2] und KRÄMER [87KRÄ], sowie einer französischen Gruppe GUITTARD et al. [83GUI, 84MAZ, 88GUI, 91GUI 96GUI] unterscheiden sich bezüglich der Ergebnisse. Das Teilsystem auf der galliumreichen Seite ist nicht komplett aufgeklärt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die bestehenden Widersprüche aufzuklären und mit Hilfe von thermoanalytischen, röntgenographischen und mikroanalytischen Messmethoden die Phasenverhältnisse des quasibinären Schnittes vollständig zu klären.

Das System Zinn-Antimon-Selen ist sehr komplex, daher gestaltet sich die Aufklärung des Phasendiagramms schwierig. Die kalorimetrischen Bestimmungen können dabei die Gleichgewichtsuntersuchungen unterstützen. Aufgrund der guten mechanischen Pulverisier-

barkeit aller drei Elemente eignet sich dieses System auch für die mechanochemische Synthese und für die Reaktivitätsuntersuchungen.

Die quasibinären Schnitte SnSe-Sb₂Se₃ nach WOBST [68WOB] und SnSe-Sb nach ALIDZHANOV et al. [85ALI] sollen unter dem Einbezug der vorhandenen Daten überprüft werden. Dabei sind weitere Schnitte, SnSe-Sb₂Se₃, SnSe-Sb, $x_{\text{Se}} = 0,35$ und $x_{\text{Se}} = 0,80$, für die komplette Aufklärung dieses Systems von besonderer Bedeutung. Die Phasendiagramme sollen anhand der analytischen Messergebnisse erstellt werden.

Um die thermodynamischen Eigenschaften dieses chalkogenhaltigen Systems zu gewinnen, sollen Exzeßenthalpien über den gesamten Konzentrationsbereich kalorimetrisch bestimmt werden. Für einen Schnitt wird zusätzlich in Temperaturabhängigkeit gemessen. Anhand der gewonnenen Messdaten sollen die Exzeßenthalpien mit geeigneten Modellen gefittet und die thermodynamischen Funktionen unter Verwendung bekannter Literaturdaten berechnet werden.

Die mechanochemische Synthese binärer und ternärer Verbindungen im entsprechenden System soll durchgeführt und dabei ablaufende Reaktionen untersucht werden. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die Reaktionswege einer synthetisierten Verbindung zeit- und temperaturabhängig aus unterschiedlicher Ausgangsstoffen ziehen. Diese können als Grundlagen für das Erstellen von Reaktionsdiagrammen dienen, die im Gegensatz zu klassischen Phasendiagrammen die Ungleichgewichte im System darstellen. Darüber hinaus sollte gezeigt werden, inwieweit die Beschaffenheit des Ausgangsstoffes und der festen Reaktionspartner auf die mechanochemischen Reaktionsabläufe Einfluß hat. Dadurch sollen thermochemisch schwierig zugängliche Verbindungen im Einzelfall direkt hergestellt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf die Strukturanalyse der Chalkogenidometallate. Die Synthesen sollen entsprechend der Arbeit von FEHLKER [00FEH] fortgesetzt werden. Durch Variation der in den zu untersuchenden Systemen vorkommenden Elemente bietet sich die Möglichkeit über die Verwendung verschiedener organischer Template als Reaktionspartner mittels Hydrothermalsynthese neue Strukturen zu entdecken.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Analytische Beschreibung der Phasengleichgewichte

2.1.1 Phasengleichgewicht

Zur Erklärung der Phasengleichgewichte eines betrachteten Systems wird eine Zustandsgleichung aufgestellt, in der die Zustandsvariablen, z. B. Temperatur, Druck und Konzentration miteinander verknüpft sind. Das Gibbsche Phasengesetz (Gl. 2.1) beschreibt die Beziehung zwischen den vorhandenen Phasen, Komponenten und den Zustandsvariablen in Systemen. Es gibt an, wieviel Zustandsvariablen frei gewählt werden können, wenn die Anzahl der Phasen und Komponenten des Systems vorgegeben ist. Diese Phasenregel ist als Grundlage bei der Phasendiagrammaufklärung gültig.

$$F + P = K + 2 \quad (\text{Gl. 2.1})$$

F: Freiheitsgerade des Gleichgewichts.

P: Anzahl der Phasen.

K: Anzahl der unabhängigen Komponenten des Systems.

Tab. 2-1: Beispiele zur Anwendung des Gibbschen Phasengesetzes bei konstantem Druck.

Gleichgewicht	P	K	F	Art des Gleichgewichts
Schmelzpunkt	2	1	0	Nonvariantes Gleichgewicht
Liquiduslinie	2	2	1	Univariantes Gleichgewicht, T vorgegeben, Konzentration festgelegt
Einphasige Schmelze	1	2	2	Bivariantes Gleichgewicht, T und Konzentration können sich ändern
Fest-flüssig-Gleichgewicht	2	2	1	Univariantes Gleichgewicht, T erhöht, ändern sich die Konzentrationen
Eutektisches Gleichgewicht	3	2	0	Nonvariantes Gleichgewicht, festgelegte Konzentration im Gleichgewicht
Löslichkeitsbereich	2	2	1	Univariantes Gleichgewicht, T vorgegeben, Konzentration wird bestimmt

Im Phasendiagramm werden die Existenzbereiche und die Zustände einzelner Komponenten des betreffenden Systems als Funktion der Zustandsvariablen dargestellt. Die Konzentrationen, im Massenbruch oder Molenbruch, treten als Zustandsvariable bei der graphischen Darstellung der Phasengleichgewichte in mehrkomponentigen Systemen auf. Für

ein binäres oder quasibinäres System wird in der Regel die Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Für ein ternäres System wird das Gibbssche Dreieck verwendet, in dem die Molenbrüche der drei verschiedenen Stoffe als Seiten dargestellt werden.

Tab. 2-2: Invariante Gleichgewichte im binären System A–B.

Reaktionstyp	Gleichgewicht	Phasendiagramm
eutektisch	$L = \alpha + \beta$	
eutektoid	$\gamma = \alpha + \beta$	
monotektisch	$L_1 = \alpha + L_2$	
monotektoid	$\beta = \alpha + \gamma$	
metatektisch	$\beta = \alpha + L$	
peritektisch	$\alpha + L = \beta$	
peritektoid	$\alpha + \beta = \gamma$	
syntektisch	$L_1 + L_2 = \alpha$	

2.1.2 Gibbssche Energie

Beim Schmelzvorgang wird Wärme verbraucht, um den Kristall vom Festzustand in den flüssigen Zustand zu überführen. Zur Beschreibung dieses Vorgangs wird eine geeignete Funktion, die freie Enthalpie G definiert. Ausgehend von der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* $G = H - T \cdot S$ wird für jede Phase die freie Enthalpie in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung formuliert.

Die G -Funktion besitzt keinen physikalisch festgesetzten Nullpunkt, deshalb wird ein Referenzzustand (*Stable Element Reference*) für das reine Element i in der Phase ϕ bei Standardtemperatur $H_i^{SER}(298.15 \text{ K})$ definiert. Er beschreibt für alle beteiligten Elemente und stöchiometrische Phasen den physikalischen Zustand, der bei vorgefundener Temperatur unter einem Bar Druck stabil ist. Im Gleichgewicht herrscht die gleiche Temperatur für die beteiligten Phasen und somit der gleiche Referenzzustand. Die Gibbssche Enthalpie einer Festphase ϕ ist dann wie folgt zu definieren:

$$G^\phi(T) = \sum_{i=1}^n H_i^{SER}(298,15\text{ K}) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die Differenz der Gibbschen freien Enthalpie $\Delta G_{T,P} = \Delta H + T\Delta S$ gibt die Triebkraft eines chemischen Gleichgewichts an, das sich in Gradienten des chemischen Potentials ausdrücken läßt. Die Ermittlung der $\Delta G_{T,P}$ erfolgt durch Anpassung der definierten Koeffizienten an die experimentellen Messdaten, die aus Kalorimetrie, Gleichgewichtsbestimmung und Zustandsdiagramm stammen. Mischungs-, Schmelz- und Umwandlungsenthalpie, Enthalpiedifferenzen, sowie Wärmekapazitäten können aus den kalorimetrischen Messungen bestimmt werden. Chemische Potentiale werden aus EMK- oder Dampfdruckmessungen, und Phasendiagramm Daten aus thermanalytischen, Röntgenbeugungs- oder metallographischen Verfahren ermittelt.

2.1.3 Thermodynamische Funktionen

Temperatur- und Druckabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen kann mathematisch durch eine Reihenentwicklung der molaren Wärmekapazität c_p nach KUBASCHEWSKI et al. [67KUB] beschrieben werden. Für reine Elemente und stöchiometrische Phasen wird die G -Funktion nur temperaturabhängig ausgedrückt, da die Druckänderung für Festkörper und Schmelze vernachlässigbar ist. Die Koeffizienten werden durch die Integrationskonstanten in H und S festgelegt und ergeben sich aus dem Zusammenhang über die Variable T für die einzelnen thermodynamischen Funktionen aus der molaren Wärmekapazität. Die Darstellung als Potenzreihe gilt damit für alle thermodynamischen Funktionen, wie Enthalpie, Entropie und Freie Enthalpie. Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Gibbschen Energie nach der Beschreibung „*SGTE*“ (*Scientific Group Thermodata Europe*) entspricht folgender Formel:

$$G^\phi(T) - H_i^{SER} = A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln(T) + D \cdot T^2 + E \cdot T^{-1} + F \cdot T^3 + \dots \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Tab. 2-3: Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen als Potenzreihe.

Größe	Potenzreihenentwicklung:
Molare Wärmekapazität	$c_p = \dots - C - D \cdot 2T - E \cdot 2/T^2 - F \cdot 6T^2 + \dots$
Enthalpie	$H = A + \dots - C \cdot T - D \cdot T^2 + E \cdot 2/T - F \cdot 2T^3 + \dots$
Entropie	$S = \dots - B - C \cdot (1 + \ln(T)) - D \cdot 2T + E \cdot 1/T^2 - F \cdot 3T^2 + \dots$
Freie Enthalpie	$G = A + B \cdot T + C \cdot T \ln(T) + D \cdot T^2 + E \cdot 1/T + F \cdot T^3 + \dots$

Die in dieser Arbeit verwendeten Koeffizienten der (Gl. 2.3) sind für reine Elemente aus einer Datenbank DINSDALE [91DIN] zu entnehmen. Für Selen wurde die von CHANG et al. [97CHA] angegebene Beschreibung verwendet. Die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen thermodynamischen Funktionen und verwendeten Koeffizientensätze sind in folgender Tabelle aufgelistet.

Tab. 2-4. Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten für reine Elemente Zinn und Antimon.

Phase Parameter	Temperatur /K	$G_i^\phi - H_i^{SER} = f(T) \text{ IJ mol}^{-1}$
Sn (tetrag) $G_{Sn}^{tet} - H_{Sn}^{SER}$	100 < T < 250	$-7958,517 + 122,765451 T - 25,858 T \ln(T) + 0,00051185 T^2 + (1,844 \cdot 10^4) T^{-1} - (3,192767 \cdot 10^{-6}) T^3$
	250 < T < 505,08	$-5855,135 + 65,443315 T - 15,961 T \ln(T) - 0,0188702 T^2 - (6,196 \cdot 10^4) T^{-1} + (3,121167 \cdot 10^{-6}) T^3$
	505,08 < T < 800	$2524,724 + 4,005269 T - 8,2590486 T \ln(T) - 0,016814429 T^2 - (1,081244 \cdot 10^6) T^{-1} + (2,623131 \cdot 10^{-6}) T^3 - (1,2307 \cdot 10^{25}) T^{-9}$
	800 < T < 1800	$-8256,959 + 138,99688 T - 28,4512 T \ln(T)$
Sn (diam) $G_{Sn}^{diam} - H_{Sn}^{SER}$	100 < T < 298,15	$-9579,608 + 114,007785 T - 22,972 T \ln(T) - 0,00813975 T^2 + (2,5615 \cdot 10^4) T^{-1} + (2,7288 \cdot 10^{-6}) T^3$
	298,15 < T < 800	$-9063,001 + 104,84654 T - 21,5750771 T \ln(T) - 0,08575282 T^2 - (2,544 \cdot 10^3) T^{-1} + (1,784447 \cdot 10^{-6}) T^3$
	800 < T < 1800	$-10909,351 + 147,396535 T - 28,4512 T \ln(T)$
Sn (liquid) $G_{Sn}^{liq} - H_{Sn}^{SER}$	100 < T < 250	$-855,425 + 108,677684 T - 25,858 T \ln(T) + 0,00051185 T^2 + (1,844 \cdot 10^4) T^{-1} - (3,192767 \cdot 10^{-6}) T^3 + (1,47031 \cdot 10^{-18}) T^7$
	250 < T < 505,08	$1247,957 + 51,355548 T - 15,961 T \ln(T) - 0,0188702 T^2 - (6,196 \cdot 10^4) T^{-1} + (3,121167 \cdot 10^{-6}) T^3 + (1,47031 \cdot 10^{-18}) T^7$
	505,08 < T < 800	$-9496,31 - 9,809114 T - 8,2590486 T \ln(T) - 0,016814429 T^2 - (1,081244 \cdot 10^6) T^{-1} + (2,623131 \cdot 10^{-6}) T^3$
	800 < T < 1800	$-1285,372 + 125,182498 T - 28,4512 T \ln(T)$
Sb (rhombo) $G_{Sb}^{rho} - H_{Sb}^{SER}$	298,15 < T < 903,9	$-9242,858 + 156,154689 T - 30,5130752 T \ln(T) + 0,00748768 T^2 + (1,00625 \cdot 10^5) T^{-1} - (3,003415 \cdot 10^{-6}) T^3$
	903,9 < T < 1800	$-11738,671 + 169,485713 T - 31,38 T \ln(T) + (1,610442 \cdot 10^{27}) T^{-9}$
Sb (liquid) $G_{Sb}^{liq} - H_{Sb}^{SER}$	298,15 < T < 903,9	$10579,737 + 134,234092 T - 30,5130752 T \ln(T) + 0,00748768 T^2 + (1,00625 \cdot 10^5) T^{-1} - (3,003415 \cdot 10^{-6}) T^3 - (1,73785 \cdot 10^{-20}) T^7$
	903,9 < T < 1800	$+8175,311 + 147,458958 T - 31,38 T \ln(T)$

Tab. 2-5. Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten für das Element Selen gemäß der ,SGTE'-Definition.

Phase Parameter	Temperatur /K	$G_i^\phi - H_i^{SER} = f(T) \text{ IJ mol}^{-1}$
Se (hexag) $G_{\text{Se}}^{\text{hex}} - H_{\text{Se}}^{SER}$	298,15 < T < 494,3	$-6657,653 + 92,539695 T - 19,14 T \ln(T) - 0,012295 T^2 + (2,6766666 \cdot 10^{-6}) T^3$
	494,3 < T < 760	$-6657,653 + 92,539695 T - 19,14 T \ln(T) - 0,012295 T^2 + (2,6766666 \cdot 10^{-6}) T^3$
	760 < T < 1800	$-9059,16586 + 150,334216 T - 28,522 T \ln(T)$
Se (liquid) $G_{\text{Se}}^{\text{liq}} - H_{\text{Se}}^{SER}$	298,15 < T < 494,3	$-9809,19613 + 288,813417 T - 52,4 T \ln(T) + 0,024925 T^2 - (5,455 \cdot 10^{-6}) T^3$
	494,3 < T < 1000	$-9809,19613 + 288,813417 T - 52,4 T \ln(T) + 0,024925 T^2 - (5,455 \cdot 10^{-6}) T^3$
	1000 < T < 1150	$8433,1372 - 78,4769299 T + 5,399 T \ln(T) - 0,035945 T^2 + (5,2016666 \cdot 10^{-6}) T^3$
	1150 < T < 1800	$-7460,61988 + 192,646347 T - 36 T \ln(T)$

2.1.4 Konzentrationsabhängigkeit

Die konzentrationsabhängige G -Funktion besteht aus dem Referenz-, Idealmischung- und Exzeßteil: $G^\phi(T) - H_i^{SER} = {}^{ref}G + {}^{id}G + {}^E G$.

Dabei beschreibt der erste Beitrag $\{ {}^{ref}G = \sum_{i=1}^n x_i \cdot ({}^0G_i^\phi(T) - H_i^{SER}(298,15\text{ K})) \}$ die mechanische Mischung mit den Stoffmengenanteilen x_i für die jeweilige Komponente i bei gleicher Temperatur wie die entsprechende Mischphase.

Der zweite Term $\{ {}^{id}G^\phi = R \cdot T \cdot [x_1 \cdot \ln(x_1) + x_2 \cdot \ln(x_2)] \}$ berücksichtigt die ideale Mischungs- oder Konfigurationsentropie und enthält keine Koeffizienten, die anzupassen sind.

Der Exzeßterm $\{ {}^E G^\phi = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{i=0}^n K_{3+i} (1 - 2x_1)^i \}$ beinhaltet alle Abweichungen vom idealen Verhalten, die sich in Form einer Potenzreihe K_i temperaturabhängig ausdrücken lassen. Jedem K_i ist eine Reihe von maximal sechs möglichen Koeffizienten bis F_i zugeordnet [95LUK]: $K_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T \cdot \ln(T) + D_i \cdot T^2 + E_i \cdot T^{-1} + F_i \cdot T^3$. Die Berechnung der Energiebeiträge im Exzeßterm kann entweder durch physikalische Modelle oder durch Approximationsfunktionen erfolgen.

2.1.5 Stöchiometrische Phasen

Die Gibbssche Energie einer stöchiometrischen Phase $A_p B_q$ hat einen zusätzlichen Term, der auf ein Mol der stöchiometrischen Formeleinheit ($p + q$ Mol Atome) bezogen ist: $G^\phi(T) - H_i^{SER} = {}^{ref}G + \Delta^f G$. Diese Beschreibung enthält drei Parameter K_1 , K_2 und K_3 . Die ersten zwei sind der Beitrag der Komponenten. K_3 beschreibt den Anteil der freien Bildungsenthalpie $\{ \Delta^f G = y_A \cdot {}^0G_A^{liq} + y_{A_p B_q} \cdot {}^0G_{A_p B_q}^{liq} + y_B \cdot {}^0G_B^{liq} \}$ der stöchiometrischen Verbindung $A_p B_q$.

2.2 Thermodynamische Optimierung

2.2.1 Computergestützte Rechenverfahren

Heutige computergestützte Rechnungen ermöglichen eine kompakte Behandlung unterschiedlicher thermodynamischen Daten, um eine Analyse unabhängiger Messdaten durchzuführen. Das Verfahren läßt sich in folgende Schritte zerlegen, Vorgehen nach PETZOW et al. [84PET]:

- A: Minimierung der Gibbschen Energien oder Einstellen des Gleichgewichts der vorliegenden Phasen als Voraussetzung, wobei die chemischen Potentiale aller Phasen gleich sind.
- B: Definition der Gibbsche Energie einzelner Phasen möglichst nach physikalisch abgeleiteten Modellen.
- C: Aufstellen einer mathematischen Anpassungsformel der Konzentrationsabhängigkeit für die Anpassung des empirischen Verlaufs der Messkurven.

Die richtige Wahl der physikalischen Modelle für einzelne Phasen beeinflusst direkt die Rechenergebnisse. Nicht mehr als definierte, aber auch nicht weniger als benötigte Koeffizienten sollen für die Optimierung angepaßt werden.

Durch Optimierung werden verschiedene Messwerte der jeweiligen Koeffizientensätze aus dem automatisierten Gauß-Verfahren erhalten, die die Berechnung der gewünschten thermodynamischen Funktionen ermöglichen. Aus der Berechnung der Phasengleichgewichte ergibt sich das Zustandsdiagramm für das betreffende System. Dadurch wird ein Vergleich der berechneten Funktionen des Zustandsdiagramms mit den experimentellen Werten möglich. Die kompakte Form der thermodynamischen Funktionen und Koeffizientensätzen eignet sich einerseits für die Speicherung in Datenbanken und andererseits für die Behandlung höherkomponentiger Systeme, da häufig durch Extrapolation die Randsystemen überbrückt werden können.

2.2.2 Assoziatmodell

Das von SOMMER [82SOM1, 82SOM2] beschriebene Assoziatmodell beruht auf der Annahme des Vorliegens von Assoziaten mit Nahordnung in der Schmelze, wobei die

Bildung des Assoziats mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden kann. Die mathematischen Ableitungen für die Gleichgewichtskonstanten der Assoziatbildung können den Publikationen [82SOM1, 82SOM2] entnommen werden, was zu folgendem Ausdruck für die Gibbs-Energie der Schmelze führt:

$$G^{liq}(T) = H^{SER=ref}G + \Delta^fG + {}^{id}G^{liq} + {}^EG^{liq} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Das Assoziatmodell eignet sich insbesondere zur Analyse der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten thermodynamischer Funktionen für die binären Systeme, die eine deutliche Abweichung vom regulären Verhalten aufweisen. Es ergibt sich in Abhängigkeit der Zusammensetzung in Folge der Assoziatbildung ein charakteristischer, exothermer Verlauf der Mischungsenthalpien mit einem Minimum, dessen Lage der Zusammensetzung eines Assoziats entspricht.

Die von LUKAS et al. [95LUK] verwendete Beschreibung beinhaltet die Möglichkeit zur Berücksichtigung zusätzlicher Parameter und Koeffizienten zur Berechnung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Gibbsschen Energie. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei in Form von Gleichung (2.3) dargestellt. Dabei gilt für die einzelnen Parameter gemäß der Literatur [82SOM1, 82SOM2]:

$$C_{X,Y}^G = C_{X,Y}^H - T \cdot C_{X,Y}^S \quad (\text{Gl. 2.5})$$

X, Y: Stellen die jeweiligen wechselwirkenden Spezies, das Assoziat A_pB_q und die freien Atome A und B dar.

Die Formalismen der analytischen Beschreibungen von LUKAS et al. [95LUK] und SOMMER [82SOM1, 82SOM2] unterscheiden sich hinsichtlich der Darstellung der einzelnen Parameter. Die analogen Bezeichnungen der beiden kompatiblen Beschreibungsweisen sind in folgender Tabelle gegenübergestellt:

Tab. 2-6. Bezeichnung der Parameter des Assoziatmodells nach LUKAS et al. [95LUK] und SOMMER [82SOM1, 82SOM2].

Parameter	LUKAS et al. [95LUK]	SOMMER [82SOM1, 82SOM2]
K ₃	${}^0G_{A_pB_q}^{liq}$	$\Delta G_{A_iB_j}^0$
K ₄	${}^0L_{A_iA_pB_q}^{liq}$	$C_{A_iA_iB_j}^G$
K ₅	${}^0L_{A,B}^{liq}$	$C_{A,B}^G$
K ₆	${}^0L_{A_pB_q,B}^{liq}$	$C_{A_iB_j,B}^G$

Das Assoziatmodell gilt unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsparameter auch für Berechnung der thermodynamischen Funktionen in ternären Systemen. Die Formulierungen der Anwendung sind in SCHLIEPER [89SCH] und RÖMERMANN [99RÖM] beschrieben.

2.2.3 Interpolation in ternären Phasen

Zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen ternärer Phasen aus den zugehörigen binären Randsystemen stehen eine Gruppe von Extrapolationsformeln nach TOOP [65TOO] und nach BONNIER [60BON] zur Verfügung. Diese eignen sich insbesondere für solche ternären Systemen, bei denen sich die chalkogenhaltigen Randsysteme untereinander wesentlich ähnlicher verhalten als gegenüber dem rein metallischen Randsystem. Mit Hilfe des Programms ‚TERGGS‘ [95LUK] werden die Funktionen an die experimentellen Werte angepaßt. Für die Anpassung der thermodynamischen Funktionen mit den notwendigen ternären Modellparametern an die experimentellen Werte ist eine aufwendige numerische Iteration in die Software integriert.

2.2.4 Software

Tab. 2-7. Die verwendeten Computer Programme.

Programm	Kurzbeschreibung	Referenz
<i>MEWE</i>	Messwertaufnahme und -auswertung für die Mischungs-kalorimetrie	[96SCH]
<i>RAI</i>	Umrechnung der Messergebnisse aus ‚MEWE‘ in ternäre Exzeßenthalpien	[96SCH]
<i>BINGSS</i>	Anpassung und Optimierung der Koeffizienten und Modellparameter in binären Systemen	[77LUK, 92LUK]
<i>BINFKT</i>	Berechnung der Zustandsdiagrammen und thermo-dynamischen Funktionen in binären Systemen	[77LUK, 92LUK]
<i>FITTERAS</i>	Anpassung ternärer Wechselwirkungsparameter an experimentelle Exzeßenthalpien	[96SCH]
<i>CALTERAS</i>	Berechnung thermodynamischer Funktionen in binären und ternären Systemen	[96SCH]

2.3 Heterogene Festkörperreaktionen

In Mehrphasensystemen finden nach SCHULZ [95SCH] heterogene Festkörperreaktionen meistens über Transportvorgänge durch Diffusion statt. Die Produkte entstehen durch Diffusion einer oder mehrerer Edukte über die Phasengrenzflächen des Reaktionsgemisches. Dabei spielen die phasengrenzenkontrollierten Reaktionen eine entscheidende Rolle. Diese Reaktionen lassen sich durch lineares Wachstum der Produktschicht kennzeichnen. Die Phasengrenzflächen, die eine geringe Ausdehnung besitzt, enthalten einen großen thermodynamischen Potenzialgradienten, wodurch unter bestimmten Bedingungen makroskopischer Transport stattfinden kann. Da diese Gradienten nicht so schnell wie die Druck- und Temperaturgradienten ausgeglichen werden, steht ein Festkörper häufig mit der unmittelbaren Umgebung im partiellen Gleichgewicht.

Alle Reaktionen im Festkörpern sind eine Folge von Kristallbaufehlern. Die drei möglichen Punktdefekte sind die Fehlstelle, der Zwischengitterplatz und Fremdatome. Die höherdimensionalen Gitterfehler, wie lineare Versetzungen und Grenzflächenverschiebungen können ebenso wie die Punktfehler das Wachstum eines Kristalls verursachen und fortsetzen. Die Gitterfehler, sowie die Korngrenzen, Phasengrenzen und Oberflächen beeinflussen direkt die Diffusionen in einem inhomogenen Einphasensystem und damit auch den Transport innerhalb des Festkörpers. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit der Dimension der Fehler, also von Punktfehlern über Linienfehler bis zu Flächenfehlern.

Die Partikelgröße, Geometrie der Partikel, Korngrößenverteilung und Kontaktflächen haben unter anderem Einfluß auf die Pulverreaktionen im Gegensatz zu den kompakten Festkörperreaktionen. Diese Parameter können zu Änderungen der Phasengrenzflächen, der Reaktionsenthalpie und des Wärmetransports führen. Die Pulverreaktionen verlaufen in der Regel nicht unter isothermen Reaktionsbedingungen und können sich eventuell durch einen Transport über die Gasphase oder eine Diffusion in den Grenzflächen ergeben. Bei niedriger Temperatur wird die Pulverreaktion vom Nichtgleichgewicht der Ausgangsstoffe bestimmt und zu Beginn der Reaktion von Phasengrenzflächen kontrolliert.

Die mechanochemische Synthese ermöglicht heterogene Festkörperreaktionen zwischen pulverförmigen Komponenten durch Zufuhr von mechanischer Energie beim Mahlvorgang. Während des Mahlprozesses treten in den Ausgangspulvern erst elastische und dann plastische Verformungen auf und setzen sich mit dem Zerkleinern und der Bildung von Rissen fort. Die zugeführte mechanische Energie führt als Oberflächenenergie zu Temperaturänderungen, was Phasenumwandlungen und Bildung metastabiler Zustände bzw. Phasen

bewirkt. Dabei profitiert die Diffusion im Festkörper von der Verschiebung der Gitterfehler und von den immer kleiner werdenden Korngrößen. Die Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften der Produkte hängen nach SCHULZ [97SCH] von Mahldauer, Beschaffenheit des Mahlgefäßes, Kugelmasse, Füllgrade im Mahlbecher, Drehzahlverhältnis und Rotationsgeschwindigkeit des Mahlens ab.

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Chemikalien

Tab. 3-1: Die verwendeten Substanzen.

Chemikalien	Herkunft	Form	Reinheit	Bemerkung
Antimon	ABCR	Schrot 1-3mm	99,999%	
Blei	Preussag	Stücke	99,999%	
Gallium	VAW Ingal Stade	Stücke	99,99%	
Gallium-phosphid	Cerac	Stücke	99,999%	
Indium	Preussag	Stücke	99,999%	
Schwefel	Riedel	Pulver	99,5%	Sublimiert, umkristallisiert
Selen	Heraeus	Granulat 2-4mm	99,999%	R: 23/25-33 S: 20/21-28-44 giftig
Silber	Chempur Strem Chemicals	Pulver Nadeln	99,9% 99,999%	0,7-1,2 micron
Silicium	Schuchardt	Korngröße ≤ 0,06 mm	98-99%	
SiO ₂	Strem Chemicals	Pulver	99,999%	
Tellur	ABCR	Stücke	99,999%	giftig
Zinn	Chempur Chempur Strem Chemicals	Granulat 1-3mm Granulat 1-3mm Pulver	99,99% 99,999% 99,999%	

3.2 Analysenmethoden

3.2.1 Differenzthermoanalyse

In einer Eigenbau-Apparatur nach GATHER [76GAT] wurde die Differenzthermoanalyse durchgeführt. Die bei Auftritt eines Wärmeeffekts resultierende Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Probe und Referenz bewirkte eine Spannungsänderung der zwei Ni/Cr-Ni-Thermoelemente. Deren elektrische Signale wurden mit einem Vierkanalschreiber der *Fa. Laumann, Modell Servokass 600* registriert. Zur Regelung des Ofens wurde ein PID-Regler der *Fa. Novocontrol, Modell Newtronic Micro 96 TP5* eingesetzt.

Evakuierte Quarzglasampullen ($\Phi_{\text{Außen}} = 4 \text{ mm}$, Wandstärke 0,5 mm, Länge ca. 3 cm) wurden als Probenbehälter gewählt. Die fein gemörserte Probenmasse betrug zwischen 150 und 200 mg. Als Referenz diente eine mit Silicium gefüllte, identische Quarzglasampulle. Als Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit wurden 10 K/min und als Endtemperatur wurde um ca. 50 K über dem Schmelzpunkt der Proben liegende Temperatur eingestellt.

Die graphische Auswertung der DTA-Kurven (Abb. 3-1) erfolgte im Allgemeinen anhand der Aufheizkurve. Die Berechnung der Thermoefekte wurde unter Berücksichtigung der Kalibriergeraden des Ofens und des Schreiberversatzes aus den aufgezeichneten Spannungen vorgenommen. Die Kalibrierung dieser Apparatur wurde über die Schmelzpunktbestimmung der reinen Elementen Gallium, Indium, Blei, Antimon und Silber gegen Silicium als Referenz nach MÜLLER [96MÜL] durchgeführt. Die Umrechnungsgleichungen konnten über die ermittelten Regressionsgeraden erstellt werden.

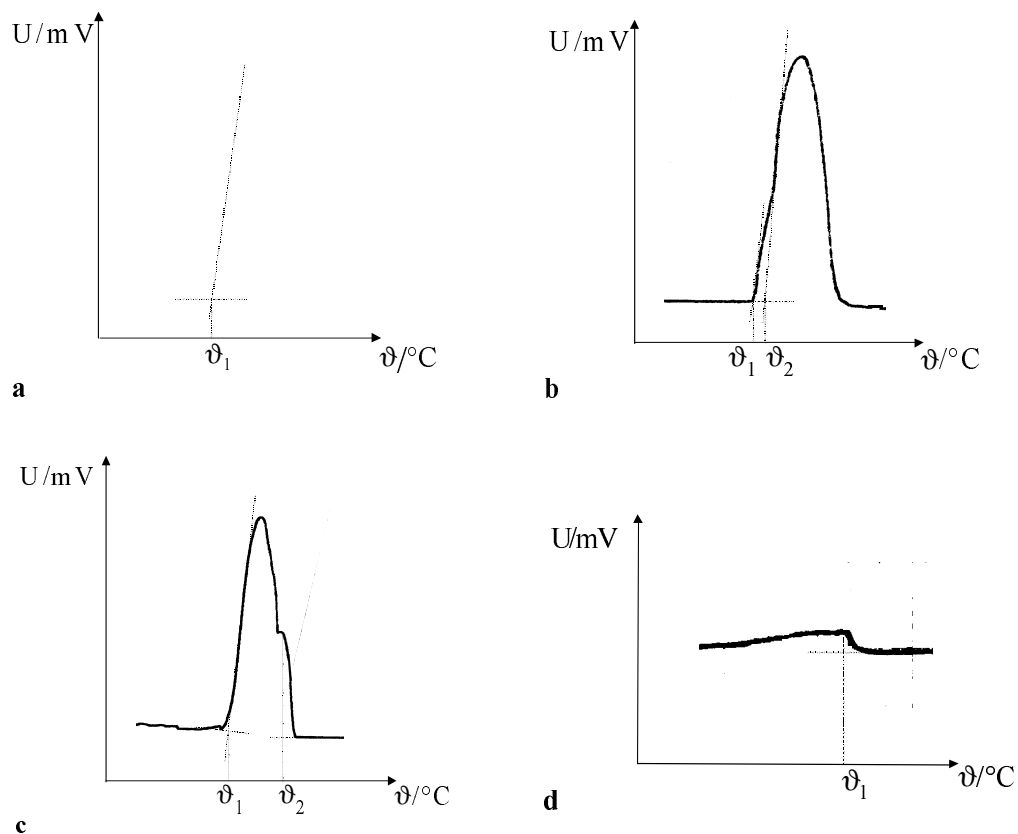


Abb. 3-1: Auswertung von DTA-Peaks.

- a: Schmelzpeak der Probe 28,57 At.% Ga
- b: Abkühlungspeak der Probe 28,00 At.% Ga
- c: Abkühlungspeak der Probe 15,00 At.% Ga
- d: Schmelzpeak der Probe 2,50 At.% Ga

3.2.2 DSC-Messungen

In einem Differential Scanning Calorimeter der *Fa. Netzsch, Modell 404 C cell Pegasus* wurde weitere thermoanalytische Bestimmungen mit unterschiedlichen Aufheizraten durchgeführt. Im Gegensatz zum DTA-Gerät wurden hierfür Chromel-Konstantan-Thermoelemente eingesetzt. Die Probeampullen ($\Phi_{\text{Außen}} = 6,3 \text{ mm}$, Wandstärke $0,4 \text{ mm}$, Länge ca. $1,5 \text{ cm}$) wurden in feuchten Zellstoff eingewickelt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und unter laufender Evakuierpumpe abgeschmolzen. Die Kalibrierung erfolgte analog der DTA-Messung mit Gallium, Indium, Zinn, Blei, Zink und Antimon gegen eine leere Ampulle als Referenz. Die Messkurve wurde, wie die DTA-Kurve, mit Hilfe der Netsch-Computersoftware ausgewertet.

3.2.3 Dilatometrie

Das Dilatometer der *Fa. Bähr-Gerätebau GmbH* diente zur Messung der linearen thermischen Ausdehnung einer stabförmigen Probe in Abhängigkeit der Temperatur. In einem Ofen übertrug eine mit der Probenaufgabe verbundene Schubstange aus Aluminiumoxid die thermische Ausdehnung. Die Längenänderung beim Aufheizen wurde mit einem auf der anderen Seite der Schubstange befestigten Wegaufnehmer gemessen. Auflage und Schubstange dehnten sich aufgrund desselben Materials gleichartig aus, so dass die thermische Änderung der Probe mit Hilfe der bekannten Ausdehnung des Aluminiumoxids bestimmt werden konnte.

3.2.4 Röntgenographische Messungen

Zur qualitativen Röntgenuntersuchung bei Raumtemperatur diente erstens für die Diffraktogrammaufnahme ein Transmissions-Pulverdiffraktometer der *Fa. Stoe & CIE, Modell STADI P 620* mit einem Röntngenerator vom Typ *Iso Debyelex 2002*. Zweitens wurde für die Filmaufnahmen ein Pulverdiffraktometer der *Fa. Huber, Vertical Guinier Camera 620* mit Röntngeneratortyp *Iso Debyelex 1001* verwendet. In beiden Fällen wurde die pulverförmige Probe auf Folie mit Paraffin aufgetragen und in einen scheibenförmigen Probeträger in das Diffraktometer eingespannt. Die Diffraktogramme der rotierenden Proben starteten mit einem Beugungswinkel in 2θ bei 10° und endeten bei 70° . Die Bestrahlungszeit betrug für jeden 1° Schritt 165 Sekunden. Die gesamte Belichtungszeit für eine Probe variierte zwischen zweieinhalb und drei Stunden. Mit der Guinier-Kamera konnten dagegen drei Proben gleichzeitig in einer Maske schwenkend bestrahlt werden. Die Röntgenfilme erlaubten einen größeren Strahlungsbereich zu erfassen.

Für Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen stand entweder ein Pulverdiffraktometer der *Fa. Stoe & CIE, Modell STADI P* mit einem Graphitofen oder eine Heizkamera Typs *Enraf Nonius Delel Guinier Simon FR 553* zur Verfügung. Die Diffraktogrammaufnahme erfolgte schrittweise bei den gewünschten Temperaturen. Das Probenpulver wurde in einem Quarzglasmarkröhrchen ($\Phi = 0,5$ mm, Länge 10 cm) evakuiert und rotierend bestrahlt. Die Diffraktogramme wurden mit Messparametern wie bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Heizkamera diente für kontinuierliche Aufnahmen in einem Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 900°C . Dazu mußte die feingemörserte Probe in ein Quarzglasmarkröhrchen ($\Phi = 0,5$ mm, Länge 8 cm) eingefüllt und unter Vakuum auf eine Länge von ca. 3 cm abgeschmolzen werden. Mit Hochtemperaturzement wurde die Probe auf dem

Probenträger befestigt und rotierend nach einem vorgegebenen Heizprogramm gemessen. Die Aufheizrate betrug 5 K/h, und der Filmvorschub 1,2 bis 1,5 mm/h.

Die Röntgenmessungen wurden jeweils unter Verwendung monochromatischer Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge λ von 154.051 pm durchgeführt. Die Identifikation der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programm „*Visual X^{POW}*“ durch Vergleich mit Literaturwerten der JCPDS-Datei (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*) aus der Datenbank PDF2JCPDS [96PDF].

3.2.5 Mikroanalyse

Um Homogenitätsbereiche von Phasen und die Zusammensetzung in der Probe im Vergleich zur Einwaage zu analysieren, wurde eine Elektronenstrahl-Röntgenmikrosonde der *Fa. Cameca, Modell SX 50* verwendet. Die unbehandelten Proben wurden in geeigneter Größe und Anordnung in einem darauf abgestimmten Kunstharz eingebettet. Vor dem Messen wurde der Probenträger mit Propanol geschliffen, poliert und mit Kohlenstoff bedampft, um eine leitfähige Dünnschicht herzustellen.

Nach der Mikrosondenmessung wurden die eingebetteten Proben noch einmal poliert, und in einem Auflichtmikroskop *Fa. Reichert* beobachtet. Die mikroskopischen Bilder wurden mit einer Kamera Typs *Olympus OM-1* in polarisiertem Licht photographiert. Wenn die verschiedenen Bestandteile einer heterogenen Probe gleiches Reflexionsvermögen aufwiesen, wurde die Probe in verdünnter Salpetersäure angeätzt. Die Belichtungszeiten betragen für ausgewählte Proben selektiv 5 oder 10 Sekunden, dann in Abständen von 10 Sekunden bis zu maximal einer Minute.

3.3 Mischungskalorimetrie

3.3.1 Messanordnung

Die Bestimmung der Mischungsethalpien erfolgte in einem Eigenbaukalorimeter mit isoperibolem Temperaturverlauf nach GATHER und BLACHNIK [84GAT]. Das Kalorimeter konnte bis 1300 K betrieben werden. Die Temperaturkonstanz betrug bei einer Mess-temperatur von $1173 \text{ K} \pm 5 \text{ K}$. Eine schematische Darstellung zeigt folgende Graphik:

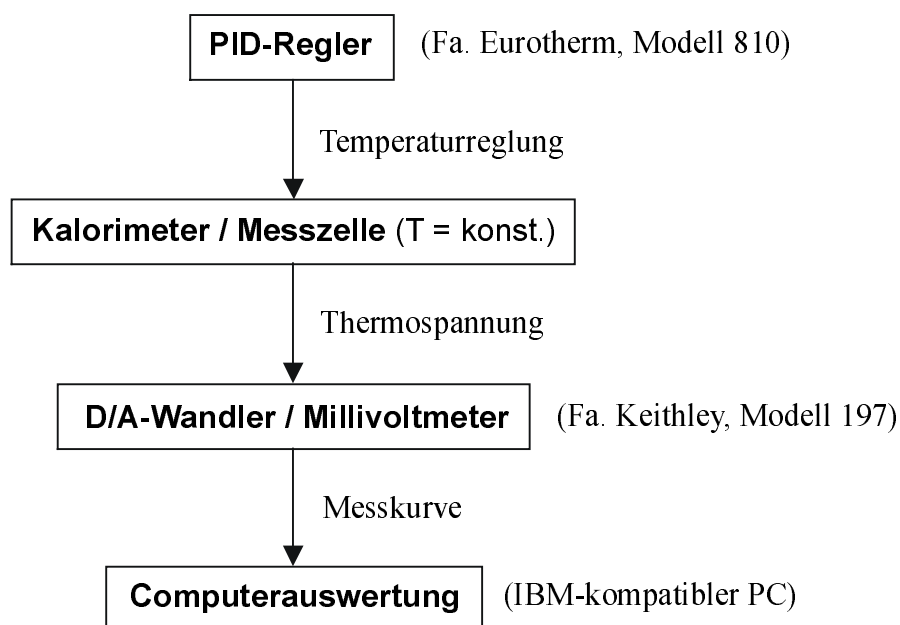


Abb. 3-2: Schema der Messanordnung des Mischungskalorimeters.

Das Wärmeflußkalorimeter bestand aus einem Ofen, in dem eine zylindrische Messzelle aus Stenon befestigt wurde. Die Zelle wurde durch eine Keramikscheibe in Proben- und Referenzraum geteilt. Als Referenz diente eine mit Silicium gefüllte Quarzglasampulle, die dauerhaft im unteren Teil der Zelle belassen wurde. Zum Messen wurde ein Reaktionsrohr in den Probenraum der Zelle eingebracht. Die Thermospannung wurde über zehn Platin-Bleche ($3.5 \times 40 \times 0.05 \text{ mm}$) gemessen, die mit Pt-Rh(10%)-Drähten zu einer Thermosäule verschweißt wurden. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein in der Keramikscheibe befindliches Pt/Pt-Rh(10%)-Thermoelement.

Die Proben temperaturen wurden während der Messung mit Hilfe der Software „MEWE“ nach SCHLIEPER [96SCH] kontinuierlich erfaßt und gespeichert. Aus den gespeicherten Daten ließen sich nach der Messung anomale Werte oder Bereiche erkennen, so konnten selbst Mischungslücken oder Kristallisationsvorgänge lokalisiert werden.

3.3.2 Präparation der Ausgangslegierungen

Für das ternäre System Zinn-Antimon-Selen wurden fünf binäre Legierungen des metallischen Randsystems $\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}$ mit $y = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6;$ und $0,8$, zu jeweils 15 g aus reinen Elementen hergestellt. In speziell gefertigten Quarzampullen mit eingengtem Hals ($\Phi_{\text{Außen}} = 12 \text{ mm}$, Wandstärke 1 mm, Länge ca. 15 cm) wurden die Reaktionsgemische evakuiert, eingeschmolzen, in einem Heizofen bei 1273 K verflüssigt, durch mehrmaliges Schütteln homogenisiert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt. Die fünf Ausgangslegierungen erschienen unter dem Mikroskop homogen. Auf ein Tempern wurde deshalb verzichtet.

3.3.3 Messung der Mischungsenthalpien

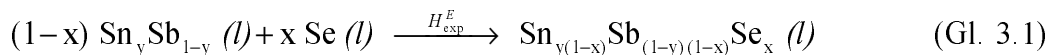
Unter Anwendung der Einwurfmethode entlang der fünf Gehaltsschnitte $\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}$ -Se mit $y = 0,2; 0,4; 0,5; 0,6;$ und $0,8$, wurden die kalorimetrischen Messungen in einem ineinander gesteckten Doppelrohr aus Quarzglas durchgeführt. In dem Außenrohr ($\Phi_{\text{Außen}} = 15 \text{ mm}$, Wandstärke 1 mm, Länge ca. 100 cm) wurden eine der zu mischenden Substanzen bei Messtemperatur vorgelegt. Das Innenrohr ($\Phi_{\text{Außen}} = 6 \text{ mm}$, Wandstärke 0,5 mm, ca. 20 mm länger als das Außenrohr) mit dünner Spitze am flachen Boden diente sowohl als Kalibrierrohr als auch als Rührer zum Durchmischen der Schmelze. Im Innenrohr befand sich die Schmelze der Kalibriersubstanz Zinn mit einer Reinheit von 99,99%. Durch Einleiten von Argon wurden die Messröhrchen sauerstofffrei gehalten.

Nachdem die vorgelegte Substanz von ca. 0,1 g, entweder eine binäre Legierung oder reines Selen die eingestellte Temperatur von 873 K oder 923 K erreichte, wurde die andere Komponente von Raumtemperatur hinzu gegeben. Die Durchmischung wurde durch Drehen des Innenrohres zur schnelleren Einstellung des Gleichgewichts herbeigeführt. Die beim Mischen freigesetzte Wärme wurde durch Integration der Peakfläche zugeordnet. Die Mischungsenthalpie entsprach der gemessenen Wärme bezüglich der Gesamtprobenmenge. Jeder Gehaltsschnitt wurde mehrfach gemessen. Nach jedem Mischvorgang wurde die

Messeinheit durch Zugabe einer bestimmten Zinnmenge mit Raumtemperatur in die Zinn-schmelze des Innenrohrs kalibriert. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte betrug für alle Messungen $\pm 5\%$.

3.3.4 Berechnung der experimentellen Mischungsenthalpien

Die Mischungsenthalpien der Gehaltsschnitte entsprechen der Reaktionsgleichung (Gl. 3.1). Ein Teil des Wärmeeffekts entstand bereits durch die Zugabe und wurde entsprechend der Enthalpiedifferenzen $\Delta H(T-298K)_{\text{Einwurf}}$ berechnet. Die Enthalpiedifferenz wurde durch den separaten Einwurf der betreffenden binären Legierungen ermittelt. Für Selen wurde die von [96SCH] angegebenen Werte übernommen.



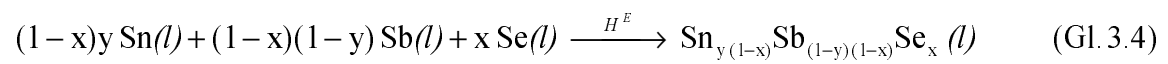
$$H_{\text{exp}}^E = \frac{(F \cdot A) - n_{\text{Einwurf}} \cdot \Delta H(T-298K)_{\text{Einwurf}}}{n_{\text{ges}}} \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Die Peakfläche A der jeweiligen Messkurve wurde unter Festlegung der Integrationsgrenzen mit Hilfe des ‚MEWE‘ Programms ermittelt. Die Wärmemenge bezüglich der Flächen resultierte aus dem Kalibrierfaktor F , der durch Einwurf bekannter Mengen Zinn nach Gleichung 3.3 berechnet werden konnte, die experimentelle Mischungsenthalpie wurde dann mit Gleichung 3.2 berechnet.

$$F = \frac{\Delta H(T-298K, \text{Sn}) \cdot n_{\text{Sn}}}{A} \quad [\text{J m}^{-2}] \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$\Delta H(T-298K, \text{Sn})$: Enthalpiedifferenz zwischen Messtemperatur T und 298 K für Zinn
in J mol^{-1} nach [89BAR],
 n_{Sn} : Stoffmenge des eingebrachten Zinns in mol,
 A : Peakfläche in m^2 .

Um die Exzeßenthalpien der ternären Systeme zu berechnen, wurden die entsprechenden Enthalpiewerte der binären Systeme Zinn-Antimon benötigt, die aus den Schmelzen der jeweiligen Elemente anhand des Literaturwerts von Selen mittels Software nach LUKAS [95LUK] optimiert wurden. Aus dem berechneten Koeffizientensatz konnten gemäß folgender Reaktion die integralen Mischungsenthalpien des ternären Systems errechnet werden.



$$H^E = H_{\text{exp}}^E + (1-x_{\text{Se}}) \cdot H_{\text{Sn}_y \text{Sb}_{1-y}}^E \quad (\text{Gl. 3.5})$$

3.4 Reaktionswege im System Sn-Sb-Se

3.4.1 Mechanochemische Synthesen

Die Bildung der Verbindungen SnSe , SnSe_2 , Sb_2Se_3 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ wurden mit einer Planetenkugelmühle der *Fa. Fritsch, Modell Pulverisette 7* untersucht. Die mechanochemische Herstellung der Verbindungen ließ sich durch Variation der Reaktionsbedingungen während des Mahlprozesses beeinflussen. Es wurden zwei Mahlbecher und zwei Mahlkugeln aus Wolframcarbid eingesetzt. Die Parametereinstellungen zeigt Tab. 3-2.

Tab. 3-2: Einstellungen der Planetenkugelmühle.

Parameter	Daten
Drehfrequenz	400 U/min
Volumen Mahlbecher	12 ml
Anzahl der Mahlkugeln	2 pro Becher
Mahlkugeldurchmesser	10 mm

Zunächst wurden die reinen Elementpulver in den entsprechenden Zusammensetzungen in der Gesamtmenge von 4,5 bis 6,5 g eingewogen, feingemörsert und in Argon-Atmosphäre gemahlen. Vor und während der mechanischen Behandlung wurde nach bestimmten Mahldauern eine Probe von 200 bis 450 mg aus dem Reaktionsgemisch für DTA- und Röntgenmessungen entnommen. Nach jeder Probenentnahme wurden die Mahlbecher erneut mit Argon gespült. Kristallinität und Identität der Edukte und Produkte wurde durch DTA-Messungen und Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit der Datenbank *Powder Diffraction File 1996, Database Sets 1-46 Volume PDF-2 [96PDF]* ermittelt.

3.4.2 Vorbehandlung der Edukte

Elementares, kristallines Selen wurde zu Beginn der Versuchsreihe eingesetzt. Während des Mahlvorgangs begann das kristalline Selen nach 20 min amorph zu werden, erst danach trat eine erwartete Reaktion auf. Aus diesem Grund wurde bei den nachfolgenden Mahlversuchen das amorphe Selen als Edukt verwendet.

Um die Auswirkung der Korngröße des eingesetzten Edukts auf die Reaktion zu prüfen, wurde die maximale Partikelgröße vor dem Mahlen festgelegt. Das handelsübliche Zinnpulver wurde durch eine Siebapparatur der *Fa. Retsch, Modell AS 200 basic* nach DIN 3310/1 mit ausgewählten Sieben unterschiedlicher Maschengröße vorbehandelt. Eine Gesamtmasse von

53,50 g des Zinnpulvers wurde für eine Dauer von 10 min mittelstark (Amplitudenskalierung 60) zweimal gesiebt. Die Teilchengröße und Massenverteilung ist in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 3-3: Verteilung der Partikelgröße von Zinn-Pulver.

Maschen in μm	Masse in g	Massenverteilung in %
< 32	4,31	8,13
32 – 36	0,49	0,92
36 – 63	9,74	18,38
63 – 100	16,99	32,06
100 – 112	6,82	12,87
112 – 180	12,48	23,55
> 180	2,17	4,09

3.4.3 Reproduzierbarkeit und Alterung

Die Mahlversuche für SnSe_2 wurden mit verschiedenen Teilchengrößen des Zinnpulvers durchgeführt, um deren Auswirkung über DTA-Kurven und Diffraktogramme auf die Reaktion beurteilt zu können. Die Dichte der Proben variierte von loser Schüttung bis zu kompaktem Pulvern, sowie gepressten Tabletten. Es konnte kein Einfluß auf das Reaktionsverhalten beim Aufheizen festgestellt werden. Damit ergab sich für die Reaktionsgemische eine ausreichende Reproduzierbarkeit unabhängig von der Dichte der Proben. Die mittlere Standardabweichung der Onset-Temperatur betrug bei vergleichbaren DTA-Messungen $\pm 2,5$ K.

Die entstandenen Zwischen- und Endprodukte wurden bei geeigneten Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes für drei Monate im Ofen getempert, danach erfolgten röntgenographische Untersuchungen. Es wurde kein signifikanter Unterschied zwischen den frisch hergestellten und den künstlich gealterten Proben festgestellt.

3.5 Synthese der Polychalkogeniden

3.5.1 Reagenzien

Tab. 3-4: Zur Synthese eingesetzte Template.

Lösungsmittel	Herkunft	Chemische Formel	Bemerkung
Propylamin	Fluka	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}_2$	leicht entzündlich, ätzend
Butylamin	Merck- Schuchardt	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{NH}_2$	leicht entzündlich, gesundheitsschädlich
Ethylendiamin	Fluka	$\text{NH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$	ätzend
Diethylamin	Merck- Schuchardt	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	leicht entzündlich, gesundheitsschädlich
Dipropylamin	Fluka	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	leicht entzündlich, gesundheitsschädlich
Dibutylamin	Fluka	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	gesundheitsschädlich
Triethylamin	Fluka	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	leicht entzündlich, ätzend
Tripopylamin	Fluka	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	ätzend
Sek-Butylamin	Merck- Schuchardt	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	gesundheitsschädlich
Tert-Butylamin	s. o.	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	giftig
Di-iso-Propylamin	Fluka	$(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{NH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	leicht entzündlich, ätzend
Di-sek-Butylamin	Merck- Schuchardt	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-(\text{H}_3\text{C})\text{HC}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	gesundheitsschädlich
1,3-Phenylendiamin	Merck- Schuchardt	$\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$	giftig, umweltgefährlich
3-Iodanilin	s. o.	$\text{I}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$	
4-Iodanilin	s. o.	$\text{I}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$	gesundheitsschädlich
1,4-Diiodbenzol	s. o.	$\text{I}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{I}$	
Tetraphenyl- phosphonium Bromid	Fluka	$[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$	reizend
Tetraphenyl- phosphonium Chlorid	Fluka	$[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$	reizend

3.5.2 Hydrothermalsynthese

Die Herstellung der Chalkogenidometallate wurde mittels Hydrothermalsynthese durchgeführt. Die heterogene Reaktion fand in wässrigem Medium oberhalb 373 K und unter einem Druck von 1 bar nach RABENAU [85RAB] statt. Die schwerlöslichen Stoffe bildeten sich unter diesen Bedingungen bei Anwesenheit von Wasser oder Mineralisatoren wie OH^- , S_x^{2-} , Se_x^{2-} und NH_4^+ Komplexen.

Die Synthese erfolgte durch Kombination der Elemente Silber und Gallium, sowie Zinn und Antimon mit Selen und Tellur. Die Elemente wurden in Stoffmengenverhältnis Metall zu Chalkogen von 2:5 und einen Gesamtgewicht von 0,1 g in eine Quarzglasampulle ($\Phi_{\text{Außen}} = 8$ mm, Wandstärke 1 mm, Länge ca. 150 mm) eingewogen. Diesem Reaktionsgemisch wurde eine Templatlösung von 2,5 bis 5 ml zugesetzt und im feuchten Zellstoff mit flüssigem Stickstoff gekühlt evakuiert und eingeschmolzen. Die Probeampullen wurden in einem programmierbaren Ofen der *Fa. Heraeus, Modell Function Line* mit einer Aufheizrate von 10 K/h auf 130 °C geheizt, bei dieser Temperatur zwei Monate getempert und anschließend mit 10 K/h auf Raumtemperatur gekühlt. Als Template wurden Gemische von der Amine oder diese in reiner Form mit Wasser eingesetzt.

3.5.3 Strukturanalyse

Die Strukturanalyse wurde mit Hilfe des Vierkreis-Einkristall-Diffraktometers *P4* der *Fa. Siemens* durchgeführt. Die verwendete Mo- K_α -Strahlung hatte eine Wellenlänge von 71,073 pm. Einkristalle wurden vollständig in Zweikomponentenkleber (Cyanacrylatkleber) eingeschlossen und auf der Spitze eines Glasmärkröhrchens fixiert. Das Programm „*SHELXS 97*“ [95SIE] der *Fa. Bruker* führte direkt zur Strukturaufklärung. „*SHELXL 97*“ aus dem gleichen Programmpaket verfeinerte die Lösung nach der Methode kleinsten Fehlerquadratsumme. Die graphischen Darstellungen der analysierten Strukturen wurden mit den Programmen *KPLOT* [97HUN] und *ORTEP-3* [97FAR] erstellt.

4. Das Phasendiagramm $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$

4.1 Literaturdaten des Systems Silber-Gallium-Tellur

4.1.1 Elemente

Reines Silber ist ein weißglänzendes Edelmetall, schmilzt bei $961,9\text{ °C}$ und siedet bei 2215 °C unter Bildung eines mehratomigen, blauen Dampfes nach HOLLEMANN [95HOL]. Es besitzt unter allen Metallen die beste Wärme- und elektrische Leitfähigkeit und läßt sich wegen seiner Weichheit und Dehnbarkeit leicht verformen. Silber ist ein besonders duktiles Metall und kristallisiert in kubisch-dichter Kugelpackung. Es bildet mit den meisten Metallen Legierungen, die aus intermetallischen Verbindungen und Mischkristall bestehen [95RÖM]. Durch eine sehr dünne, durchsichtige Oxideschicht wird das Metall vor weiterem Angriff geschützt.

Gallium stellt ein weißes, weiches und dehnbare Element mit einer niedrigen Schmelztemperatur von $29,78\text{ °C}$, aber einem hohen Siedepunkt von 2403 °C dar. Es zählt trotz seiner relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit zu den Halbmetallen. Es hat eine orthorhombische Struktur und baut sich aus gewellten und verknüpften Atomschichten auf. Es zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem leichteren Gruppenhomologen, Aluminium. Gallium ist an der Luft beständig und wird vom Wasser kaum angegriffen.

Kristallines Tellur ist silberweiß, metallisch glänzend und nur von geringer Härte. Wegen seiner Sprödigkeit läßt es leicht pulverisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei $449,5\text{ °C}$ und der Siedepunkt bei 1390 °C . Die Struktur des metallischen Tellurs hat hexagonale Symmetrie wie die des hexagonalen Selens. Die Kristalle enthalten gewinkelte, spiralig angeordnete Ketten mit kovalent zweibindigem Tellur.

4.1.2 Binäre Randsysteme Ag-Ga, Ag-Te und Ga-Te

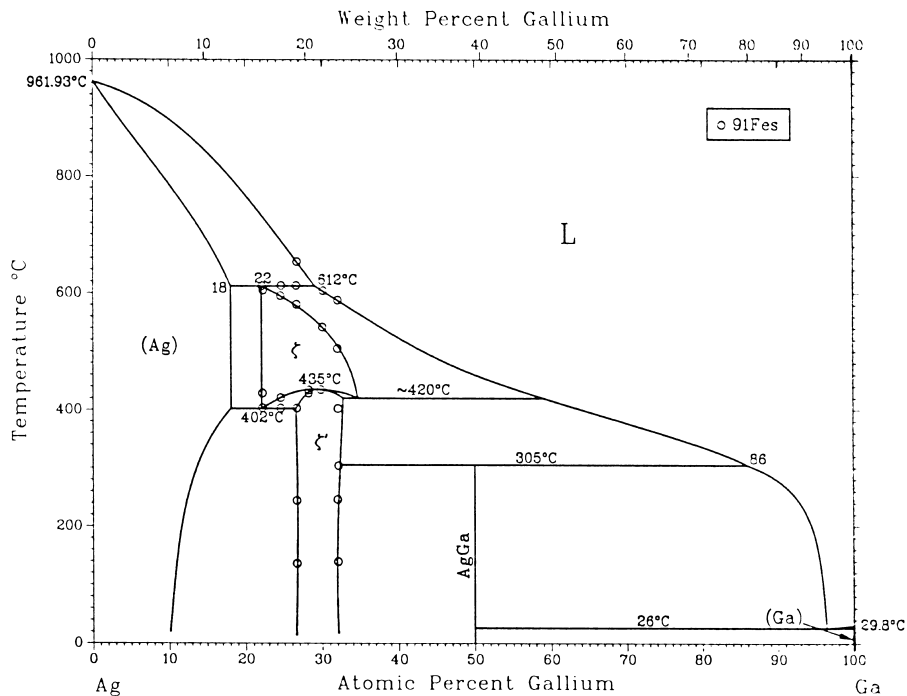


Abb. 4-1: Das Phasendiagramm Ag-Ga nach [92OKA].

Das Phasendiagramm Silber-Gallium wird von drei peritektischen Gleichgewichten und einem Eutektikum bei 96,0 At.% Ga und 26 °C geprägt. Die Festphase ζ' besitzt eine Phasenbreite von 27,5 bis 32,0 At.% Ga und wandelt sich nach BAREN [90BAR] kongruent bei 435 °C zur ζ -Modifikation um. Die ζ - und ζ' -Phase bilden mit dem silberreichen Mischkristall (Ag) bei 402 °C und 22,0 At.% Ga ein eutektoides, sowie mit der Schmelze bei 420 °C und 34,0 At.% Ga ein metatektisches Gleichgewicht. Die Hochtemperaturphase ζ zerfällt dann bei 612 °C peritektisch in einen silberreichen Mischkristall und Schmelze. Die stöchiometrische Phase AgGa mit W-Typ Struktur wurde von FESCHOTTE [91FES] entdeckt und beteiligt sich mit Gallium an der eutektischen Reaktion. Sie zersetzt schließlich bei 305 °C ebenfalls peritektisch zu ζ' -Phase und Schmelze.

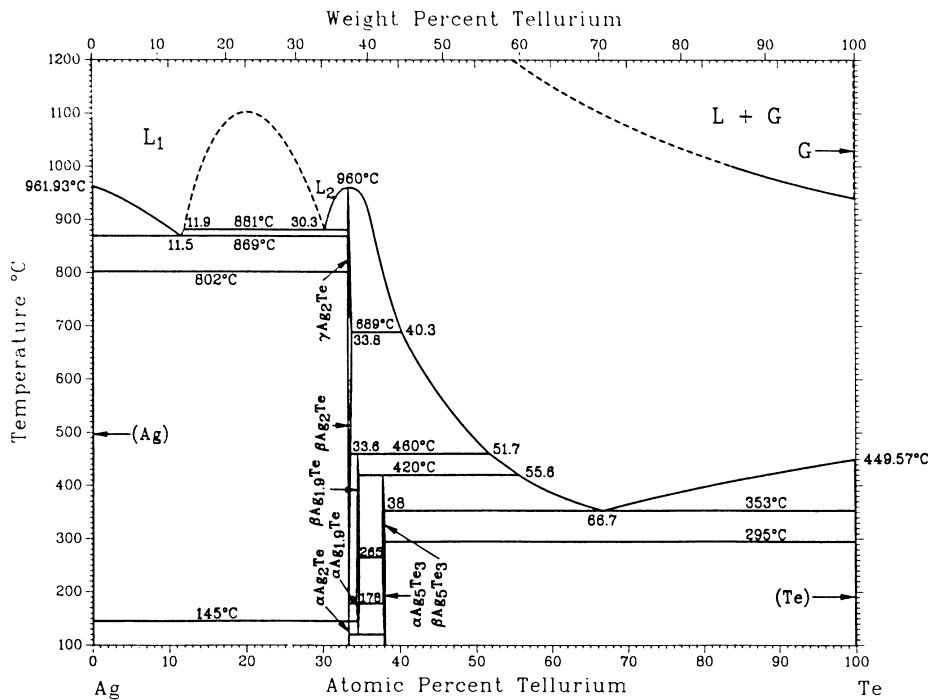


Abb. 4-2: Das Phasendiagramm Ag-Te nach [91KAR].

Das Silber-Tellur-System enthält eine Mischungslücke im Bereich 11,9 – 30,3 At.% Te mit einer monotektischen Temperatur von 881 °C. Es existierten fünf Festphasen: kubisch flächenzentriertes Silber, hexagonales Tellur und drei Mischphasen Ag_2Te , $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ und Ag_5Te_3 . Die einzige kongruent schmelzende Phase Ag_2Te existiert nach KRACEK [66KRA] in drei bekannten Modifikationen. Die polymorphe Umwandlung der stabilen monoklinen Phase $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ zur intermetallischen, kubisch flächenzentrierten $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ -Phase findet bei 145 °C und zur kubisch raumzentrierten $\gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$ bei 689 °C statt. Wenn die Zusammensetzung der Ag_2Te -Phase ein wenig silberreicher wird, findet eine weitere Umwandlung bei 802 °C statt. Ein Eutektikum auf silberreicher Seite liegt bei 11,5 At.% Te und 869 °C, sowie ein zweites auf tellurreicher Seite bei 66,7 At.% Te und 353 °C. Die Phase $\text{Ag}_{1,9}\text{Te}$ zeigt wie die Ag_2Te -Phase einen schmalen Homogenitätsbereich und wandelt sich bei 178 °C zur β -Phase um, die sich bei 460 °C peritektisch zersetzt. Die α - β -Umwandlung der Ag_5Te_3 -Phase geht zwischen 285 °C und 295 °C vonstatten. Die Hochtemperatur-Phase $\beta\text{-Ag}_5\text{Te}_3$ zersetzt sich peritektisch bei 420 °C.

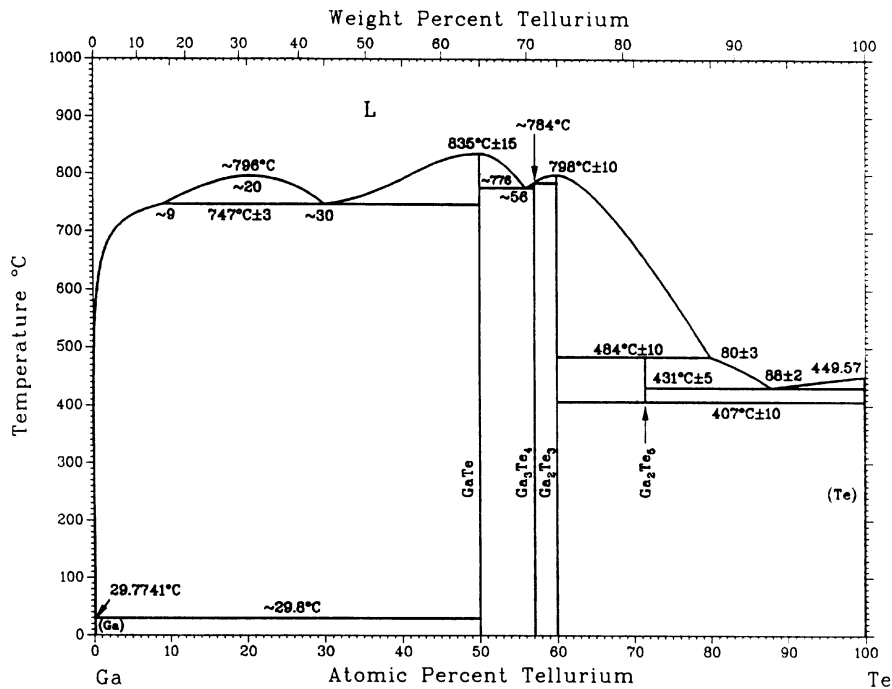


Abb. 4-3: Das Phasendiagramm Ga-Te nach [90KAT].

Das Zustandsdiagramm des Systems Gallium-Tellur enthält ebenfalls eine Mischungslücke zwischen 9 und 30 At.% Ga bei 747°C . Vier feste Mischphasen sind identifiziert: zwei kongruent schmelzende Phasen GaTe und Ga_2Te_3 , eine inkongruent schmelzende Phase Ga_3Te_4 sowie bei 407°C eine eutektoid zerfallende Phase Ga_2Te_5 nach BLACHNIK und IRLE [85BLA]. Außerdem existieren zwei Eutektika zwischen GaTe und Ga_3Te_4 bei 56 At.% Te und 776°C , bzw. zwischen Ga_2Te_5 und Tellur bei 88 At.% Te und 450°C . Ein degeneriertes Eutektikum auf der galliumreicheren Seite besitzt eine eutektische Temperatur, die nahezu mit dem Schmelzpunkt von Gallium übereinstimmt.

Die wichtigsten invarianten Reaktionen, die dazugehörigen Temperaturen und Zusammensetzungen wurden für alle drei binären Randsystemen in folgender Tabelle 4-1 dargestellt.

Tab. 4-1: Invariante Reaktionen der Systeme Ag-Ga nach [92OKA], Ag-Te nach [91KAR] und Ga-Te nach [90KAT].

Gleichgewichte im Ag-Ga-System	At.% Ga	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0	962	schmelzen
$(\text{Ag}) + \text{L} \rightleftharpoons \zeta$	$x = 18; x^{\perp} = 29$	612	peritektisch
$\zeta \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \zeta'$	~ 22	402	eutektoid
$\zeta \rightleftharpoons \zeta'$	29	435	polymorph
$\text{L} + \zeta \rightleftharpoons \zeta'$	$x = 32; x^{\perp} = 59$	~ 420	peritektisch
$\text{L} + \zeta' \rightleftharpoons \text{AgGa}$	$x = 32; x^{\perp} = 86$	305	peritektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{AgGa} + \text{Ga}$	96	26	eutektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ga}$	100	30	schmelzen
Gleichgewichte im Ag-Te-System	At.% Te	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,0	962	schmelzen
$\text{L}_1 \rightleftharpoons (\text{Ag}) + \gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$	11,5	869	eutektisch
$\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{L}_1 + \gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$	$x^{\text{L}1} = 11,9; x^{\text{L}2} = 30,3$	881	monotektisch
$\gamma\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Te}$	33,3	802 (689)	polymorph
$\beta\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$	33,3	145	polymorph
$\text{L} + \beta\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_{1,9}\text{Te}$	$33,3; x^{\perp} = 51,7$	460	peritektisch
$\beta\text{-Ag}_{1,9}\text{Te} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_{1,9}\text{Te}$	34,4	178	polymorph
$\alpha\text{-Ag}_{1,9}\text{Te} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_2\text{Te} + \alpha\text{-Ag}_5\text{Te}_3$	34,5	120	eutektoid
$\text{L} + \beta\text{-Ag}_{1,9}\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_5\text{Te}_3$	$34,7; x^{\perp} = 55,6$	420	peritektisch
$\beta\text{-Ag}_5\text{Te}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_5\text{Te}_3$	37,7	(265) 295	polymorph
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_5\text{Te}_3 + (\text{Te})$	66,7	353	eutektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Te}$	100,0	450	schmelzen
Gleichgewichte im Ga-Te-System	At.% Te	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ga}$	0	29,8	schmelzen
$\text{L} \rightleftharpoons (\text{Ga}) + \text{GaTe}$	~ 0	$\sim 29,8$	degeneriert eutektisch
$\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{L}_1 + \text{GaTe}$	$x^{\text{L}1} \sim 9; x^{\text{L}2} \sim 30$	747 ± 3	monotektisch
$\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{L}_1 + \text{L}_2$	~ 20	~ 796	kritischer Punkt
$\text{L} \rightleftharpoons \text{GaTe}$	50	835 ± 15	kongruent schmelzen
$\text{L} \rightleftharpoons \text{GaTe} + \text{Ga}_3\text{Te}_4$	~ 56	~ 776	eutektisch
$\text{L} + \text{Ga}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{Ga}_3\text{Te}_4$	$x^{\perp} = 57; 60$	~ 784	peritektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{Te}_3$	60	798 ± 10	kongruent schmelzen
$\text{L} + \text{Ga}_2\text{Te}_3 \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{Te}_5$	$x^{\perp} = 60; 80 \pm 3$	484 ± 10	peritektisch
$\text{Ga}_2\text{Te}_5 \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{Te}_3 + (\text{Te})$	72	407 ± 10	eutektoid
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{Te}_5 + (\text{Te})$	88 ± 2	431 ± 5	eutektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Te}$	100	449,57	schmelzen
$\text{L} \rightleftharpoons \text{GaTe} + \text{Ga}_2\text{Te}_3^{\perp 1}$	50	783 ± 3	eutektisch

¹ Metastabile Reaktion.

4.1.3 Der quasibinäre Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$

Die zahlreichen Publikationen über das ternäre System Silber-Gallium-Tellur konzentrierten sich auf den quasibinären Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$. In diesem binären System wurden drei ternäre Phasen identifiziert: Ag_9GaTe_6 , AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 . Die Phasenverhältnisse zwischen den ternären Phasen AgGaTe_2 und Ga_2Te_3 differieren in den Veröffentlichungen verschiedener Autoren.

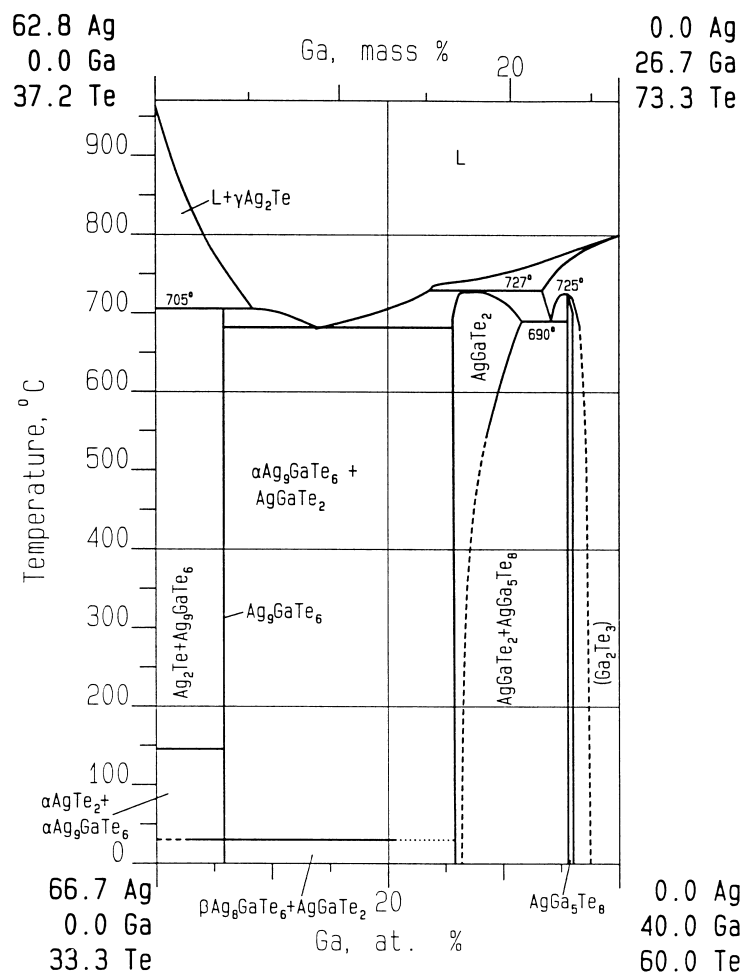


Abb. 4-4: Der quasibinäre Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ nach [66PAL, 67PAL1, 67PAL2 und 87KRÄ].

Nach obigem Phasendiagramm zerfällt die ternäre Verbindung Ag_9GaTe_6 bei 705°C peritektisch und zeigt eine reversible polymorphe Umwandlung bei ca. 30°C . Die eutektische Reaktion zwischen den ternären Phasen Ag_9GaTe_6 und AgGaTe_2 findet nach verschiedenen Angaben bei 680°C zwischen den Zusammensetzungen 13,7 nach PALATNIK et al. [66PAL] und 15,0 At.% Ga nach KRÄMER [87KRÄ] statt. Das gleiche Eutektikum tritt aber nach

GUITTARD et al. [88GUI] bei 650 °C und $14,3\text{ At.\% Ga}$ auf (Abb. 4-5). Die peritektische Umwandlung der AgGaTe_2 -Phase liegt bei $727 \pm 5\text{ °C}$ [66PAL, 67PAL1, 67PAL2, 87KAR] bzw. bei 700 °C [88GUI]. Der Homogenitätsbereich der Phase AgGaTe_2 nimmt mit steigender Temperatur zu. Die dritte ternäre Phase AgGa_5Te_8 mit einer geordneten Struktur besitzt einen schmalen Löslichkeitsbereich und bildet mit AgGaTe_2 und dem ungeordneten Mischkristall (Ga_2Te_3) bei $690 \pm 5\text{ °C}$ ein eutektoides Gleichgewicht [87KRÄ]. Zwischen der Phase AgGa_5Te_8 und der Randphase Ga_2Te_3 existiert ein Bereich mit vollständiger Mischbarkeit.

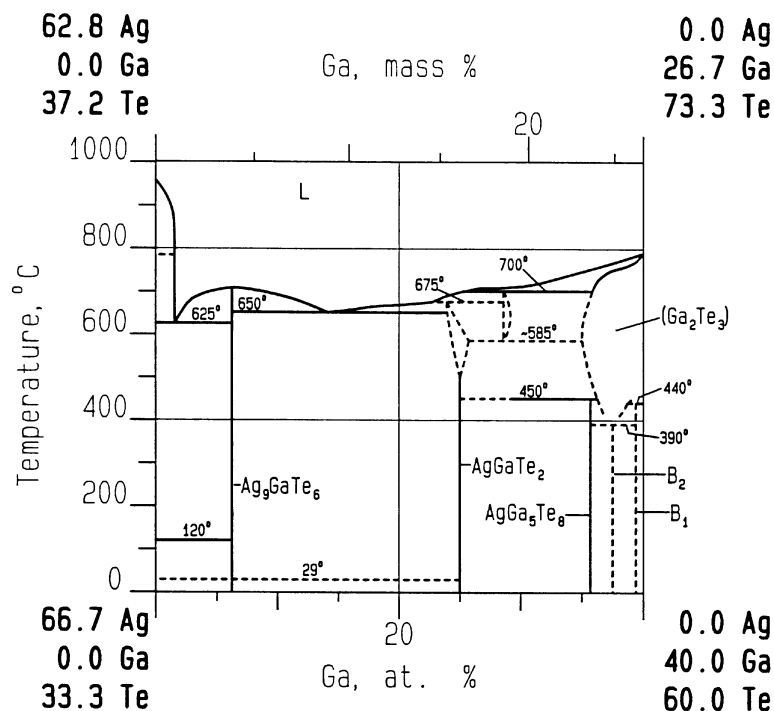


Abb. 4-5: Der quasibinäre Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ nach [88GUI].

Die französische Publikationen von GUITTARD et al. [88GUI] und [91GUI] weichen jedoch von den anderen Angaben ab. Demnach schmilzt die Phase Ag_9GaTe_6 kongruent bei 710 °C . Ihre polymorphe Umwandlung liegt auf 29 °C . Auf der silberreichen Seite dieser Verbindung existiert ein weiteres Eutektikum bei 625 °C und $1,64\text{ At.\% Ga}$. Eine Hochtemperaturphase mit einer formalen Zusammensetzung von $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ wird zusätzlich charakterisiert. Ihre Röntgenaufnahme deutet einen peritektischen Zerfall bei 700 °C an. Aus der röntgenographischen Hochtemperatur-Analyse des Einkristalls ergibt sich für diese Phase eine tetragonale Struktur. Die Phase AgGa_5Te_8 beteiligt sich an einem peritektoiden Gleichgewicht bei 450 °C . Außerdem werden zwei geordnete Phasen B_1 und B_2 ähnlich der

Zinkblende-Struktur von Ga_2Te_3 beobachtet. Ihre Zusammensetzungen liegen auf 39,4 und 37,5 At.% Ga. Die Verbindung B_1 wandelte sich bei 440 °C, B_2 bei 390 °C um.

4.1.4 Problemstellung

Die Arbeiten über die vorliegenden Phasenverhältnisse werden in zwei Gruppen eingeteilt. Die eine Quelle stammt von russischen Autoren, unter anderem von PALATNIK et al. [66PAL, 67PAL1, 67PAL2] und dem Bericht von [87KRÄ]. Die anderen französische Publikationen GUITTARD et al. [83GUI, 84 MAZ, 88GUI, 91GUI und 96 JUL] widersprachen einigen früheren Ergebnissen.

Tab. 4-2: Unterschiedliche Reaktionen im System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ nach [87KRÄ] und [88GUI].

Gleichgewichte	At.% Ga	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$	0,00	962 [87KRÄ, 88GUI]	schmelzen
$\gamma\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Te}$	0,00	~ 785 [88GUI]	polymorph
$\beta\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$	0,00	147 [87KRÄ]; 120 [88GUI]	polymorph
$L \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_9\text{GaTe}_6$	1,64	625 [88GUI]	eutektisch
$\beta\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6 \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	6,25	2 – 30 [88KRÄ]; 29 [88GUI]	polymorph
$L \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	6,25	710 [88GUI]	schmelzen
$L + \text{Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	$x = 0,00$; $x^\perp = 8,30$	705 [87KRÄ]	peritektisch
$L \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6 + \text{AgGaTe}_2$	15,00 [87KRÄ] 14,30 [88GUI]	680 [87KRÄ]; 650 [88GUI]	eutektisch
$L + (\text{Ga}_2\text{Te}_3) \rightleftharpoons \text{AgGaTe}_2$	$x^\perp = 23,20$; $x \sim 33,00$	727 [87KRÄ]	peritektisch
$L + \text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11} \rightleftharpoons \text{AgGaTe}_2$	$x^\perp = 23,20$; $x \sim 28,60$	675 [88GUI]	
$L + \text{AgGa}_5\text{Te}_8 \rightleftharpoons \text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$	$x^\perp = 26,00$; $x = 33,00 - 35,00$	700 [88GUI]	peritektisch
$(\text{Ga}_2\text{Te}_3) \rightleftharpoons \text{AgGaTe}_2 + \text{AgGa}_5\text{Te}_8$	$x^{(\text{Ga}_2\text{Te}_3)} = 37,50$	690 [87KRÄ]	monotektoid
$(\text{Ga}_2\text{Te}_3) + \text{AgGaTe}_2 \rightleftharpoons \text{AgGa}_5\text{Te}_8$	$x^{(\text{Ga}_2\text{Te}_3)} = 36,00$	450 [88GUI]	peritektoid
$L \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{Te}_3$	40,00	798 [87KRÄ, 88GUI]	schmelzen

Bei der Verbindung AgGaTe_2 wird ein irreversibles Schrumpfen oberhalb 300 °C und eine Phasenumwandlung beim Aufheizen um 343 °C von KANELIS [76KAN] beobachtet, dabei wird keine Strukturänderung bis 394 °C von KISTIAH und VENUDHAR [81KIS] festgestellt. Der Schmelzpunkt dieser Phase wird bei 714 °C von GLAZOV et al. [57GLA], 720 °C von ZHUZE et al. [58ZHU], 705 °C von BERGER und BALANEVSKAYA [66BER], und 671,5 °C beim Aufheizen von [76KAN] berichtet. Eine Reihe von Studien zeigt die entscheidende peritektische Reaktion der AgGaTe_2 -Phase zu Schmelze und Mischkristall

(Ga_2Te_3) bei $727 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ [66PAL, 67PAL1, 67PAL2, 87KRÄ], bzw. zu Schmelze und $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ bei $675 \text{ }^\circ\text{C}$ [88GUI]. Die Zusammensetzung $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ zwischen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 wird auch in einer späteren Veröffentlichung von [91GUI] als eine Hochtemperatur-Verbindung mit recht schmalen Homogenitätbereich interpretiert. Sie soll aus einer ternären Auswirkung des Teildreiecks $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ im Gibbschen Dreieck Ag-Ga-Te entstanden sein (Abb. 4-6). Eine ausgedehnte Phasenbreite von AgGaTe_2 nimmt zu galliumreicherer Seite hin mit steigender Temperatur zu und erstreckt sich von 23,1 At.% Ga bei $670 \text{ }^\circ\text{C}$ bis 29,8 At.% Ga bei $675 \text{ }^\circ\text{C}$ [87KRÄ]. Dieser Homogenitätbereich wird ebenfalls von [66PAL] und [67PAL1] bei $680 \text{ }^\circ\text{C}$ und 25,5 At.% Ga bis $690 \text{ }^\circ\text{C}$ und 31,6 At.% Ga gefunden. Die Zusammensetzung der AgGaTe_2 -Phase in der peritektische Reaktion beträgt 23,5 At.% Ga [67PAL1] oder 26,5 At.% Ga [87KRÄ]. Die Liquiduslinie zwischen 24,0 – 30,0 At.% Ga liegt flach über der Peritektikalen.

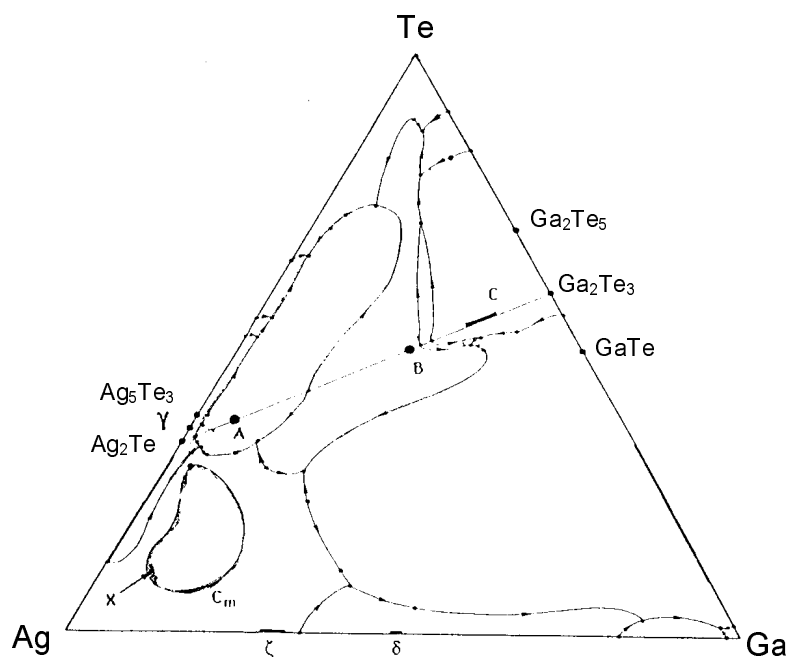


Abb. 4-6: Das ternäre System Ag-Ga-Te nach [91GUI].

A: Ag_9GaTe_6 , **B:** AgGaTe_2 , **C:** AgGa_5Te_8

Die Verbindung AgGa_5Te_8 hat eine geordnete Struktur, die sich bei $725 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine ungeordnete Struktur (Ga_2Te_3) umwandelt [87KRÄ]. Eine orthorhombische Struktur und ein peritektoides Gleichgewicht bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ wird dagegen von [88GUI] angegeben, indem sich aus dieser Phase AgGaTe_2 und (Ga_2Te_3) bildet. Die Umwandlung der Zusammensetzung AgGa_5Te_8 findet bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ statt und die Schmelztemperatur beträgt $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Misch-

kristall (Ga_2Te_3) wird bis zu einer Zusammensetzung von 27,7 oder 28,60 At.% Ga bei hoher Temperatur von [87KRÄ] beobachtet. Er bildet mit der Schmelze und der Verbindung AgGaTe_2 ein peritektisches Gleichgewicht bei 33,3 At.% Ga [66PAL] oder 34,1 At.% Ga [87KRÄ]. Im Gegensatz zu dieser Aussage beschreiben die französischen Autoren die AgGa_5Te_8 -Phase und den vollständigen Mischkristallbereich der Randverbindung Ga_2Te_3 bei hoher Temperatur als nicht komplett geklärt.

In dieser Arbeit sollen die folgenden widersprüchlichen Phasenverhältnisse des quasi-binären Systems $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ aufgeklärt werden.

Tab. 4-3: Widersprüche verschiedener Literaturstellen.

Phase und Phasenbereich	[66PAL, 67PAL1, 67PAL2], [87KRÄ]	[83GUI, 84MAZ, 88GUI], [91GUI, 96JUL]
$\text{Ag}_2\text{Te-Ag}_9\text{GaTe}_6$	peritektisch	eutektisch
Ag_9GaTe_6	inkongruentes schmelzen	kongruentes schmelzen
$\text{Ag}_9\text{GaTe}_6\text{-AgGaTe}_2$	eutektisch	eutektisch
AgGaTe_2	peritektisch mit Phasenbreite	peritektisch
$\text{AgGaTe}_2\text{-AgGa}_5\text{Te}_8$	peritektisch	peritektisch
$\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$	nicht identifiziert	identifiziert
AgGa_5Te_8	Phasenbreite, kongruente Umwandlung	peritektoid, nicht komplett geklärt
$\text{AgGa}_5\text{Te}_8\text{-Ga}_2\text{Te}_3$	Homogenitätsbereich, nicht komplett geklärt	Mehrphasengebiet, nicht komplett geklärt

4.2 Durchgeführte Messungen

Die Messergebnisse für das System $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ basieren auf thermoanalytischen, röntgenographischen und mikroanalytischen Untersuchungen. Insgesamt 30 Proben wurden aus hochreinem Silber, Gallium und Tellur eingewogen, in evakuierten Quarzglasampullen bei 1000 °C homogenisiert und in Eiswasser abgeschreckt. Alle diese Proben wurden zunächst nicht getempert, sondern direkt mittels DTA, Diffraktometer (außer der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,0125$) und Guinierkamera (außer Proben $x_{\text{Ga}} = 0,3600; 0,3650; 0,3800; 0,3850$ und $0,3950$) untersucht. Aufgrund des festgestellten Ungleichgewichts in den Proben wurden bestimmte Proben bei geeigneten Temperaturen getempert und dann noch mal analysiert. Nach ersten Messergebnissen wurden im Bereich der Verbindungen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 mehrere Proben wiederholt präpariert, um die Phasenverhältnisse dieses Bereiches zu überprüfen. Die genaue Einwaage und die DTA-Effekte der Proben können dem Anhang (Tab. 9-1) entnommen werden.

Tab. 4-4: Präparierte Proben mit besonderer Zusammensetzungen und durchgeführte Untersuchungen².

Proben-Nr.	x_{Ga}	Heizkamera	Dilatometer	Mirosonde	Bemerkung
1	0,0000	×		×	Ag_2Te , sehr hart
6	0,0625	×		×	Ag_9GaTe_6
14	0,2500	×		×	AgGaTe_2
15	0,2800		×		
16	0,2857	×			
17	0,2987				
18	0,3000				spröde
19	0,3200		×		sehr spröde
20	0,3500				sehr spröde
21	0,3571	×	×	×	AgGa_5Te_8 , sehr spröde
30	0,4000			×	Ga_2Te_3

² ×: Diese Messung wurde durchgeführt.

4.3 Daten der thermischen Analyse

4.3.1 DTA-Messungen binärer Randverbindungen

Die hoch schmelzende binäre Phase Ag_2Te zeigte in ihrer DTA-Kurve drei scharfe, symmetrische und endotherme Peaks. Der erste große Peak mit einer Temperatur von $149,8\text{ °C}$ wies auf die polymorphe Umwandlung α - zu β - Ag_2Te hin. Der zweite relativ kleine Peak bei $802,2\text{ °C}$ entsprach der β - γ -Umwandlung mit geringer endothermen Enthalpie. Der dritte Peak kennzeichnete den Schmelzvorgang von γ - Ag_2Te mit dem größten thermischen Effekt bei einer Schmelztemperatur von $960,6\text{ °C}$.

Die beide polymorphen Umwandlungen der Randverbindung Ag_2Te konnten auf dem quasibinären Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ wiedergefunden werden. Die α - β -Umwandlung hatte eine durchschnittliche Temperatur von $149,1\text{ °C}$ und entsprach den Literaturwerten von 145 °C [91KAR] und 147 °C [87KRÄ]. Die entsprechenden Peaks der Proben zwischen den Phasen Ag_2Te und Ag_9GaTe_6 übernahmen die Form und die Relation der Stärke der Randphase Ag_2Te und wurden eindeutig identifiziert. Die β -Modifikation behielt ihren schmalen Festlöslichkeitsbereich auch im ternären System. Ihr kleiner thermischer Umwandlungseffekt wurde durch Zugabe von Ga_2Te_3 stark beeinflusst und sank von ursprünglich $802,2\text{ °C}$ auf $668,0\text{ °C}$ im quasibinären System. Ein schwacher endothermer Effekt bei $718,8\text{ °C}$ entstand zusätzlich durch Zugabe von Ga_2Te_3 und deutete die Peritektikale der Verbindung Ag_9GaTe_6 an. Mit Zunahme der Ga_2Te_3 -Konzentration schrumpften die Abstände zwischen den peritektischen Effekten und den Schmelzpeaks. Der endothermen Schmelzeffekt von Ag_2Te wurde dadurch stark verringert.

Die DTA-Kurve der Randverbindung Ga_2Te_3 wurde durch einen einzigen großen endothermen Peak charakterisiert. Die nahezu dreieckige Peakform entsprach einem kongruenten Schmelzverhalten ähnlich einem hochreinen Element. Der Schmelzpunkt ergab sich bei einer Temperatur von $792,4\text{ °C}$.

4.3.2 DTA-Messungen ternärer Festphasen und Proben

Der niedrige polymorphe Umwandlungseffekt von α - β - Ag_9GaTe_6 bei etwa 30 °C ließ sich wegen des unregelmäßigen Anfangsverhaltens der DTA-Apparatur nicht zuverlässig auswerten. Dieser Effekt konnte aber bei drei benachbarten Proben mit den Zusammensetzungen $x_{\text{Ga}} = 0,0250$; $0,0375$ und $0,1125$ mit einem Mittelwert von $32,7\text{ °C}$ zugeordnet

werden. Die nicht getemperte Ag_9GaTe_6 -Phase zeigte ihren peritektischen Zerfall bei $715,7^\circ\text{C}$ und ihre Liquidustemperatur bei $769,6^\circ\text{C}$. Zwei schwache endotherme Effekte wurden bei $628,4^\circ\text{C}$ und $685,0^\circ\text{C}$ gefunden. Der zweite schwache Effekt schien auf die benachbarte Eutektikale hinzuweisen, und verschwand mit dem vorigen nach vierwöchigem Tempern bei 600°C . Offenbar reicht die Temperzeit aus, um den beim Abschrecken entstandenen Konzentrationsgradienten in der Probe aufzuheben. Solche Effekte könnten auch durch eine Reaktion der zuerst gebildeten Kristalle mit dem Quarzglas oder durch Expansion abgeschreckter Proben zustande gekommen sein. Die Ursache der Risse an der Innenoberfläche der Quarzglasampulle der silberreichen Proben wurde dadurch erklärt. Die Ampullen mit den Probenzusammensetzungen $x_{\text{Ga}} = 0,0125$ und $0,0250$ zerbrachen beim Abschrecken im Eiswasser, nachdem die Probenpräparation wiederholt wurde.

Die DTA-Kurve der zweiten Phase AgGaTe_2 enthielt einen groß scharfen endothermen Peak bei $723,8^\circ\text{C}$ als Schmelzpeak und einen vorgelagerten kleinen Peak bei $681,8^\circ\text{C}$. Beide Effekte blieben nach dem Tempern bei 600°C erhalten, so konnte festgestellt werden, dass die Zusammensetzung der Probe geringfügig silberreicher war als die Zusammensetzung AgGaTe_2 . Der schwache Effekt bei $681,8^\circ\text{C}$ entsprach der Eutektikalen auf der Ag_2Te -Seite dieser Verbindung. Das Eutektikum zwischen den ternären Verbindungen Ag_9GaTe_6 und AgGaTe_2 lag bei einer Konzentration von $x_{\text{Ga}} = 0,1450$. Die ermittelte eutektische Temperatur des endothermen Effekts betrug durchschnittlich $681,7^\circ\text{C}$.

Die DTA-Kurve der Phase AgGa_5Te_8 mit einer Zusammensetzung von $x_{\text{Ga}} = 0,3571$ wurde von einem kleinen Peak bei $732,4^\circ\text{C}$ und einem großen breiten Schmelzpeak bei $768,9^\circ\text{C}$ geprägt. Der erste Peak deutete den peritektischen Effekt der Verbindung AgGaTe_2 an. Bei allen Proben zwischen $x_{\text{Ga}} = 0,2500$ und $0,3500$ konnte eine peritektische Temperatur von $730,5^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Mit zunehmender Ga_2Te_3 -Konzentration wurden die Schmelzpeaks dieser Proben schärfer und der Peakform der Randverbindung Ga_2Te_3 ähnlicher. Die Proben der Zusammensetzungen $x_{\text{Ga}} = 0,3751$ bis $0,3950$ enthielten vor dem großen Schmelzpeak noch einen kleinen vorgelagerten Peak, der bei einigen Proben wegen des Rauschens der Grundlinie nicht ermittelt werden konnte. Dieser Effekt wies auf den schwachen Soliduseffekt des Übergangs vom Mischkristall (Ga_2Te_3) zum Zweiphasengebiet Ga_2Te_3 und Schmelze hin.

Durch die DTA-Messergebnisse konnte festgestellt werden, dass das quasibinäre Phasendiagramm im Bereich von Ag_2Te bis $x_{\text{Ga}} = 0,2400$ bis auf kleine Abweichungen der Umwandlungstemperaturen mit der Publikation von [87KRÄ] übereinstimmt. Um die Gleichgewichte der Phasen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 , sowie die des vollständigen Misch-

barkeitsbereich auf galliumreicher Seite nach [87KRÄ] zu überprüfen, bedarf es weiterer röntgenographischer Untersuchungen. Ebenso sollte die Unklarheit zu der von [88GUI] angegebenen Hochtemperaturphase $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ mittels der Röntgenmethode beantwortet werden. Ein Vergleich der ermittelten und publizierten Umwandlungstemperaturen bekannter Phasen wurde in nach folgender Tabelle 4-5 zusammengefaßt. Die einzelnen thermischen Effekte und die dazugehörigen DTA-Kurven wurden im Anhang der Tab 9-2 und Abb. 9-1 dargestellt.

Tab. 4-5: Ermittelte DTA-Effekte der invarianten Gleichgewichte.

Gleichgewicht	x_{Ga}	$T_{\text{ermittelt}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Literatur}} / ^\circ\text{C}$	Zitat
$\text{L} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$	0,000	961	961,9	[87KRÄ]
$\gamma\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Te}$	0,000	802	> 802	[87KRÄ]
$\beta\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$	0,000	149	145-147	[87KRÄ]
$\beta\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6 \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	0,0625	33	29 – 30	[88GUI, 87KRÄ]
$\text{L} + \gamma\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	$x = 0,000; x^{\text{L}} = 0,083$	720	705	[87KRÄ]
$\text{L} + \gamma\text{-Ag}_2\text{Te} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Te} + \alpha\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	$\sim 0; 0,0625$	668		
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ag}_9\text{GaTe}_6 + \text{AgGaTe}_2$	Eutektikum	682	680 – 683	[87KRÄ]
$\text{L} + \text{AgGa}_5\text{Te}_8 \rightleftharpoons \text{AgGaTe}_2$	$x^{\text{L}} = 0,232; x \sim 0,330$	726	700 – 727	[88GUI, 87KRÄ]
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{Te}_3$	0,400	792	798	[87KRÄ, 88GUI]

4.3.3 DSC- und Dilatometerdaten

Um das von [88GUI] beschriebene peritectoide Gleichgewicht bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ zu klären, wurden die Proben zwischen den ternären Verbindungen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht. Im Vergleich zur DTA-Messung mit der Standard-Aufheizrate von 10 K/min wurde eine geringere Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min gewählt. Die Empfindlichkeit des benutzten DSC-Gerätes wurde durch elektronische Aufzeichnung und Computerauswertung der einzelnen Messkurve mit zusätzlicher Vergrößerung erhöht. Die Ergebnisse bei hohen Temperaturen bestätigten die DTA-Werte. Im niedrigeren Temperaturbereich entstand ein kleiner endothermer Effekt bei $470\text{ }^\circ\text{C}$. Einige Proben konnten noch ein vorgelagerter exothermer Peak bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ auf DSC-Kurve zugeordnet werden.

Tab. 4-6: DSC-Effekte von Proben zwischen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 .

x_{Ga}	$E_{\text{ternär, endotherm}} / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{vorgelagert, exotherm}} / ^\circ\text{C}$
0,2900	471,7	—
0,3000	471,5	306,2
0,3100	470,5	299,4
0,3200	471,6	—
0,3300	469,5	310,6
0,3400	468,2	—

Parallel zu DSC-Messungen wurden AgGa_5Te_8 und zwei weitere Proben mit den Zusammensetzungen $x_{\text{Ga}} = 0,2800$ und $0,3200$ für die Dilatometermessung präpariert. Die Proben wurden erst fein pulverisiert und dann unter einem maximalen Druck von 1,6 Tonnen mit einer hydraulischen Presse der Fa. „Perkin-Elmer“ zu Presslingen ($\Phi = 6$ mm und Länge ca. 3 mm) geformt. Um unerwünschte Änderung durch Sintereffekte auszuschließen, wurden diese Probenpresslinge für einen Tag vor der Messung bei 350 °C getempert. Alle drei Proben zeigten einen eindeutigen Effekt bei 454 , 450 bzw. 458 °C, der nicht in den DTA-Kurven zu sehen war. Die Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3200$ zeigte noch einen zweiten Effekt bei ca. 610 °C, was der nicht komplett geklärten Phasenumwandlung bei 585 °C von [88GUI] entsprechen könnte und aufgrund des Erweichens vor dem Schmelzen nicht in Betracht gezogen werden durfte.

Sowohl die DSC- als auch die Dilatometer-Messdaten bestätigten den Effekt bei 460 °C, der einmal als peritektoides Gleichgewicht bei 450 °C nach [88GUI], aber wiederum von denselben Autoren GUITTARD et al. [91GUI] als ternärer Effekt bezeichnet wurde. Alle Effekte zeigten eine kleine Umwandlungswärme und müßten als ternärer Effekt bewertet werden, weil sie durch Ausdehnung des schmalen Homogenitätsbereiches von Ag_2Te ins ternäre Gebiet des Gibbsschen Dreiecks zustanden kommen. Die mehrfach präparierten und bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Ag_2Te -Proben zeigten alle die β - γ -Umwandlung bei 802 °C, was der Umwandlungstemperatur nach [91KAR] auf der silberreichen Seite im binären System entsprach. Diese Umwandlung sank durch die Zugabe von Tellur auf 668 °C im ternären und wurde damit noch niedriger als 689 °C [91KAR] im binären System. Die Zusammensetzungen der gemessenen Proben in diesem Bereich lagen zwar genau auf dem quasibinären Schnitt, wurden aber durch die Ausdehnung der Phasenbreite von β - Ag_2Te ins ternären Gebiet ein wenig zur tellurreichen Seite verschoben. Das ternäre Eutektikum liegt in dem ternären Subdreieck $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ wie in [91GUI] beschrieben. Deshalb konnte angenommen werden, dass dieser thermische Effekt aus dem ternären Teilgebiet oberhalb des gerechneten Schnittes stammte. Der quasibinäre Schnitt verläuft wahrscheinlich von Ag_2Te

zum Maximum des Homogenitätsbereichs von Ag_2Te im ternären System, dadurch wird der Schnitt zur Zusammensetzung Ag_2Te nicht quasibinär.

Diese Aussage konnte auch durch die mikroanalytischen Messungen im Unterkapitel 4.5 und die mikroskopische Gefügeschliffbilder (Abb. 4-9 bis 4-20) bestätigt werden.

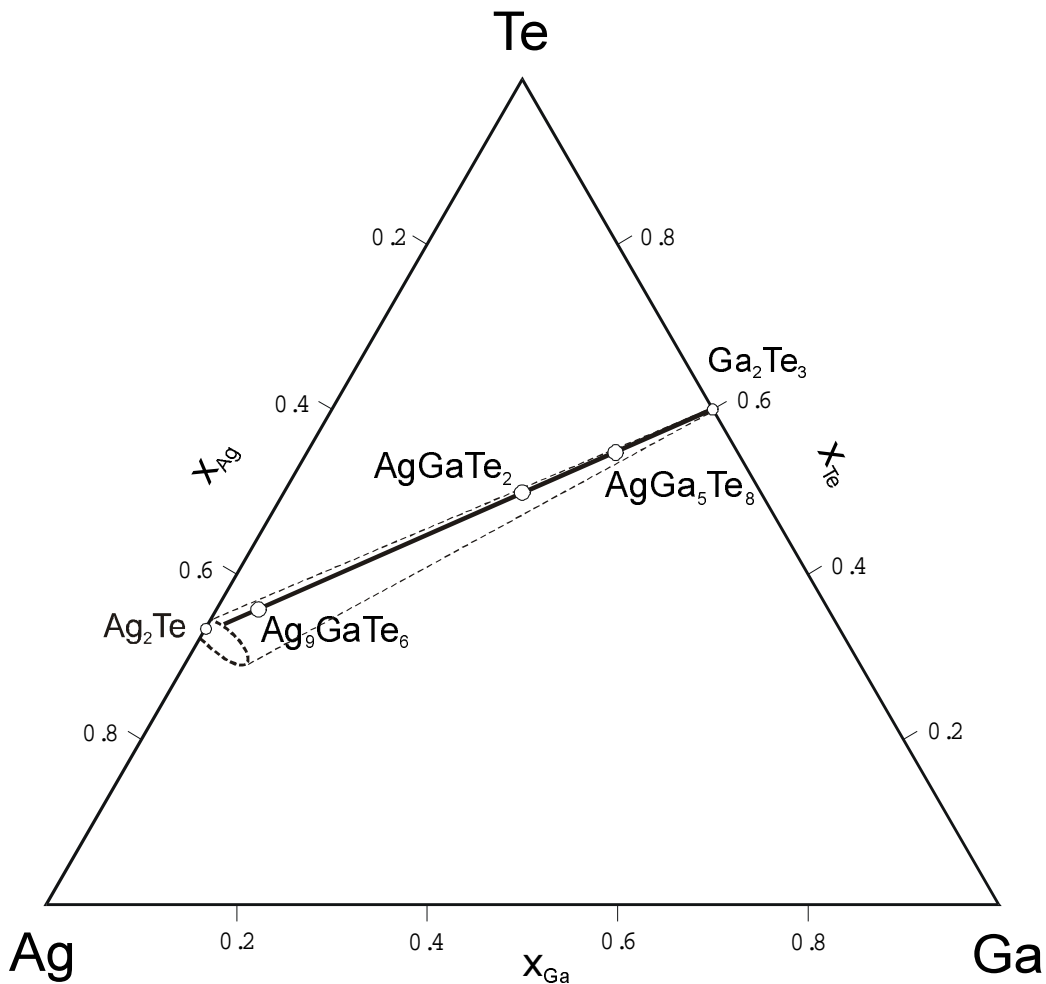


Abb. 4-7: Der quasibinäre Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ im Gibbsschen Dreieck.

4.4 Röntgenographische Daten

4.4.1 Guinieraufnahmen

Das Guinierverfahren bietet einen Vorteil gegenüber der Diffraktometrie, weil die Röntgenreflexe in einem großen Winkelbereich von $2\theta = 0^\circ - 114^\circ$ aufgenommen werden können. Die bekannten Phasen wurden durch Überlappung der Strichdiagramme der jeweiligen JCPDS-Datei unter Berücksichtigung gleicher Skalierung identifiziert.

Tab. 4-7: Identifizierung der bekannten Phasen.

Phase	Dateiname	Literaturquelle
Ag_2Te	34-0142.pks	Natl. Bur. Stand (US) Monogr. 25. 19. 73 (1982)
$\alpha\text{-Ag}_9\text{GaTe}_6$	37-0897.pks	[83GU]
AgGa_5Te_8	41-1331.pks	[88GU]
Ga_2Te_3	35-1490.pks	A. Mukherjee, et al., Bull. Mater. Sci. (India), 2, 55 (1980)

Auf der silberreichen Seite mischten sich die Ag_9GaTe_6 -Reflexe in die Ag_2Te -Reflexe, wurden mit der Zunahme von Ga_2Te_3 im eutektischen Teilsystem schwächer und verschwanden in Nähe der Verbindung AgGaTe_2 . Fremde Röntgenreflexe, die nicht mit der JCPDS-Datei zugeordnet werden konnten, wurden zwischen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 beobachtet. Ab AgGa_5Te_8 bis zu der Randphase Ga_2Te_3 zeigten die Proben gleichbleibende Röntgenmuster, deren Winkelwerte mit zunehmendem Ga_2Te_3 -Anteil wuchsen (Anhang Abb. 8-2).

4.4.2 Diffraktometerdaten

Die Diffraktogramme aller Proben wurden in einem Winkelbereich von $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ und für jeden $1^\circ 2\theta$ Schritt mit einer Bestrahlungsdauer von 165 sec aufgenommen. Die Ergebnisse bestätigten die Guinieraufnahmen.

Zwischen Ag_2Te und Ag_9GaTe_6 ergaben die Proben schwache Reflexe. Die Phase Ag_9GaTe_6 zeigte trotz gleicher Bestrahlungsdauer schärfere Reflexe und weniger Grundrauschen. Die Intensität der Ag_2Te -Reflexe nahm erwartungsgemäß mit wachsender Galliumkonzentration ab, während die Intensität der Ag_9GaTe_6 -Reflexe zunahm. Im eutektischen Teilsystem zwischen den Phasen Ag_9GaTe_6 und AgGaTe_2 sank wiederum die Intensität der Ag_9GaTe_6 -Reflexe und stieg die der AgGaTe_2 -Phase. Den von [88GU] angegebenen zwei Hochtemperaturphasen $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ und $\text{Ag}_{0,317}\text{Ga}_{0,561}\text{Te}$ entsprechenden Proben zeigten

AgGaTe_2 -Peaks, deren Lagen jedoch in den größeren Winkelbereich verschoben wurden. Beginnend mit der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3000$ wurde die Intensität der AgGa_5Te_8 -Reflexe stärker.

Die getemperte AgGaTe_2 -Probe enthielt scharfe Reflexe, die mit den zuvor gemessenen Röntgendaten zwar übereinstimmten, jedoch nicht mit der JCPDS-Datei mit der Publikation von PATEL et al. [94PAT] nachvollzogen werden konnten. Die Literaturrecherche lieferte keine weitere Informationen zur Identifizierung dieser Phase, so mußten die Gitterkonstanten dieser Phase mit Hilfe des Programms „*Visual X^{POW}*“ indiziert werden. Zwischen den Phasen AgGa_5Te_8 und Ga_2Te_3 wurden ausgehend von der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3600$ bis zur Randphase Ga_2Te_3 gleichmäßig verschobene Ga_2Te_3 -Röntgenreflexe gefunden. Die Gitterkonstanten der Proben in diesem Bereich wurden zur Überprüfung des Homogenitätsbereichs anhand der Ga_2Te_3 -Reflexe indiziert.

4.4.3 Heizkameraaufnahmen

Fünf Phasen und die Proben $x_{\text{Ga}} = 0,2857$ und $0,3200$ wurden mittels Heizkamera auf ihr Hochtemperatur-Verhalten untersucht. Der Toleranzbereich betrug aufgrund der großen Unterschiede zwischen den tatsächlichen und den eingestellten Temperaturen etwa $50\text{ }^\circ\text{C}$, deshalb wurden die Umwandlungstemperaturen auf die durch DTA-Messungen bekannten Temperaturen bezogen. Die entsprechenden Parametereinstellungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 4-8: Einstellungen der Heizkameraaufnahmen.

Probe	$T_{\text{tatsächlich}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{eingestellt}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Belichtung}} / \text{h}$	Filmvorschub $/\text{mm h}^{-1}$
Ag_2Te (1)	50 - 820	-50 - 750	104	1,5
Ag_2Te (2)	600 - 820	600 - 860	52	1,5
Ag_9GaTe_6	450 - 820	400 - 860	92	1,5
AgGaTe_2	400 - 750	350 - 770	84	1,5
$x_{\text{Ga}} = 0,2857$	400 - 750	350 - 770	84	1,5
AgGa_5Te_8	350 - 800	290 - 840	110	1,2
$x_{\text{Ga}} = 0,3200$	350 - 750	290 - 770	96	1,5

Der Röntgenfilm von Ag_2Te bestätigte die zwei polymorphen Umwandlungen. Oberhalb $66\text{ }^\circ\text{C}$ verschwanden einige zur α -Phase gehörenden Reflexe im Bereich großer Winkel und es entwickelten sich neue schwache Reflexe, die wiederum bei $133\text{ }^\circ\text{C}$ verschwanden. Da in der Literatur keine Daten über β - Ag_2Te zur Verfügung standen, konnten drei verbliebene scharfe Reflexe nicht zugeordnet werden. Diese änderten sich im Bereich von $600\text{ }^\circ\text{C}$ bis

860 °C und bestätigten die β - γ -Phasenumwandlung. In Messungen von Ag_9GaTe_6 zersetzten sich die Proben spätestens bei 740 °C. Diese Temperatur entsprach der peritektischen Zersetzung bei 720 °C. AgGaTe_2 zeigte einen einzigen Effekt ca. 50 °C vor dem Schmelzen, was das peritektische Gleichgewicht andeutete. Das Röntgenmuster von AgGa_5Te_8 wandelte sich ca. 100 °C unter der Schmelztemperatur von 756 °C um. Diese Umwandlung wies auf den von [87KRÄ] beschriebenen peritektischen Zerfall hin.

Die Probe bei $x_{\text{Ga}} = 0,2857$ deutete zwei Effekte an. Der erste lag im Bereich von 485 °C bis 653 °C. Oberhalb dieses Temperaturbereichs zeigten sich verschobene AgGaTe_2 -Reflexe. Unterhalb dieser Temperatur besaßen die Reflexe große Ähnlichkeit mit der Diffraktometeraufnahme der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3000$. Letzteres deutete sowohl die Anwesenheit von AgGa_5Te_8 als auch von AgGaTe_2 bei niedriger Temperatur an. Oberhalb 685 °C stimmte das Muster der Reflexe genau mit der Phase AgGaTe_2 überein. Das Reflexmuster dieser Probe veränderte sich noch mal ca. 30 °C vor dem Schmelzpunkt. Dieses kennzeichnete die Homogenitätsgrenze der AgGaTe_2 -Phase. Eine genaue Interpretation der Phasenverhältnisse einzelner Proben ist dem Anhang (Abb. 9-3 – Abb. 9-4) zu entnehmen.

Tab. 4-9: Umwandlungstemperaturen der Heizkameraaufnahmen.

x_{Ga}	$T_{\text{Umwandlung 1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Umwandlung 2}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Schmelz}} / ^\circ\text{C}$
0,0000	133	730	> 860
0,2500	644		698
0,2857	653	685	714
0,3200	433	604	oxidiert
0,3571	650		756

4.4.4 Indizierung der Gitterkonstanten

Zur Identifizierung der Phasen AgGaTe_2 wurde die Gitterkonstanten getempelter Proben anhand der Diffraktometerreflexe mittels des „Visual X^{POW}“-Programms nach dem „Werner“-Verfahren berechnet (Anhang Tab. 8-3). Aufgrund der AgGaTe_2 ähnlichen Röntgenreflexe der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,2857$ bei hohen Temperatur wurden die Zellparameter und die Raumgruppe von den angegebenen Gitterkonstanten [88GUI] rückgerechnet. Das Resultat der Berechnung (Tab. 8-4) zeigte eine tetragonale Symmetrie und die Raumgruppe $I \bar{4}2d$ für die Zusammensetzung AgGaTe_2 . Die bei 600 °C getemperten Proben der angeblichen Phase $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ wiesen die gleiche Raumgruppe und Symmetrie mit etwas kleineren Gitterkonstanten auf. Ebenso besaßen die Proben in der Umgebung mit den Zusammensetzungen von $x_{\text{Ga}} = 0,2800$

bis 0,2987 erwartungsgemäß die gleiche Symmetrie und Raumgruppe. Es stellte sich somit heraus, dass die Probe mit der Konzentration $x_{\text{Ga}} = 0,2857$ innerhalb des Löslichkeitsbereichs der Phase AgGaTe_2 lag. In dem vorliegenden quasibinären System existiert die von [88GUI] angegebene Phase $\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ nicht. Die gemessenen d-Werte in Å und die berechneten Werte $d_{\text{berechnet}}$ in Å sind dem Anhang der Tab. 9-3 – Tab. 9-7 zu entnehmen.

Tab. 4-10: Zellparameter der Phase AgGaTe_2 .

x_{Ga}	a = b /Å	c /Å
0,2500 (AgGaTe_2)	6,3080	11,9610
0,2800	6,2231	11,9286
0,2857 ($\text{Ag}_4\text{Ga}_6\text{Te}_{11}$ *)	6,2110	11,9676
0,2987 ($\text{Ag}_{0,317}\text{Ga}_{0,561}\text{Te}$ *)	6,1639	11,9070

*: Von der Literaturstelle [88GUI] angegeben Festphasen.

Zur Ermittlung des vollständigen Löslichkeitsbereiches von Ga_2Te_3 wurde eine der Randphasen Ga_2Te_3 isotype Struktur [92MÜL] vorausgesetzt. Da die Röntgenreflexe der Proben ab der Verbindung AgGa_5Te_8 der Ga_2Te_3 -Phase ähnliche Muster zeigten, wurden die Proben beginnend mit $x_{\text{Ga}} = 0,3000$ anhand des Diffraktogramms der Ga_2Te_3 -Phase indiziert. Alle Reflexe konnten mit einer kubischen Symmetrie in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ indiziert werden, ebenso wie Ga_2Te_3 , somit bestätigte sich die Annahme eines Löslichkeitsbereichs nach [87KRÄ]. Die Phase AgGa_5Te_8 zeigte eine orthorhombische Symmetrie wie in der Literatur beschrieben. Die Zellparameter wichen jedoch von den angegebenen Werten von [88GUI] ab. Die Zellparameter der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3200$ wurden in folgender Graphik als Ausreißer ignoriert. Eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung bestand im Bereich zwischen AgGa_5Te_8 mit $x_{\text{Ga}} = 0,3571$ und Ga_2Te_3 . Im Bereich zwischen der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3000$ und AgGa_5Te_8 wurden die gleichen Gitterkonstanten ermittelt. Somit konnte die Aussage der Publikation von [87KRÄ] bestätigt werden, dass auf der galliumreichen Seite des quasibinären Systems $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ ein Bereich mit vollständiger Mischbarkeit zwischen $x_{\text{Ga}} = 0,3600$ und $x_{\text{Ga}} = 0,4000$ existiert.

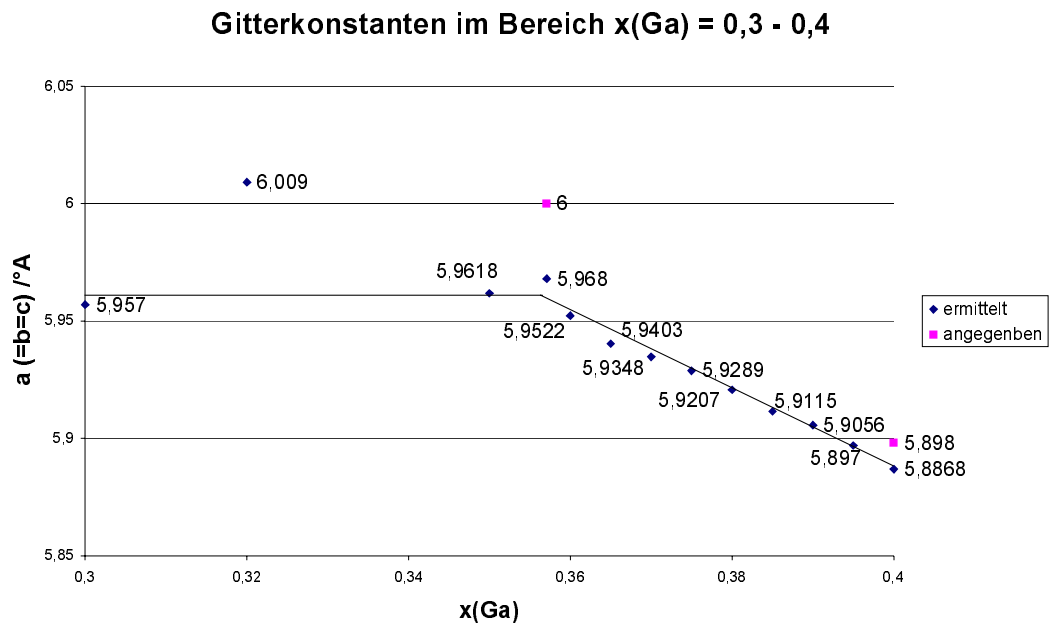


Abb. 4-8: Abhängigkeit der Gitterkonstanten im Bereich $x_{\text{Ga}} = 0,3000 - 0,4000$.

Die Gitterkonstanten wurden von AgGa_5Te_8 [88Gui] und von Ga_2Te_3 [80Muk] angegeben.

4.5 Mikrosondenmessungen und Schliffbilder

Um die tatsächlichen Zusammensetzungen präparierter Phasen Ag_9GaTe_6 und AgGa_5Te_8 , sowie die Phasenbereiche der Verbindung AgGaTe_2 festzustellen, wurden diese zwei Phasen und die Proben $x_{\text{Ga}} = 0,2400$ und $x_{\text{Ga}} = 0,3000$ erneut hergestellt. Die zweimonatelang bei 600 °C getemperten Proben wurden nicht wie für übliche Untersuchungen pulverisiert, sondern es wurde von der Gesamtheit ein geeignetes Stück in kompakter Form ausgesucht. Die Probenstücke wurden in Kunstharz eingebettet und gegen die Standards reines Silber, Tellur und Galliumphosphid in der Mikrosonde untersucht.

Ag_9GaTe_6 und AgGa_5Te_8 ergaben sich aus entsprechenden Molenbrüchen der drei Elemente und konnten direkt auf das Gibbssche Dreieck Ag-Ga-Te übertragen werden. Der Homogenitätsbereich von AgGaTe_2 wurde durch die zwei auf verschiedenen Seiten liegenden Proben bestimmt. Die Konzentrationen dieser Proben lagen ein wenig oberhalb des quasibinären Schnittes im Bereich des Subdreiecks $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{-Te}$. Diese Tatsache kam durch eine Übertragung des Löslichkeitsbereichs der binären Randverbindung $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ ins ternäre System zustande. Die binäre Randphase erweiterte ihren Homogenitätbereich nach der metallischen Seite im Gibbssche Dreieck Ag-Ga-Te, deshalb lag der berechnete Schnitt ein wenig über dem tatsächlichen quasibinären Schnitt. Somit lagen die genau eingewogenen Proben auch knapp über dem Schnitt.

Tab. 4-11: Mikrosondemessergebnisse (Tempern bei 600 °C).

Probe	x_{Ag}	x_{Ga}	x_{Te}
Ag_9GaTe_6	$0,560 \pm 0,010$	$0,063 \pm 0,007$	$0,377 \pm 0,004$
	$0,5625^*$	$0,0625^*$	$0,3750^*$
$x_{\text{Ga}} = 0,2400$	$0,248 \pm 0,001$	$0,247 \pm 0,002$	$0,505 \pm 0,001$
$x_{\text{Ga}} = 0,3000$	$0,196 \pm 0,001$	$0,276 \pm 0,001$	$0,528 \pm 0,001$
AgGa_5Te_8	$0,072 \pm 0,001$	$0,345 \pm 0,001$	$0,585 \pm 0,002$
	$0,0714^*$	$0,3571^*$	$0,5714^*$

*: Theoretische Werte.

Die guten Ergebnisse der ersten Mikrosondenmessungen boten weitere Möglichkeiten, um das eutektische Teilsystem und den widersprüchlichen Bereich zwischen den Phasen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 aufzuklären. Dazu wurden alle Verbindungen und die Proben in dem vorgesehenen Gebieten erneut präpariert. Diese Proben wurden dann gezielt bei 350 °C für 10 Wochen, 500 °C für 6 Wochen, 700 °C und 730 °C für eine Woche getempert. Die wieder-

holten Messergebnisse zeigten gegenüber den ersten Messreihe durch Anwendung einer anderen Auswertmethode eine größere Abweichung. Bei 350 °C betrug der maximale Messfehler um 10 %, bei hohen Temperaturen ca. 6 %. In der folgenden Tabelle 4-12 konnten die Verbindungen und Eutektika trotz der Abweichungen erkannt werden.

Bei allen Verbindungen wurden die erwarteten Zusammensetzungen festgestellt. Zwischen den ternären Phasen Ag_9GaTe_6 und AgGaTe_2 hatten die bei 700 °C getemperten Proben $x_{\text{Ga}} = 0,1000$ und $x_{\text{Ga}} = 0,2000$ zwei unterschiedliche Konzentrationsbereiche. Einer deutete die Lage des Eutektikums, der andere die jeweilige benachbarte Verbindung an. Die bei 500 °C getemperten Proben zeigten die entsprechenden Zusammensetzungen der Grenzphasen. Bei der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,2000$ wurde die entsprechende Konzentration des Eutektikums und AgGaTe_2 gefunden.

In dem nicht komplett aufgeklärten Bereich wurden bei den heterogenen Proben $x_{\text{Ga}} = 0,2750$ und $x_{\text{Ga}} = 0,3000$ Konzentrationen bei 500 °C ermittelt, welche den Phasen AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 entsprachen. Bei 350 °C und 700 °C zeigte die Probe bei $x_{\text{Ga}} = 0,3000$ nur AgGaTe_2 , bei 500 °C AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 . Dies wurde dadurch erklärt, dass bei niedriger Temperatur eine längere Temperzeit benötigt wurde, um das Gleichgewicht in der Probe zu erreichen. Es blieben die Verhältnisse bei hohen Temperaturen nach dem Abkühlen verhalten. Bei hoher Temperatur lag die Zusammensetzung dieser Probe innerhalb der Phasenbreite der Verbindung AgGaTe_2 . Die Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3800$ wies bei drei verschiedenen Temperaturen auf den Konzentrationen auf, die den Phasen AgGa_5Te_8 und Ga_2Te_3 entsprachen.

Tab. 4-12: Mikrosondenmessergebnisse (Tempern bei 350 °C, 500 °C, 700 °C und 730 °C).

Probe	x_{Ga}	Tempern bei /°C	x_{Ag}	x_{Ga}	x_{Te}	Bemerkung
Ag_2Te	0,0000	500	0,668		0,332	
Ag_9GaTe_6	0,0625	500	0,646	0,061	0,293	
	0,1000	500	0,577 0,259	0,061 0,237	0,363 0,505	Ag_9GaTe_6 AgGaTe_2
		700	0,565 0,481	0,059 0,103	0,376 0,416	Ag_9GaTe_6 Eutektikum
	0,1375	500	0,637 0,259	0,034 0,228	0,330 0,330	$(\text{Ag}_9\text{GaTe}_6)$ AgGaTe_2
	0,2000	500	0,485 0,268	0,124 0,215	0,391 0,517	Eutektikum AgGaTe_2
		700	0,450 0,268	0,115 0,226	0,433 0,506	Eutektikum AgGaTe_2
AgGaTe_2	0,2500	500	0,256	0,226	0,518	
	0,2750	500	0,183 0,083	0,261 0,328	0,556 0,589	AgGaTe_2 AgGa_5Te_8
	0,3000	350	0,168	0,276	0,557	AgGaTe_2
		500	0,159 0,077	0,277 0,331	0,564 0,592	AgGaTe_2 AgGa_5Te_8
		700	0,176	0,279	0,546	AgGaTe_2
AgGa_5Te_8	0,3571	350	0,063	0,321	0,615	
		500	0,069	0,356	0,575	
		700	0,075	0,339	0,586	
		730	0,075	0,335	0,591	
	0,3800	350	0,021	0,362	0,617	
500		0,072	0,303	0,625	Ausreisser	
700		0,035	0,361	0,604		
Ga_2Te_3	0,4000	500		0,379	0,621	

Nach den Mikroanalysen wurden die Proben nochmals mit Isopropanol poliert, um die Graphitschicht zu entfernen. Die Proben wurden zuerst in verdünnter Salzsäure und dann in verdünnter Salpetersäure geätzt, damit die Strukturen der Korngrenzen besser zu Geltung kommen. Auf einem Auflichtmikroskop mit einer neunzigfachen Vergrößerung wurden die Proben mit verschiedenen Belichtungszeiten fotografiert. Die Photos wurden anhand der Literaturstelle von ROSTOKER und DVORAK [65ROS] charakterisiert.

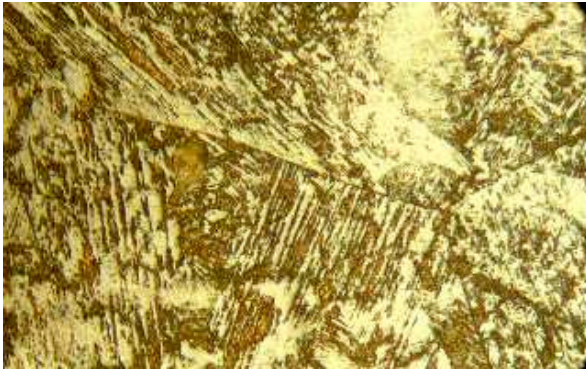


Abb. 4-9: Ag_2Te , Tempern bei 500 °C.

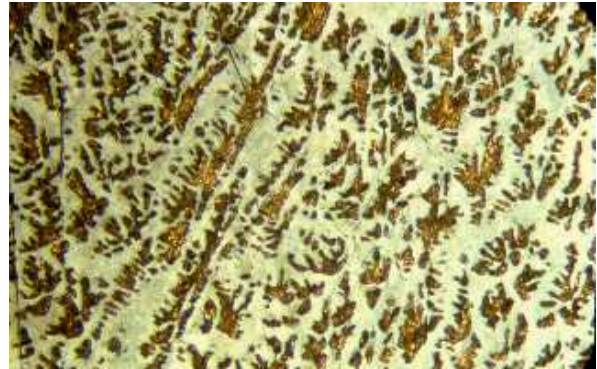


Abb. 4-10: Ag_2Te , ohne Tempern.

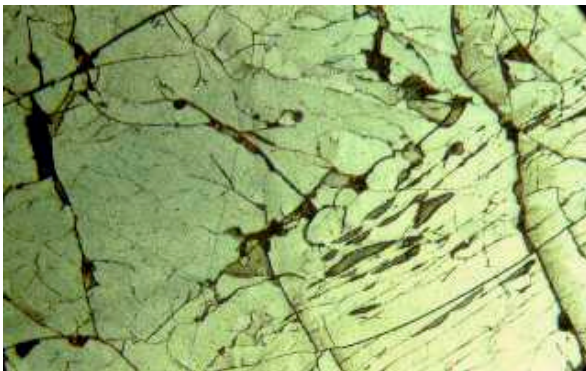


Abb. 4-11: Ag_9GaTe_6 , Tempern bei 500 °C.



Abb. 4-12: $x_{\text{Ga}} = 0,1000$, Tempern bei 700 °C.

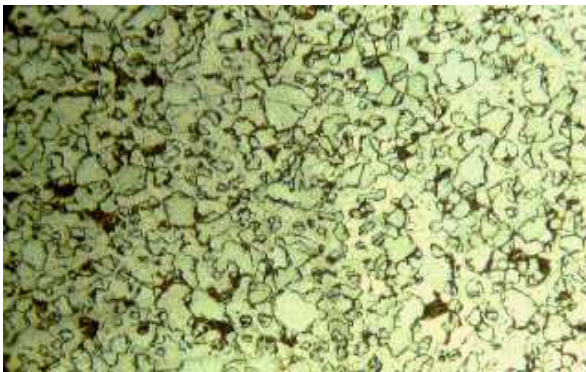


Abb. 4-13: $x_{\text{Ga}} = 0,1375$, Tempern bei 500 °C, deutet ein eutektisches Gleichgewicht an.

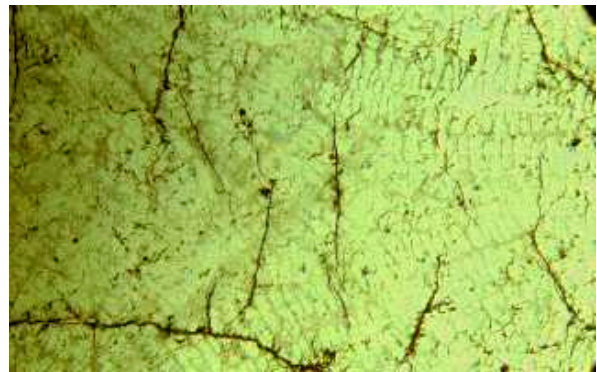


Abb. 4-14: $x_{\text{Ga}} = 0,2000$, Tempern bei 700 °C.

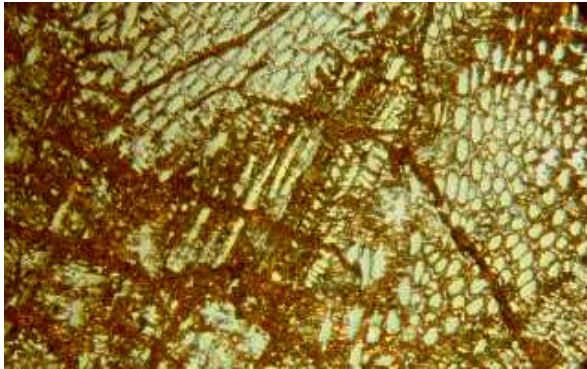


Abb. 4-15: $x_{\text{Ga}} = 0,2000$, ohne Tempern.

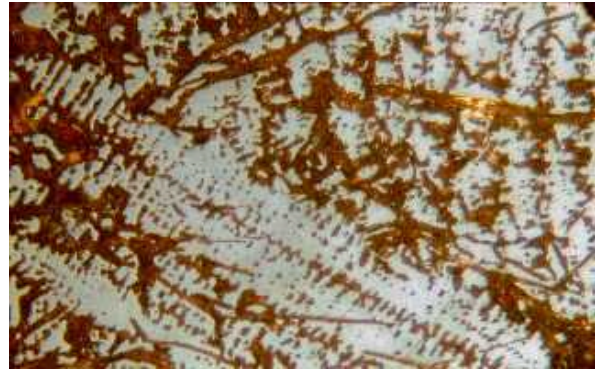


Abb. 4-16: AgGaTe_2 $x_{\text{Ga}} = 0,2500$, ohne Tempern.

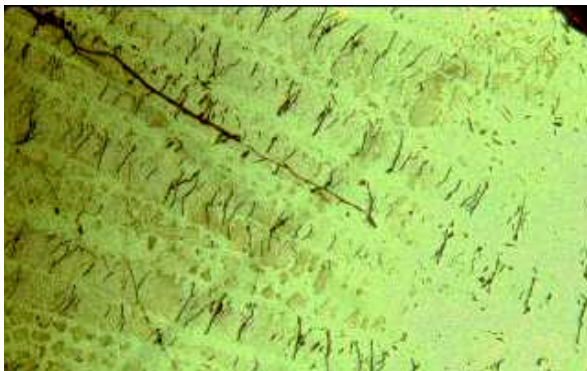


Abb. 4-17: $x_{\text{Ga}} = 0,3200$, ohne Tempern.

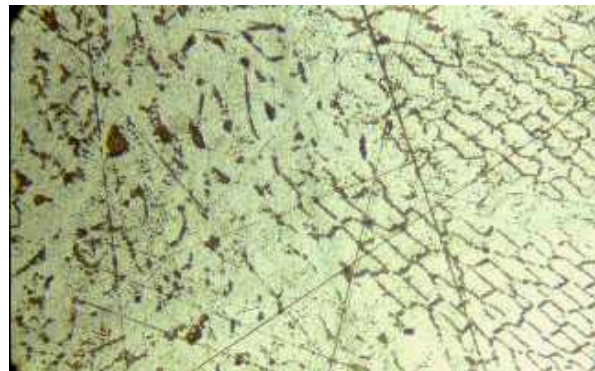


Abb. 4-18: AgGa_5Te_8 $x_{\text{Ga}} = 0,3571$, Tempern bei $500\text{ }^\circ\text{C}$.

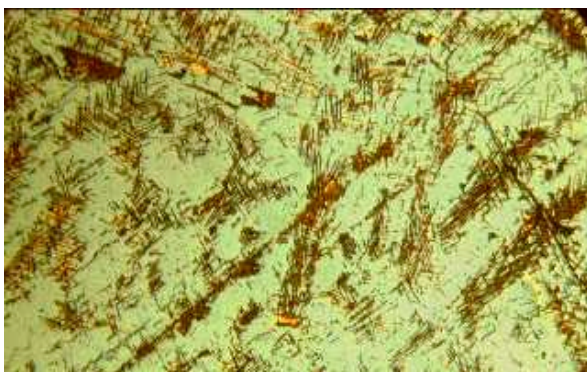


Abb. 4-19: AgGa_5Te_8 $x_{\text{Ga}} = 0,3571$, ohne Tempern.

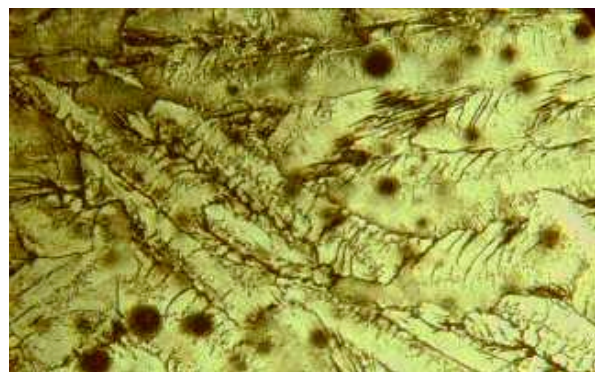


Abb. 4-20: Ga_2Te_3 $x_{\text{Ga}} = 0,4000$, Tempern bei $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den fünf getemperten homogenen Phasen in der Abbildungen von 4-9 bis 4-11 und von 4-18 bis 4-20 konnte keine Struktur, sondern nur Korngrößen-Muster erkannt werden, die durch Ätzen in verdünnten Salpetersäure entstanden. Die nicht getemperte Ag_2Te -Probe

enthielt primäre Kristalle von benachbarter $\beta\text{-Ag}_{1,9}\text{Te}$ -Phase, da die eingewogene Zusammensetzung ein wenig auf der tellurreichen Seite lag.

Die Probe mit der Zusammensetzung $x_{\text{Ga}} = 0,1000$ zeigte die primären Kristalle in der Abbildung 4-12. Die zuerst aus der Schmelze auskristallisierte Komponente entsprach der Konzentration von Ag_9GaTe_6 . Das Schliffbild der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,1375$ (Abb. 4-13) enthielt das typische Muster eines einfachen Eutektikums. Zwei verschiedene Komponenten verteilten sich statistisch über den Schliff. Diese Probe ergab eine ähnliche Struktur mit oder ohne Tempern. Die primären Kristalle deuteten, vergleichbar der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,1000$, auf die nächste Verbindung AgGaTe_2 hin.

Die nicht getemperte AgGaTe_2 -Probe der Abbildung 4-9 zeigte ein komplexes Schliffmuster, nicht wie zu erwarten, ein deutlich peritektisches Gleichgewicht. Dieses kann durch das schnelle Abkühlen im Eiswasser erklärt werden, da in der Probe ein Konzentrationsgradient entstand. Die nicht getemperte Probe $x_{\text{Ga}} = 0,3200$ (Abb. 4-17) enthielt ebenfalls primäre Kristalle von AgGaTe_2 , wie zu erwarten war. Sowohl getemperte als auch ungetemperte Proben der Phasen AgGa_5Te_8 und Ga_2Te_3 in den Abbildungen 4-19 und 4-20 ließen durch saures Ätzen die Korngrenzen in den Schliffbildern deutlich hervortreten.

4.6 Bewertung des Phasendiagramms

In dieser Arbeit wurden die Widersprüche der Literaturangaben von [87KRÄ] und [88GUI] zu dem quasibinären Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ geklärt. Die von [88GUI] angegebenen Hochtemperaturphase konnte röntgenographisch als AgGaTe_2 -Mischkristall identifiziert werden. Das peritektische Gleichgewicht der Verbindung AgGa_5Te_8 bei 450 °C wurde als ein ternärer Effekt gewertet, der sich nicht auf dem vorliegenden quasibinären Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ wiederfand, damit konnte das von [87KRÄ] erstellte Phasendiagramm bestätigt werden.

Die neue Interpretation des Phasendiagramms zeigte den deutlichen Einfluß der Zunahme der Konzentration von Ga_2Te_3 auf die polymorphe Umwandlung β - γ - Ag_2Te . Die Umwandlungstemperaturen im Bereich zwischen den Phasen Ag_2Te und Ag_9GaTe_6 wurden von 802 °C im binären System Ag-Te auf 668 °C im ternären System erniedrigt.

Die Phasenbreite der Phase AgGaTe_2 konnte mit Hilfe der Mikroanalyse bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Sie zerfiel, wie in der Beschreibung von [87KRÄ], peritektisch zum Mischkristall (Ga_2Te_3) und Schmelze. Das Verhalten der Phase AgGa_5Te_8 bei hoher Temperatur bestätigte die Angabe von [87KRÄ]. Sie bildet zusammen mit der Phase AgGaTe_2 und dem Mischkristall (Ga_2Te_3) ein peritektisches Gleichgewicht.

Außerdem konnte der Homogenitätsbereich zwischen AgGa_5Te_8 und Ga_2Te_3 durch röntgenographische Messungen geklärt werden. In diesem Gebiet traten außer dem Schmelzpeak keinerlei andere thermische Effekte auf, damit wurde die Phasenumwandlungen vor dem Schmelzen in diesem Bereich ausgeschlossen. Auch die Berechnung der Gitterkonstanten der Proben konnte diesen vollständigen Mischbarkeitsbereich bestätigen.

Das so erhaltene Phasendiagramm des quasibinären Systems $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ wurde in der folgenden Abbildung 4-20 dargestellt. Die nicht genau bestimmten Phasengrenzen wurden durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

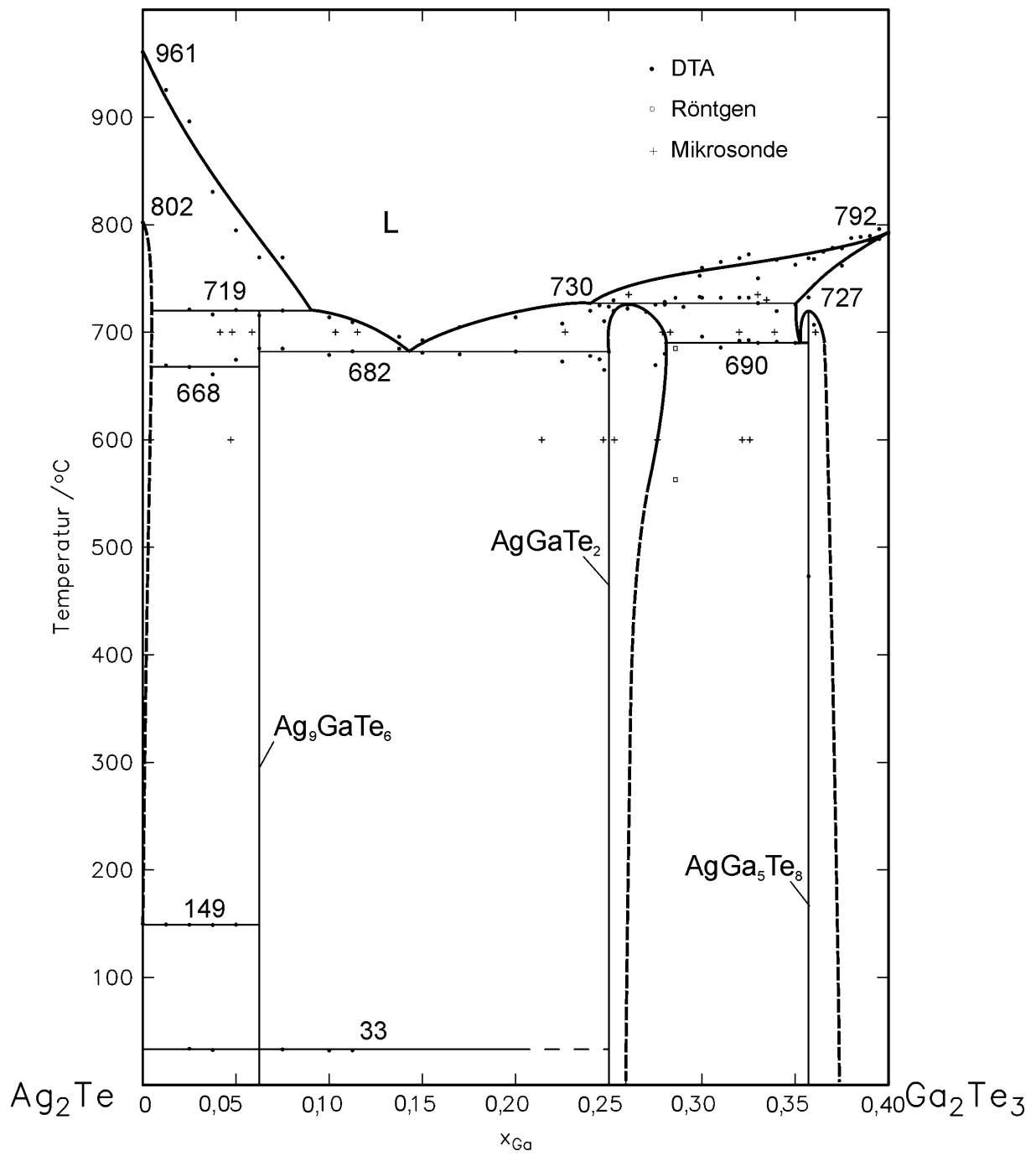


Abb. 4-21: Neue Interpretation des quasibinären Schnitts $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$.

5. Das System Zinn-Antimon-Selen

5.1 Literaturdaten des Systems Zinn-Antimon-Selen

5.1.1 Elemente

Das Schwermetall Zinn tritt in mehreren Modifikationen auf [95RÖM]. Das β -Zinn wird „weißes Zinn“ genannt. Es ist ein silberweißes, glänzendes bei 231,91 °C schmelzendes Metall [95HOL]. Es besitzt eine geringe Härte und eine bedeutende Dehnbarkeit und läßt sich aus der Schmelze in tetragonaler Form auskristallisieren. Das Gefüge kann durch Ätzen mit Salzsäure zu Erscheinung kommen. „Zinnschrei“ entsteht durch Biegen, indem die Kristallite einander reiben. Beim Erwärmen auf 162 °C entsteht das rhomboedrische und spröde γ -Zinn. Unterhalb von 13,2 °C wandelt sich das β -Zinn in eine halbmimetallische Modifikation, das kubische α -Zinn um, das ein im Diamant-Gittertyp kristallisierendes graues Pulver ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Zinn gegen Luft, Wasser und schwache Säuren oder Basen beständig.

Antimon gehört zu den Halbmetallen der fünften Hauptgruppe. Das Element kommt wie Phosphor und Arsen in mehreren Modifikationen vor. Am häufigsten ist das stabile graue Antimon, welches ein silberweißes, stark glänzendes und sehr sprödes Metall ist und eine hexagonal-rhomboedrische Struktur hat. Es läßt sich leicht pulverisieren und schmilzt bei 630,5 °C unter Volumenverminderung. Die Kristallstruktur enthält Doppelschichten aus gewellten Sechsringen. Das schwarze amorphe Antimon ist nicht elektrisch leitend und entsteht durch Abkühlung des Dampfes auf kalten Flächen. Es wandelt sich bei 0 °C zu grauem Antimon um.

Elementares Selen kommt ähnlich dem Schwefel in mehreren Modifikationen vor. Vom roten Selen sind drei monokline Modifikationen und eine amorphe Form bekannt. Das schwarze Selen existiert in glasartiger und amorpher Form. Beim Erhitzen auf 100 °C wandelt sich die rote oder schwarze Modifikation in die graue metallische Form um, die eine hexagonale Struktur besitzt. Der Schmelzpunkt für Selen kann nicht direkt exakt bestimmt werden [GMELIN], da die Gleichgewichtseinstellung zwischen Kristall und Schmelze durch geringe Verunreinigungen in der Schmelze behindert wird. Monoklines Selen schmilzt bei 156 °C vor der Umwandlung in die trigonale Modifikation. Trigonaies Selen schmilzt bei 220,5 °C bei sehr langsamem Erwärmen von 1 °C/min. Bei höherer Aufheizgeschwindigkeit von 100 °C/min kann eine Schmelztemperatur bis zu 263 °C erreicht werden. Der Verlauf der

Schmelzdruckkurve von Schwefel, Selen und Tellur gehorchen einer gemeinsamen Regel, und besitzen ein Maximum bei einem bestimmten Druck. Selen ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Schwefel und Tellur sehr ähnlich.

5.1.2 Binäre Randsysteme Sn-Sb, Sn-Se und Sb-Se

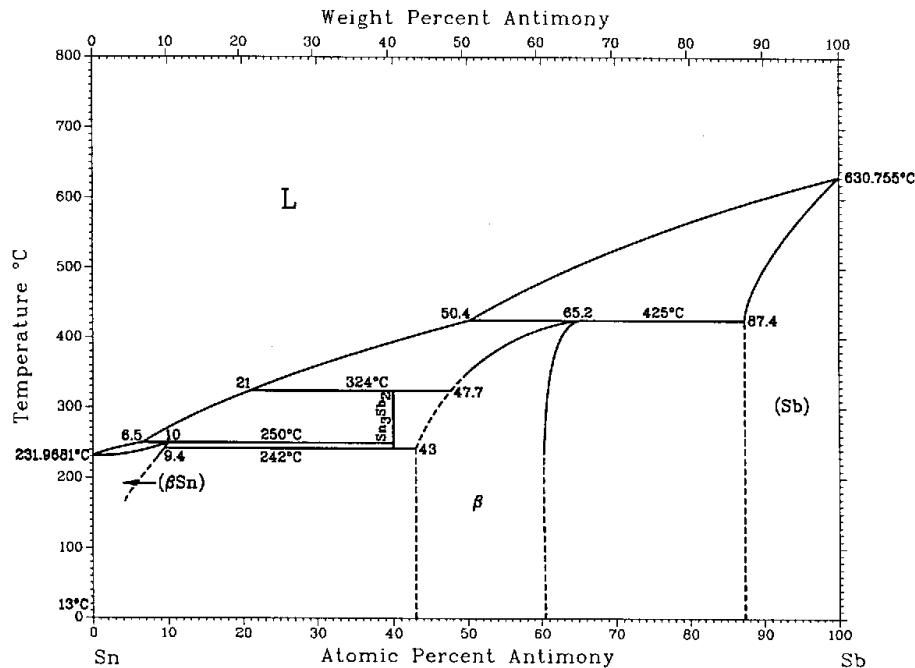


Abb. 5-1: Phasendiagramm Sn-Sb nach [71PRE].

Das Phasendiagramm Zinn-Antimon zeigt zwei binäre Phasen: eine breite β -Phase und eine Hochtemperatur-Phase Sn_3Sb_2 . Die beide Phasen und der Mischkristall (β -Sn) bilden mit der benachbarten Phase und der Schmelze peritektische Gleichgewichte. Der Mischkristall (β -Sn) zerfällt peritektisch bei 250 °C in Sn_3Sb_2 und Schmelze. Die Sn_3Sb_2 beteiligt sich mit der β -Phase und dem Mischkristall (β -Sn) bei 242 °C an einem eutektoiden Gleichgewicht und zersetzt sich bei 324 °C. Die β -Phase besitzt einen breiten Homogenitätsbereich von ca. 43 bis ca. 60 At.%. Ebenso weist das Element Antimon einen Mischkristallbereich (Sb) im binären System auf.

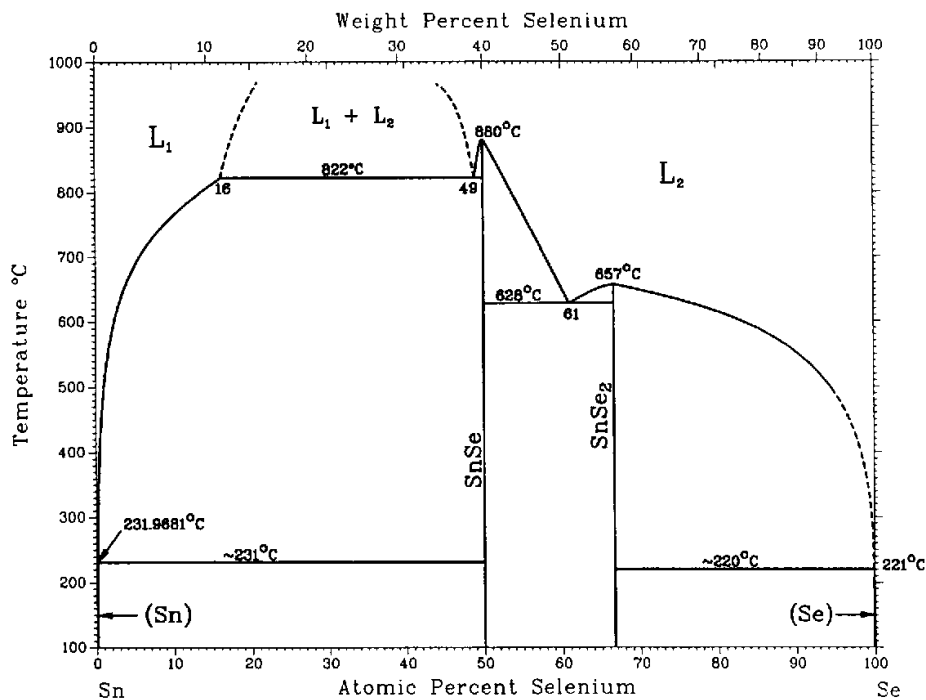


Abb. 5-2: Phasendiagramm Sn-Se nach [86SHA].

Das Zustandsdiagramm Zinn-Selen wird von einer Mischungslücke auf der zinnreichen Seite mit einer monotektischen Temperatur von 822 °C geprägt. Zwei stöchiometrische Verbindungen SnSe und SnSe₂ schmelzen kongruent bei 880 °C und 657 °C. Zwischen diesen beiden Phasen findet eine eutektische Reaktion zur Schmelze bei 61 At.% Se statt, deren Temperatur bei 628 °C liegt. Zwei degenerierte Eutektika existieren am Rand des Phasendiagramms. Ihre eutektischen Temperaturen stimmen mit den Schmelzpunkten der jeweiligen Elemente nahezu überein. Das Gleichgewicht zwischen elementarem Zinn, SnSe und Schmelze hat eine Temperatur von ca. 231 °C und das zwischen elementarem Selen, SnSe₂ und Schmelze liegt bei etwa 220 °C.

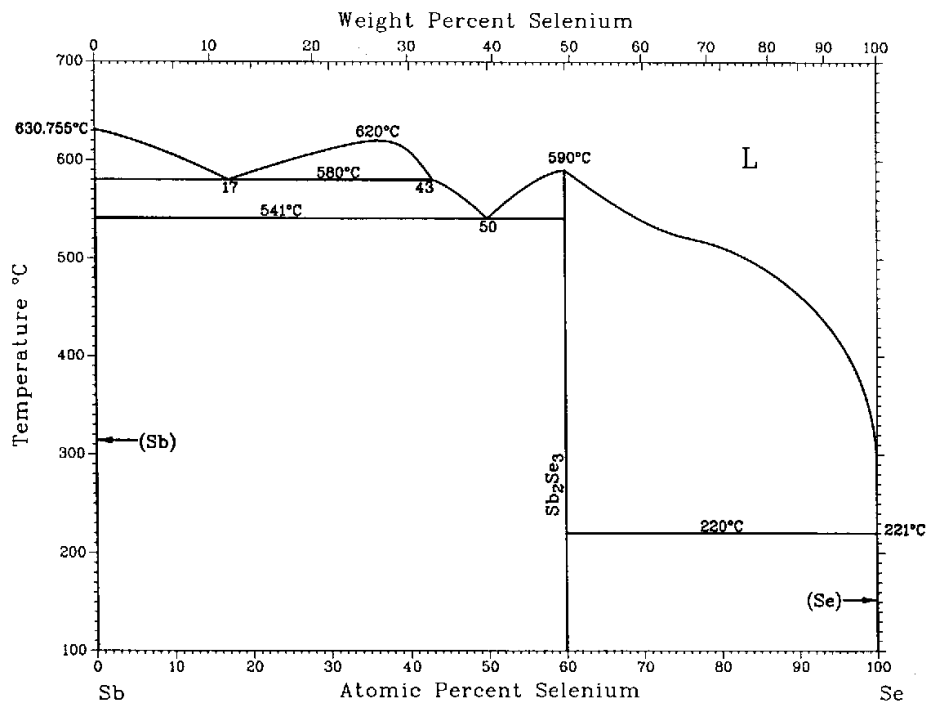


Abb. 5-3: Phasendiagramm Sb-Se nach [89GHO].

Das System Antimon-Selen wird durch eine vollständig aufgeklärte Mischungslücke auf der antimonreichen Seite zwischen 17 und 43 At.% Se mit einer kritischen Temperatur von 620 °C charakterisiert. Die monotektische Reaktion zwischen Schmelzen und dem Element Antimon findet bei 17 At.% Se und 580 °C statt. Nahe der Zusammensetzung von $x_{Se} = 0,5$ liegt ein Eutektikum zwischen elementarem Antimon und der binären Verbindung Sb_2Se_3 bei 541 °C vor. Sb_2Se_3 schmilzt kongruent und bildet mit dem Element Selen und der Schmelze ein degeneriertes Eutektikum, das bei einer Temperatur von 220 °C liegt.

Tab. 5-1: Invariante Reaktionen in Systemen Sn-Sb nach [71PRE], Sn-Se nach [86SHA] und Sb-Se nach [89GHO].

Gleichgewichte im System Sn-Sb	At.% Sn	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$L \rightleftharpoons \text{Sn}$	0	232	schmelzen
$L + \text{Sn}_3\text{Sb}_2 \rightleftharpoons (\beta\text{-Sn})$	10,0	250	peritektoid
$\text{Sn}_3\text{Sb}_2 \rightleftharpoons (\beta\text{-Sn}) + \beta$	9,4; 43,0	242	eutektoid
$L + \beta \rightleftharpoons \text{Sn}_3\text{Sb}_2$	$x^L = 21,0; 47,7$	324	peritektisch
$L + (\text{Sb}) \rightleftharpoons \beta$	$x^L = 50,4; 87,4$	425	peritektisch
$L \rightleftharpoons \text{Sb}$	100,0	631	schmelzen
Gleichgewichte im System Ag-Te	At.% Se	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$L_1 \rightleftharpoons \text{Sn}$	0	232	schmelzen
$L_2 \rightleftharpoons L_1 + \text{SnSe}$	$x^{L_1} = 16; x^{L_2} = 49$	822	monotektisch
$L_2 \rightleftharpoons \text{SnSe}$	50	880	kongruent schmelzend
$L_2 \rightleftharpoons \text{SnSe} + \text{SnSe}_2$	61	628	eutektisch
$L_2 \rightleftharpoons \text{SnSe}_2$	67	657	kongruent schmelzend
$L_2 \rightleftharpoons \text{SnSe}_2 + (\text{Se})$	~ 100	~ 220	degeneriert eutektisch
$L \rightleftharpoons \text{Se}$	100	221	schmelzen
Gleichgewichte im System Sb-Se	At.% Se	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$L \rightleftharpoons \text{Sb}$	0	631	schmelzen
$L_2 \rightleftharpoons L_1 + \text{Sb}$	$x^{L_1} = 17; x^{L_2} = 43$	580	monotektisch
$L \rightleftharpoons L_1 + L_2$	~ 36	620	kritischer Punkt
$L \rightleftharpoons (\text{Sb}) + \text{Sb}_2\text{Se}_3$	50	541	eutektisch
$L \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{Se}_3$	60	590	kongruent schmelzend
$L \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{Se}_3 + (\text{Se})$	~ 100	~ 220	degeneriert eutektisch
$L \rightleftharpoons \text{Se}$	100	221	schmelzen

5.1.3 Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb₂Se₃

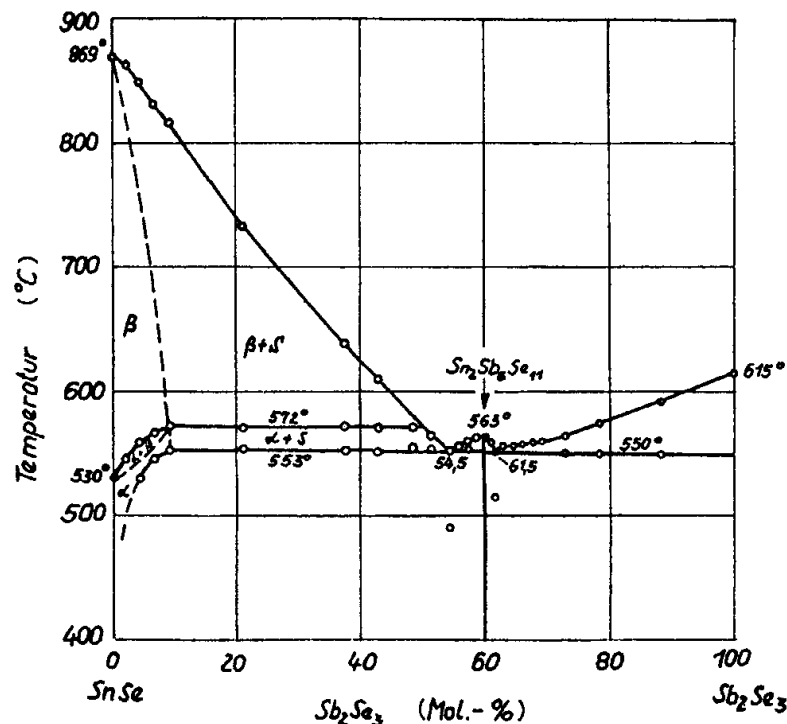


Abb. 5-4: Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb₂Se₃ nach [68WOB].

Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb₂Se₃ wurde von WOBST [68WOB] mittels Differential-Thermoanalyse und mikroskopische Gefügebilder untersucht. Das daraus resultierten Phasendiagramm ist durch eine bei 563 °C kongruent schmelzende ternäre Verbindung Sn₂Sb₆Se₁₁ und zwei benachbarte Eutektika gekennzeichnet. Die Erstarrungstemperaturen der Randkomponenten betragen für SnSe 869 °C und für Sb₂Se₃ 615 °C. Die Umwandlung von SnSe wird bei 530 ± 5 °C sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen festgestellt. Diese Umwandlungstemperatur erhöht sich bei Zugabe von Sb₂Se₃ auf 572 °C und ein Mischkristallbereich erweitert sich bis zu 9 Mol.% Sb₂Se₃ ins ternären System. Eine peritektische Reaktion von β-SnSe mit Schmelze führt zur Bildung der Mischkristalle α-SnSe bei 572 °C. Die einzige ternäre Verbindung Sn₂Sb₆Se₁₁ schmilzt bei 563 °C. Zwei Eutektika mit 54,5 bzw. 61,5 Mol.% Sb₂Se₃ erstarren bei 553 °C bzw. 550 °C.

Zwischen 50 und 70 Mol.% Sb₂Se₃ tauchen Ungleichgewichtseffekte zwischen 490 °C und 515 °C auf, die sich durch Tempern aufheben lassen. Zwei Effekte bei den eutektischen Konzentrationen erscheinen immer wieder und werden singularär im Phasendiagramm eingezeichnet, weil sie nach [68WOB] nicht durch Tempern beseitigt werden können.

Von SMITH et al. [83SMI] wurde für diesen Schnitt eine weitere ternäre Verbindung ($\text{Sn}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$ oder SnSb_2Se_4) angegeben. Pks-File 36-1206 gibt die Röntgenreflexe dieser Verbindung an.

Tab. 5-2: Invariante Reaktionen des quasibinären Schnittes $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ nach [68WOB].

Gleichgewichte	Mol.% Sb_2Se_3	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{-SnSe}$	0,0	869	schmelzend
$\beta\text{-SnSe} \rightleftharpoons \alpha\text{-SnSe}$	0,0	530	polymorph
$\text{L} + \beta\text{-SnSe} \rightleftharpoons \alpha\text{-SnSe}$	~ 9,0	572	peritektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{-SnSe} + \text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$	54,5	553	eutektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$	60,0	563	kongruent schmelzend
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11} + \text{Sb}_6\text{Se}_3$	61,5	550	eutektisch
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Sb}_6\text{Se}_3$	100,0	615	schmelzend

5.1.4 Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb

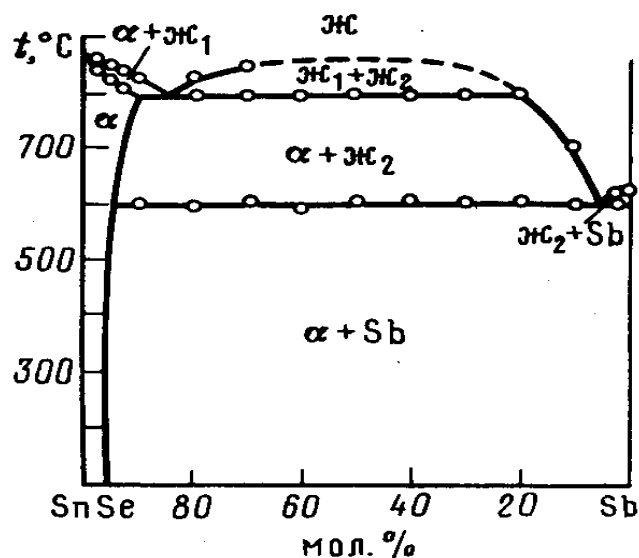


Abb. 5-5: Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb nach [85AL].

Ein anderer Schnitt, SnSe-Sb, im System Sn-Sb-Se wurde von einer Gruppe russischer Autoren ALIDZHANOV et al. [85AL] mittels DTA, RFA, MSA, Mikroanalyse, Dichtemessungen und Elektroanalyse untersucht. Der Schnitt ist quasibinär und wird von einer großen Mischungslücke zwischen 20 und 85 Mol.% SnSe mit einer monotektischen Temperatur von ca. 800 °C geprägt. Die Phasenbreite der binären Verbindung SnSe dehnt

sich von 96 Mol.% SnSe bei Raumtemperatur auf 90 Mol.% SnSe bei 800 °C aus, sie schmilzt schließlich kongruent bei 880 °C. Mit steigendem Gehalt von Antimon in der SnSe-Festlösung verkleinert sich das Volumen der Elementar-Zelle. Alle Legierungen im Bereich von Antimon zu 96 Mol.% SnSe sind heterogene Gemische aus SnSe und Antimon. Das Eutektikum auf der antimonreichen Seite liegt bei einer Zusammensetzung von 5 Mol.% SnSe und schmilzt bei 600 ± 5 °C. Nach [85ALI] existiert auf diesem quasibinären System keine ternäre Verbindung. Ferner gibt es keine Daten aus thermodynamischen Untersuchungen.

Tab. 5-3: Invariante Reaktionen des quasibinären Schnittes SnSe-Sb nach [85ALI].

Gleichgewichte	Mol.% SnSe	Temperatur /°C	Reaktionstyp
$L \rightleftharpoons \alpha\text{-SnSe}$	100	800 ³	schmelzend
$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha\text{-SnSe}$	$x^{L_1} \sim 85; x^{L_2} \sim 20$	800	monotektisch
$L_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-SnSe} + \text{Sb}$	5	~ 600	eutektisch
$L \rightleftharpoons \text{Se}$	0	— ⁴	schmelzend

³ Diese Angabe ist fehlerhaft in der Publikation [85ALI]. Der Wert soll bei ca. 870 °C liegen.

⁴ Keine Angabe in der Publikation [85ALI]. Der Wert liegt bei 631°C nach [71PRE] und [89GHO].

5.2 Mischungsenthalpien

Für die Aufklärung der Phasenverhältnisse im System Zinn-Antimon-Selen wurden auf dem gesamten ternären Gebiet fünf Gehaltsschnitte zwischen den metallischen Legierungen und elementarem Selen untersucht. Die Mischungsenthalpien wurden entlang der Gehaltsschnitte $\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}\text{-Se}$, $\text{Sn}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}\text{-Se}$, $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{-Se}$, $\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}\text{-Se}$ und $\text{Sn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{-Se}$ bei einer Temperatur von 873 K kalorimetrisch bestimmt. Aufgrund der besonderen Lage wurde der Schnitt $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{-Se}$ zusätzlich noch bei 923 K gemessen. Die Exzeßenthalpien des Systems konnten nicht über 923 K gemessen werden, da Selen dann die Siedetemperatur von 958 K [00KLO] überschreiten würde. Auf der anderen Seite konnte das System auch nicht bei deutlich tieferer Temperatur gemessen werden, weil die Legierung $\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ im Phasendiagramm Sn-Sb bei knapp 873 K auf der Liquiduslinie in den festen Zustand übergeht [71PRE]. So konnte die Temperaturabhängigkeit der Exzeßenthalpien für dieses System nur bei zwei Temperaturen ermittelt werden. Die Gehaltsschnitte $\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}\text{-Se}$ und $\text{Sn}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}\text{-Se}$ wurden dreimal auf der metallischen Seite und doppelt auf der Selseite gemessen. Für die anderen Gehaltsschnitte wurde jeweils eine Doppelmessung durchgeführt.

Die kalorimetrischen Messkurven aller Schnitte wiesen einen nahezu dreieckförmigen Verlauf mit jeweils einem Minimum auf. Dieser Verlauf ließ sich nur unzureichend durch Polynome anpassen. Beim Vorliegen metallischer Komponenten erstarrten die Reaktionsmelzen teilweise nach einigen Einwürfen von Selen. Durch den Kristallisationsvorgang wurde die Gleichgewichtseinstellung erheblich gestört, so konnten an einigen Stellen keine verwertbaren Messergebnisse erzielt werden. Dagegen konnten die Messwerte von vier Gehaltsschnitten, bis auf einen Schnitt von $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{-Se}$, bei vorgelegtem Selen bis zu einer Konzentration von weniger als $x_{\text{Se}} = 0,5$ aufgenommen werden.

Die entsprechenden Wärmeeffekte und die sich daraus ergebenden Enthalpien wurden mit dem Assoziatmodell an Hand der Koeffizienten der binären Randsysteme rechnerisch angepaßt. Die optimierten binären Parameter wurden für die selenhaltigen Systemen von KLOSE [00KLO] und für das metallische System von SCHLIEPER [96SCH] übernommen. Für dieses System mit komplizierten Phasenverhältnissen in der Schmelze konnten so die Exzeßenthalpien ohne ternäre Wechselwirkungen zufriedenstellend berechnet werden. Bei der Berechnung der Exzeßenthalpien mit ternären Wechselwirkungen mußten größeren Abweichungen in Kauf genommen werden.

Tab. 5-4: Thermodynamische Koeffizienten der binären Systemen.

SbSn [96SCH]	Sb₂Se₃ [00KLo]	SnSe [00KLo]
-10100,0	-165167	-107298,8
-6,5	-128,8691	-71,5326
0,0	0,0	0,0
-4300,0	-17467,4	21,8
0,0	-37,7829	0,0
0,0	0,0	0,0
-2800,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0
2900,0	28434,9	19,2
0,0	28,8335	0,0
0,0	0,0	0,0

Tab. 5-5: Berechnete Koeffizienten mit ternären Wechselwirkung.

Koeffizient	Wert
K ₁	0,0
K ₂	-83140,6
K ₃	1396,5
K ₄	0,0
K ₅	0,0
K ₆	6274,4

Die kalorimetrischen Messergebnisse wurden in den Graphiken Abb. 5-6 bis Abb. 5-11 durch unterschiedlichen Symbole dargestellt, die die jeweilige Messreihe kennzeichnen. Zusammen mit den Symbolen wurden die berechneten thermodynamischen Enthalpie-Funktionen ohne ternären Wechselwirkungen in Form der durchgezogenen Linien gezeigt und die Kurven mit ternären Wechselwirkungen durch gestrichelte Linien dargestellt. Für jeden Gehaltsschnitt wurden die Exzeßenthalpien in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils x_{Se} wiedergegeben.

Zur Ergänzung dieser Abbildungen sind die Messwerte zusammen mit den optimierten Exzeßenthalpien aller bei 873 K gemessenen Gehaltsschnitte und zusätzlich des Schnittes Sn_{0,5}Sb_{0,5}-Se bei 923 K im Anhang Tab. 9-10 bis Tab. 9-18 aufgelistet.

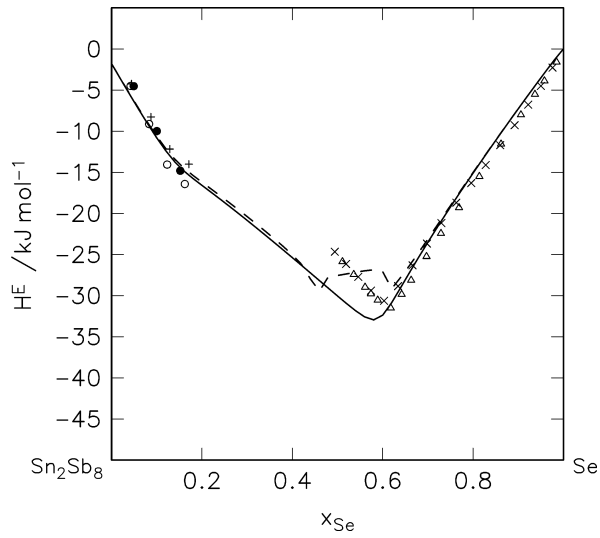


Abb. 5-6: Experimentelle Exzeßenthalpien für den Schnitt $\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}\text{-Se}$ bei $T = 873 \text{ K}$.

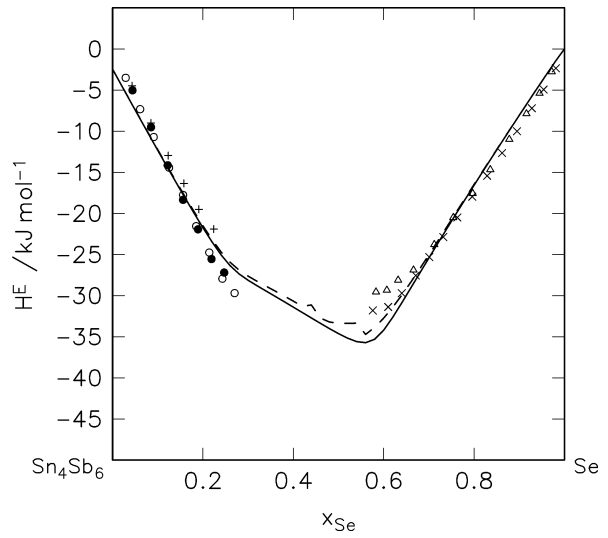


Abb. 5-7: Experimentelle Exzeßenthalpien für den Schnitt $\text{Sn}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}\text{-Se}$ bei $T = 873 \text{ K}$.

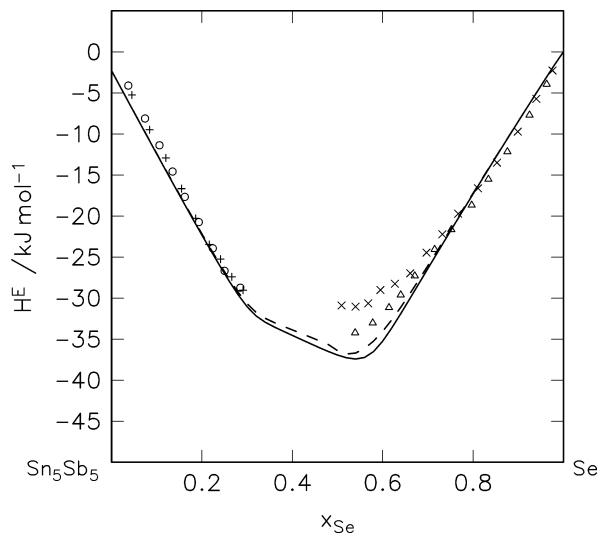


Abb. 5-8: Experimentelle Exzeßenthalpien für den Schnitt $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{-Se}$ bei $T = 873 \text{ K}$.

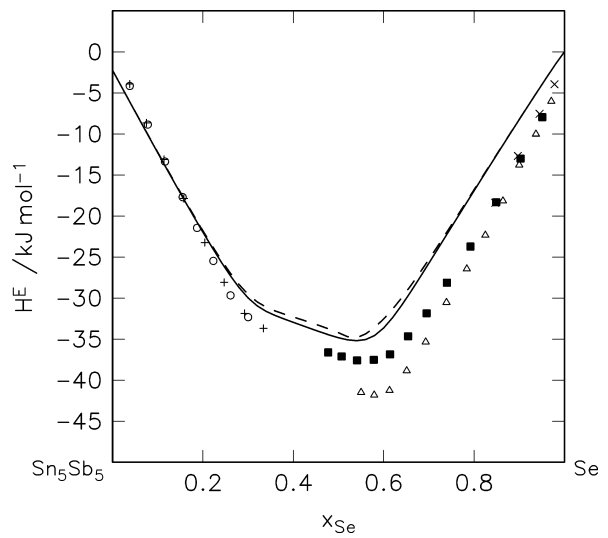


Abb. 5-9: Experimentelle Exzeßenthalpien für den Schnitt $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{-Se}$ bei $T = 923 \text{ K}$.

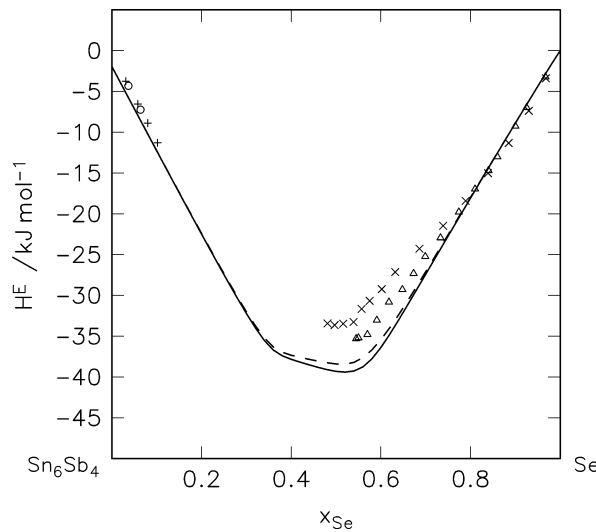


Abb. 5-10: Experimentelle Exzeßenthalpien für den Schnitt $\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}$ -Se bei $T = 873 \text{ K}$.

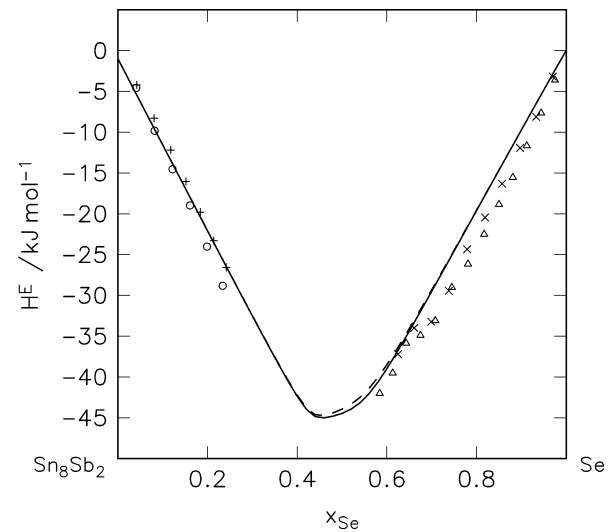


Abb. 5-11: Experimentelle Exzeßenthalpien für den Schnitt $\text{Sn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ -Se bei $T = 873 \text{ K}$.

Die Enthalpienkurven verlaufen diskontinuierlich auf der metallischen Seite des Schnittes $\text{Sn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ -Se bei $x_{\text{Se}} = 0,2$ und $\text{Sn}_{0,4}\text{Sb}_{0,6}$ -Se bei $x_{\text{Se}} = 0,3$ (Abb. 5-6 und 5-7). Die Knicke kamen aufgrund einer Kristallisation während des Mischvorgangs nach dem Einwurf von Selen von Raumtemperatur zustande. In beiden Fällen ergeben sich sprunghafte Kurven bei der Berechnung mit ternären Wechselwirkung. Diese Sprünge entstehen genau in dem Bereich, in dem das Minimum der Exzeßenthalpie von der metallischen Seite erreicht wird. Offensichtlich liegt die Ursache darin, dass die Schmelze im Kalorimeter beim Einwurf von einem bestimmten Selenanteil erstarrte und die kalorimetrische Messung deshalb abgebrochen wurde. So ließen sich keine Werte bei dieser Zusammensetzung erzeugen und die thermodynamische Rechnung verläuft nicht optimal: Die Anwendung des Assoziatmodells führt bei der Berechnung der thermodynamischen Funktionen in diesem Bereich zu keiner Lösung.

Die Berechnung der Exzeßenthalpien sowohl mit als auch ohne ternären Wechselwirkung stimmte für die Schnitte $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ -Se, $\text{Sn}_{0,6}\text{Sb}_{0,4}$ -Se und $\text{Sn}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$ -Se überein. Die Enthalpienkurven verhalten sich ebenfalls sprunghaft in der Nähe der Minimarine.

Die binären Phasendiagramme Sn-Se und Sb-Se weisen auf der metallischen Seite eine Mischungslücke auf. Es kann angenommen werden, dass sich beide Mischungslücken im ternären Bereich erweitern. Diese Annahme wurde bei der Untersuchungen des ternären Phasendiagramms bestätigt.

Tab. 5-6: Minimale experimentelle Mischungsenthalpien der binären metallischen Legierungen.

Schnitt	Enthalpien ohne ternäre Wechselwirkung /J* mol^{-1}		Enthalpien mit ternärer Wechselwirkung /J* mol^{-1}	
	x_{Se}	$\Delta H_{\text{Sn-Sb}} (T=298 \text{ K})$	x_{Se}	$\Delta H_{\text{Sn-Sb}} (T=298 \text{ K})$
Sn_{0,2}Sb_{0,8}-Se	0,5800	-32956,0	0,4600	-29450,0
Sn_{0,4}Sb_{0,6}-Se	0,5600	-35727,1	0,5600	-34721,9
Sn_{0,5}Sb_{0,5}-Se	0,5400	-37429,9	0,5200	-36819,2
Sn_{0,5}Sb_{0,5}-Se*	0,5400	-35196,3	0,5400	-34847,2
Sn_{0,6}Sb_{0,4}-Se	0,5200	-39405,6	0,5200	-38426,1
Sn_{0,8}Sb_{0,2}-Se	0,4600	-45005,0	0,4600	-44711,0

Die Enthalpienkurven aller Gehaltsschnitte weisen ein Minimum auf, das im Bereich von $x_{\text{se}} = 0,54$ liegt, außer beim Schnitt Sn_{0,8}Sb_{0,2}-Se. Das Minimum der Mischungsenthalpien auf dem Schnitt Sn_{0,8}Sb_{0,2}-Se ergibt sich bei der Berechnung nicht eindeutig, da die Messwerte auf der selenreichen Seite in Nähe der Zusammensetzung $x_{\text{se}} = 0,7$ Abweichungen zeigten. Die Mischungsenthalpien im ternären System (Abb. 5-12) zeigen eine Minimarinne, die zwischen den beiden kongruent schmelzenden Verbindungen der binären Chalkogensysteme verläuft.

Die Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpien zeigt für den Schnitt Sn_{0,5}Sb_{0,5}-Se ein unerwartetes Ergebnis: Mit steigender Temperatur nimmt in diesem Fall die Exzeßenthalpie ab. Bei 923 K liegt das Minimum der Exzeßenthalpie bei etwa -40 kJ/mol und bei 873 K bei -35 kJ/mol . Die berechneten Minimaren liegen jedoch in der erwarteten Tendenz, bei 873 K bei -37 kJ/mol und bei 923 K bei -35 kJ/mol . Allerdings stimmt der berechnete Wert mit den experimentellen Daten bei der niedrigen Temperatur besser als bei hoher Temperatur überein.

Die Exzeßenthalpien aller fünf Gehaltsschnitte wurden unter Berücksichtigung von flüssig-fest-Gleichgewichten für die Temperatur von 873 K auf das Gibbsche Dreieck übertragen (Abb. 5-12). Die Isoenthalpie-Kurven der chalkogenhaltigen Randsystemen Sn-Se und Sb-Se als Funktion der Konzentration zeigten Minima, die in den Phasendiagrammen den kongruent schmelzenden Verbindungen SnSe und Sb₂Se₃ entsprachen. Die dritte binäre Verbindung, SnSe₂, beeinflusste die kalorimetrischen Messungen der Proben in ihrer Umgebung. Die Exzeßenthalpienkurven der Proben auf der selenreichen Seite sind in Richtung zu SnSe₂ ausgebuchtet.

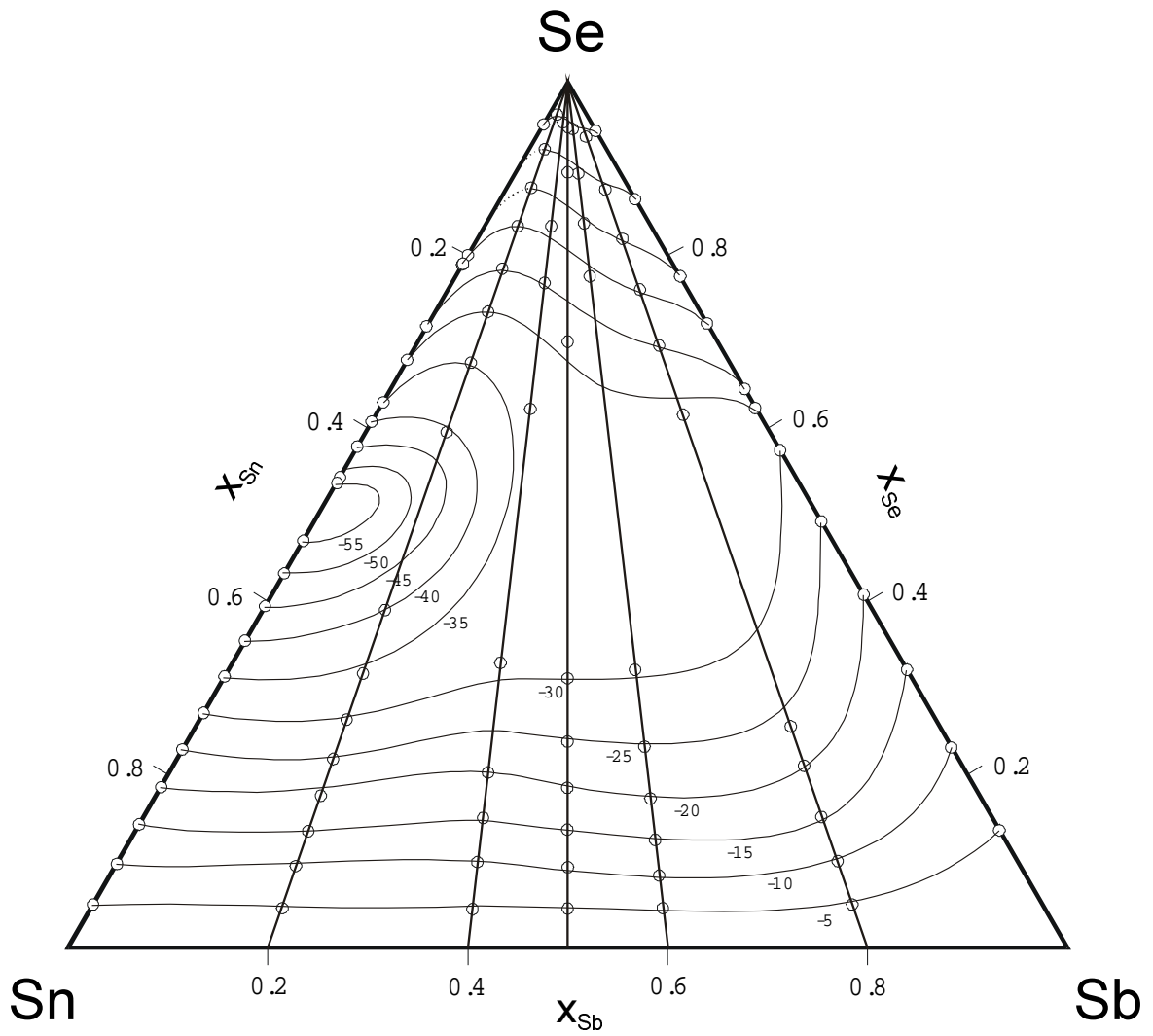


Abb. 5-12: Projektion der Isoenthalpien für $T = 873 \text{ K}$ auf das Gibbsche Dreieck (H^E in kJ mol^{-1}).

5.3 Schnitte im System Sn-Sb-Se

5.3.1 Präparation

Die Untersuchungen der Schnitte im ternären System Zinn-Antimon-Selen wurden zuerst auf die Überprüfung der zwei veröffentlichten quasibinären Schnitte $\text{SnSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ [68WOB] und $\text{SnSe}-\text{Sb}$ [85ALI] konzentriert. Anschließend wurde der in der Literatur noch nicht untersuchte Schnitt $\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ gewählt. Da dieser Schnitt zwischen den beiden kongruent schmelzenden binären Phasen SnSe_2 und Sb_2Se_3 verläuft, wurde ein quasibinäres Verhalten erwartet. Für die Aufklärung des gesamten ternären Systems wurden anschließend zwei ternäre Gehaltsschnitte mit konstanter Selenkonzentration von $x_{\text{Se}} = 0,35$ und $x_{\text{Se}} = 0,8$ gemessen.

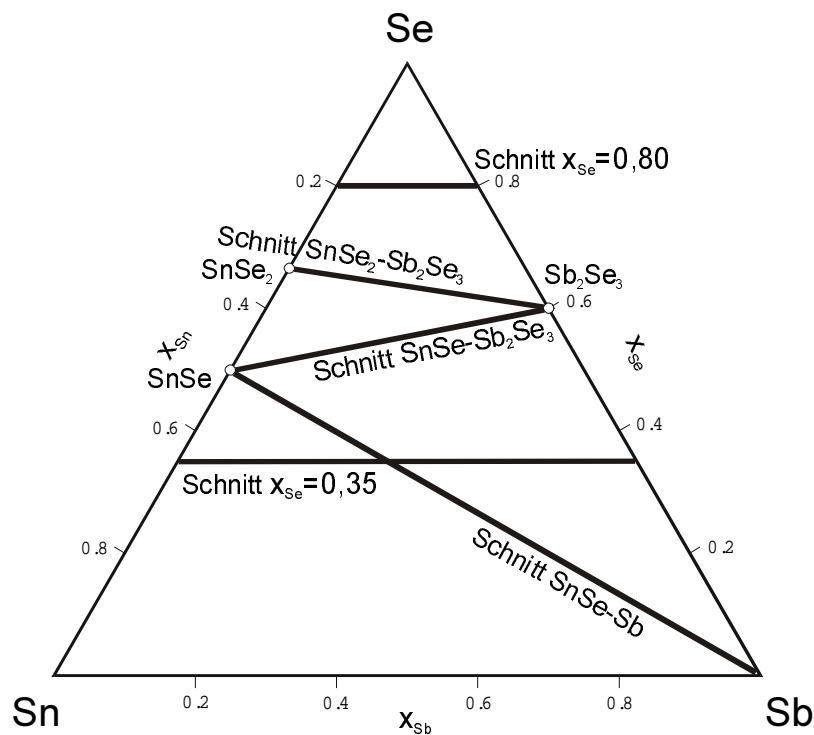


Abb. 5-13: Darstellung der Schnitte auf dem Gibbsche Dreieck.

Um eine direkte Übertragung der Proben der Schnitte ins Gibbsche Dreieck zu ermöglichen, wurden die Konzentrationen selbst für die quasibinären Schnitte aus den drei reinen Elementen berechnet. Das Gibbsche Dreieck wurde so aufgestellt, dass das Selen als Chalkogenelement auf der Spitze und das Antimon unten rechts aufgebracht wurde.

Da sich alle Elemente, Zinn, Antimon und Selen pulverisieren ließen, konnte die Einwaage im Gegensatz zum System Silber-Gallium-Tellurs genau auf den berechneten Wert gebracht werden. Die eingewogenen Proben wurden grundsätzlich nach dem Aufschmelzen zuerst bei 350 °C getempert. Für bestimmte Messungen wurden spezielle Zusammensetzungen bei höheren Temperaturen getempert. Aufgrund der Sprödigkeit der selenhaltigen Proben konnten für das System keine Mikrosondenmessungen durchgeführt werden.

5.3.2 Der quasibinäre Schnitt $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$

5.3.2.1 Probenherstellung

Zur Überprüfung des Schnittes $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ wurden zuerst im gesamten Konzentrationsintervall dreizehn Proben inklusive der Randverbindungen und der möglichen ternären Phasen eingewogen. Nach dem Aufschmelzen wurden diese Proben bei 350 °C zehn Wochen lang getempert und danach analysiert. Um das Gleichgewicht in der Proben sicher zu erreichen, wurden diese Proben nochmals bei 500 °C getempert. Die Temperzeit wurde jedoch auf sechs Wochen reduziert.

Nach der ersten Probenreihe wurden auf der zinnreichen Seite und in der Nähe der ternären Verbindung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ [68WOB] zur Ergänzung noch zwölf weitere Zusammensetzungen präpariert. Die Konzentrationen $x_{\text{Se}} = 0,5714; 0,5789; 0,5880$ und $0,6000$ wurde mehrmals hergestellt. Die zweite Probenreihe wurde schließlich bei 500 °C nur vier Wochen lang getempert.

Mit Hilfe thermoanalytischer und röntgenographischer Methoden wurden diese verschiedenen Proben untersucht.

5.3.2.2 DTA-Messergebnisse

Die Proben von SnSe aus der ersten Probereihe, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden, zeigten in DTA-Messungen sowohl beim Aufheizen und als auch beim Abkühlen identische Effekte. Die Kurvenverläufe waren unabhängig von Temperzeiten und Ofentemperaturen. Sie besaßen zwei Effekte, zusätzlich trat ein schwacher Effekt bei 638,0 °C in der bei 350 °C getemperten Probe auf. Dieser kleine Peak verschwand nach nochmaligem Tempern bei 500 °C und wurde als Ungleichgewichtseffekt ignoriert. Der Effekt bei niedriger Temperatur wurde in beiden Fällen durch einen kleinen symmetrischen Peak charakterisiert und deutete die polymorphe α - β -Umwandlung mit einer Temperatur von $530 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ [68WOB] an. Die Umwandlungstemperatur erhöhte sich mit steigender Temperatur als Tempern von 517,7 °C auf 522,5 °C. Der starke Schmelzeffekt wurde jeweils von einem großen dreieckigen Peak bei 881,2 °C bei niedriger und bei 878,5 °C bei hoher Tempertemperatur gekennzeichnet.

In der DTA-Kurve der binären Randverbindung Sb_2Se_3 erschienen wider Erwarten zwei scharfe Effekte, die sich nicht durch Tempern aufheben ließen. Der relativ schwache Effekt bei 534,7 °C bzw. 532,8 °C konnte nicht durch langes Tempern beseitigt werden und

entsprach der eutektischen Temperatur von 541 °C auf der antimonreichen Seite im binären Phasendiagramm Sb-Se nach [89GHO]. Dieser Effekt kam durch den Verlust von Selen beim Abschmelzen zustande. Der Schmelzpeak hatte eine beinahe dreieckige Form. Die Schmelztemperatur betrug 589,7 °C bei niedriger und 611,2 °C bei der hohen Tempertemperatur. Sb_2Se_3 wurde innerhalb der Wägegenauigkeit mehrmals präpariert. Die DTA-Messung ergab danach einen einzigen Effekt bei 615,3 °C, der dem kongruenten Schmelzen entsprach.

Auf der zinnreichen Seite des Schnittes bot eine bei 350 °C getemperte Probe mit der Zusammensetzung von $x_{\text{Se}} = 0,5100$ einen komplizierten DTA-Kurvenverlauf. Der relativ kleine, scharfe Peak bei 247,7 °C entsprach der peritektischen Temperatur von 250 °C im System Sn-Sb [71PRE]. Dieser Effekt verschwand nach dem Tempern bei 500 °C und wurde deshalb als Ungleichgewichtseffekt nicht verwendet. Der zweite, schwache Effekt bei 505,5 °C, der ebenfalls durch Tempern bei 500 °C verschwand, erschien als Zeichen einer schwachen Reaktion zwischen dem Mischkristall $\alpha\text{-SnSe}$ und der von SMITH et al. [83SMI] angegebenen ternären Verbindung SnSb_2Se_4 . Der dritte, relativ große Effekt bei 589,2 °C war breit und wurde mit 607,6 °C von der bei 500 °C getemperten Probe bestätigt. Schließlich wurde die Schmelztemperatur bei 854,8 °C bzw. 857,4 °C gefunden. Die mehrmals präparierten Proben im Konzentrationsintervall zwischen $x_{\text{Se}} = 0,5050$ und 0,5250 wurden deshalb nur bei 500 °C getempert und bestätigten die Angaben der Publikation von WOBST [68WOB].

Alle Proben im Bereich von $x_{\text{Se}} = 0,5200$ bis 0,5650 zeigten drei Effekte in den DTA-Messungen. Der erste endotherme Effekt bei durchschnittlich 573,7 °C wuchs mit steigender Konzentration von Selen. Bei der Konzentration von $x_{\text{Se}} = 0,5600$ übertraf dieser anfangs schwache Peak den zweiten. Der zweite, große Effekt bei ca. 601,1 °C deutete auf die peritektischen Reaktion und wurde ebenfalls stärker mit der Zunahme des Selengehalts. Die bei noch höheren Temperaturen beobachteten Schmelzpeaks wurde immer flacher, mit nachlassenden endothermen Effekten und sinkenden Temperaturen mit zunehmendem Selenanteil. Somit schrumpften die Abstände zwischen den peritektischen Peaks und den Schmelzpeaks, bis die Schmelzpeaks zu einer nachgelagerten Schulter des starken peritektischen Peaks wurden.

Bei der DTA-Kurve der Probe $x_{\text{Se}} = 0,5700$ konnten zwei überlagerten Peaks beim Aufheizen mit den Temperaturen 566,0 °C der vorderen und 593,8 °C der hinteren Tangente, jedoch drei Peaks beim Abkühlen erkannt werden. Die Abkühlungskurve der nicht getemperten Verbindung SnSb_2Se_4 hatte ein ähnliches Aussehen, es ergab sich aber nur ein einziger Peak beim Aufheizen bei 570,6 °C. Die getemperte SnSb_2Se_4 -Probe zeigte einen

Aufheizpeak bei 571,0 °C und zwei Abkühlpeaks. Die DTA-Ergebnisse von SnSb_2Se_4 beim Abkühlen deuteten zunächst auf die Liquiduskurve, dann auf einen peritektischen Zerfall und zum Ende noch auf die benachbarten Eutektikale. Die Probe $x_{\text{Se}} = 0,5750$ lag zwischen den ternären Phasen SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$. Die DTA-Kurve der getemperten Probe verlief ähnlich wie die von SnSb_2Se_4 , zeigte jedoch einen breiteren Aufheizpeak bei 571,3 °C. Die ternäre Verbindung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ ($x_{\text{Se}} = 0,5789$) zeigte in ihrem DTA-Verlauf einen Peak bei 566,2 °C mit einer vorgelagerten Schulter, deren Temperatur bei 561,3 °C lag. Die vorgelagerte Schulter konnte nicht durch Tempern beseitigt werden und wies auf die Eutektikale auf der selenreichen Seite hin.

Ab der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,5800$ konnten auf den DTA-Kurven zwei Effekte beim Aufheizen und einer beim Abkühlen erkannt werden. Der erste Aufheizpeak war anfangs schwächer als der zweite. Beide Aufheizpeaks trennten sich bei der Konzentration von $x_{\text{Se}} = 0,5880$ und wechselten ihre Intensitäten ab der Probe mit $x_{\text{Se}} = 0,5925$. Der Schmelzpeak tauchte wieder bei $x_{\text{Se}} = 0,5975$ auf und blieb als einziger Effekt der DTA-Messung von Sb_2Se_3 mit einer Schmelztemperatur von 618,5 °C erhalten.

Die DTA-Kurven der identifizierten Phasen und der bedeutsamen Proben sind in der Abb. 5-14 mit den dazugehörten Diffraktogrammen dargestellt.

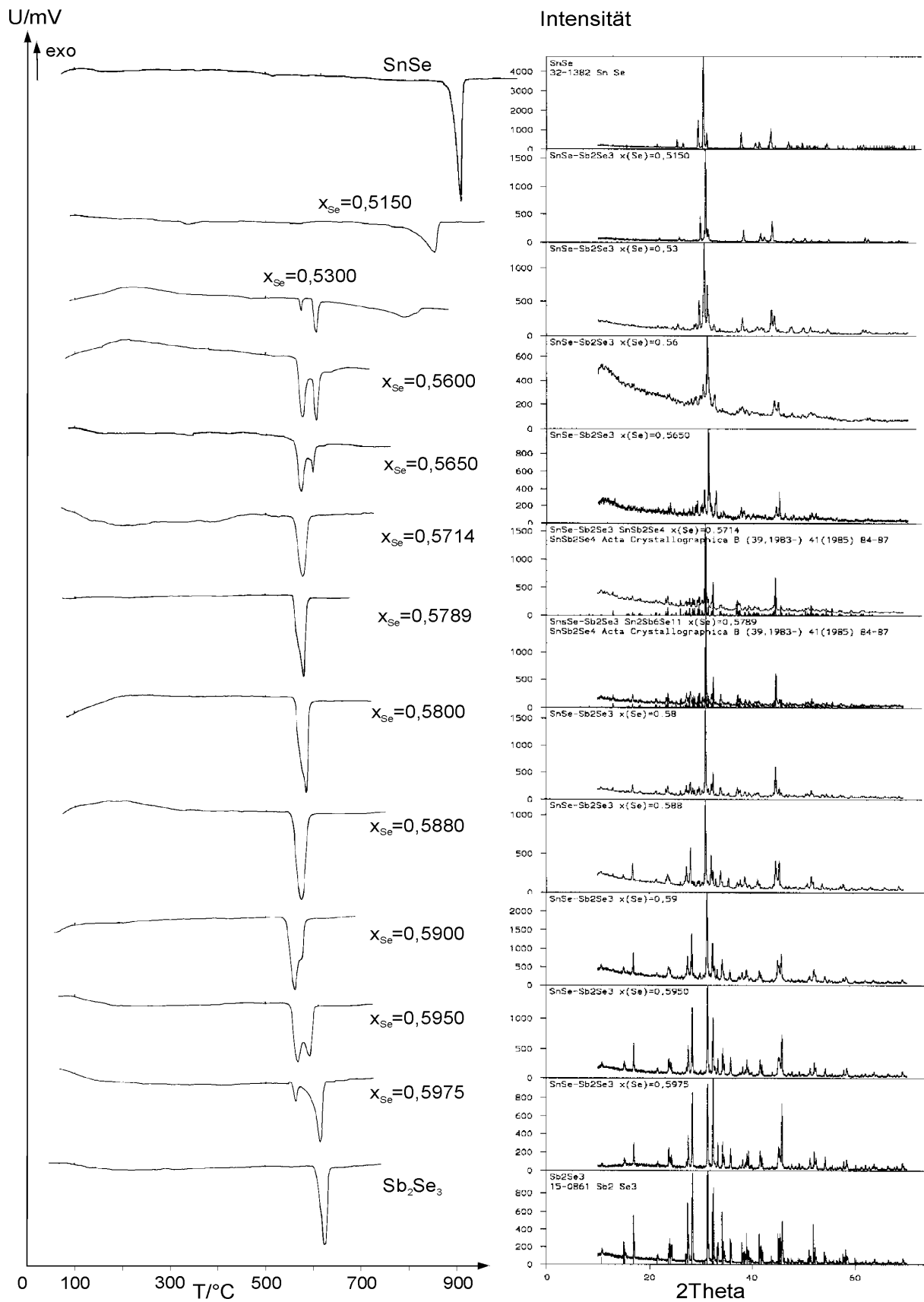


Abb. 5-14: DTA- und Röntgenmessungen der Proben des Schnittes SnSe-Sb₂Se₃.

5.3.2.3 Röntgenmessergebnisse

Die Messung der binären Randverbindung SnSe bestätigte mit minimalen Abweichungen die Röntgenreflexe der Literaturangaben in der JCPDS-Datenbank mit dem pks-File 32-1382. Die Röntgenreflexe der erneut präparierten Phase stimmten außer Peakintensitäten mit dem Reflexmuster der Datei „15-0861.pks“ genau überein.

Die Reflexmuster der Proben im Bereich von $x_{\text{Se}} = 0,5000$ bis $0,5300$ entsprachen dem von SnSn. Die Peaklage verschoben sich jedoch immer mehr zu größerem 2θ -Bereich. Gleichzeitig wuchsen Peaks auf, die zu der von SMITH et al. [83SMI] beschriebenen ternären Verbindung SnSb_2Se_4 oder $\text{Sn}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$ gehörten. Ab der Probe mit $x_{\text{Se}} = 0,5500$ verschwanden die Reflexe von SnSe im Grundrauschen. Es verblieben nur die SnSb_2Se_4 -Reflexe bis auf einen Peak bei $2\theta = 44,3^\circ$. Ab der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,5650$ wuchsen die $\text{Sn}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$ -Reflexe intensiver. Das Röntgenmuster entsprach der Verbindung auch mit vergleichbaren Intensitäten.

Die bei 500°C getemperte Probe, die eine Zusammensetzung von $x_{\text{Se}} = 0,5714$ hatte, wurde von [83SMI] als ternäre Verbindung SnSb_2Se_4 oder auch als $\text{Sn}_2\text{Sb}_4\text{Se}_8$ identifiziert. Die in der Publikation veröffentlichten Reflexlagen wurden mit dem Programm „Visual X^{POW} “ als Diffraktogramm rückgerechnet, um einen direkten Vergleich mit den gemessenen Reflexen zu ermöglichen. Die Proben bestätigten die Angaben von [83SMI] sowohl für die Peaklagen als auch für die Peakintensitäten. Mit wachsendem Antimonanteil entwickelten sich zwei signifikante Reflexe bei $2\theta = 16,9^\circ$ und $46,1^\circ$ in dem Diffraktogramm der Probe mit $x_{\text{Se}} = 0,5775$, die der $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ -Phase zugeordnet werden konnten.

Tab. 5-7: Identifizierung der binären und ternären Phasen.

Phase	Dateiname	Literaturstelle
SnSe	32-1382.pks	Avilov, A. et al., Kristallografiya, 24. 874 (1979)
SnSb_2Se_4	36-1206.pks	[85SMI]
Sb_2Se_3	15-0861.pks	[57TID]

Im Bereich zwischen $x_{\text{Se}} = 0,5800$ und Sb_2Se_3 stimmten die Reflexlage aller Proben mit jenen von Sb_2Se_3 überein. Die Intensitäten der Röntgenreflexe von $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ schrumpften bis auf den größten Reflex bei $2\theta = 31,1^\circ$ mit zunehmendem Selengehalt. Zwei intensive Reflexe $2\theta = 32,7^\circ$ und $44,9^\circ$ verblieben bis zu der Konzentration von $x_{\text{Se}} = 0,5880$ und wurden danach von den stärker werdenden Sb_2Se_3 -Reflexen übertroffen. Die Ergebnisse der

Röntgenmessungen wiesen einen heterogenen Bereich auf der antimonreichen Seite zwischen der $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ und Sb_2Se_3 .

Die Reflexmuster der identifizierten binären und ternären Phasen und ihrer benachbarten Proben wurden mit den veröffentlichten Röntgendateien in der Datenbank in der Abbildung 5-14 zusammengestellt.

5.3.2.4 Indizierung der Gitterkonstanten des Schnittes $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$

Die gemessenen Reflexe wurden zuerst für die binäre Phase SnSe mit Hilfe des Programms „*Visual X^{POW}*“ nach dem Verfahren „Werner“ indiziert. Das Ergebnis gab die bekannte orthorhombische Struktur und die veröffentlichte Raumgruppe P n n m wieder, jedoch aber unterschiedliche Zellparameter. Daher wurden diese Zellkonstanten als Startwert für weiteres Indizieren der benachbarten Proben eingesetzt.

Die Proben mit den Zusammensetzungen $x_{\text{Se}} = 0,5100$; $0,5150$; $0,5200$ und $0,5300$ wurden anhand der vergleichbaren SnSe-Peaks indiziert. Die Berechnung zeigte ebenfalls die gleiche orthorhombische Symmetrie und die gleiche Raumgruppe. Die Größe der Zellparameter a und b sanken tendenziell mit zunehmenden Selen-Konzentration, dagegen stieg die des Zellparameters c an. Die Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,5150$ kam aus der zweiten Probenreihe und bestätigte die vorhergehende Indizierung unter kleiner Abweichungen der Zellparameter. Die Zellkonstante der Probe $x_{\text{Se}} = 0,5200$ hatten im Vergleich zu den anderen Proben große Abweichungen und wurden deshalb als Ausreißer ignoriert.

Tab. 5-8: Gitterkonstanten der indizierten Proben.

x_{Se}	a /Å	b /Å	c /Å	Bemerkung
0,5000 (SnSe nach [79AvI])	11,42	4,19	4,46	
0,5000 (SnSe)	11,487	4,438	4,148	
0,5100	11,479	4,391	4,155	
0,5150*	11,432	4,358	4,147	Abweichung
0,5200	10,412	7,111	5,735	Ausreißer
0,5300	11,467	4,363	4,160	

*: Die Probe wurde zur Ergänzung nachpräpariert.

In der graphischen Darstellung der Zellparametern (Abb. 5-15) konnte bei a wegen der Abweichung der Probe $x_{\text{Se}} = 0,5150$ keine klare Tendenz erkannt werden. Die Zellparameter b und c ließen sich im Bereich zwischen den Konzentrationen von $x_{\text{Se}} = 0,5000$ und $x_{\text{Se}} =$

0,5530 graphisch darstellen. In der Richtung b nahmen die Zellparameter bis zu der Konzentration $x_{\text{Se}} = 0,5150$ ab, und dann blieb konstant.

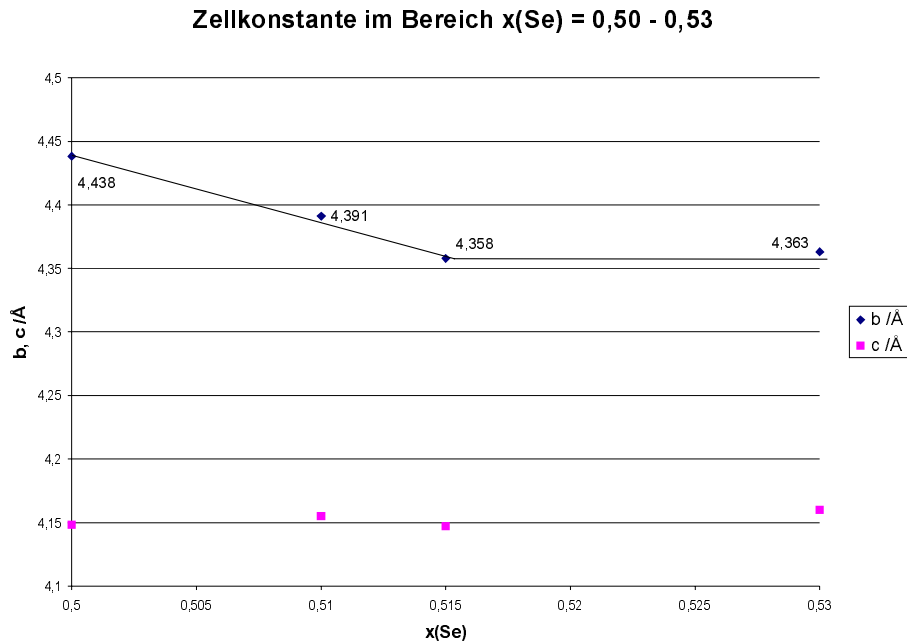


Abb. 5-15: Abhängigkeit der Zellkonstanten im Bereich $x_{\text{Se}} = 0,5000 - 0,5300$.

Die ternäre Zusammensetzung SbSn_2Se_4 oder $\text{Sb}_2\text{Sn}_4\text{Se}_8$ wurde mit den von [83SMI] angegebenen Reflexen verglichen. Die gute Übereinstimmung der Reflexlagen bewies die Existenz dieser Verbindung. Aufgrund der wenigen intensiven Reflexen konnten die präparierten Proben in der Nähe dieser Verbindung nicht anhand des „Werner“-Verfahren indiziert werden.

5.3.2.5 Interpretation des Phasendiagramms

Aufgrund der genauen DTA-Messung konnte die einzige ternäre Phase als $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ identifiziert werden. Da diese Zusammensetzung beim Abkühlen einen Peak anzeigte, wurde ein kongruentes Schmelzverhalten festgestellt. Somit existierte die von [83SMI] beschriebene Verbindung SnSb_2Se_4 in der Löslichkeitsbereich der $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ -Phase.

Obwohl die Messergebnisse belegte die Angabe von [68WOB], konnte dieser Schnitt nicht als quasibinär bewertet werden. Die Randphase SnSe erwies eine breite Homogenitätsbereich wie von [85ALI] beschrieben. Die polymorphe Umwandlung von SnSe bei 601 °C im ternären Gebiet konnte nicht durch Literaturhinweis gefunden werden, deshalb wurde als ternärer Effekt ausgewertet.

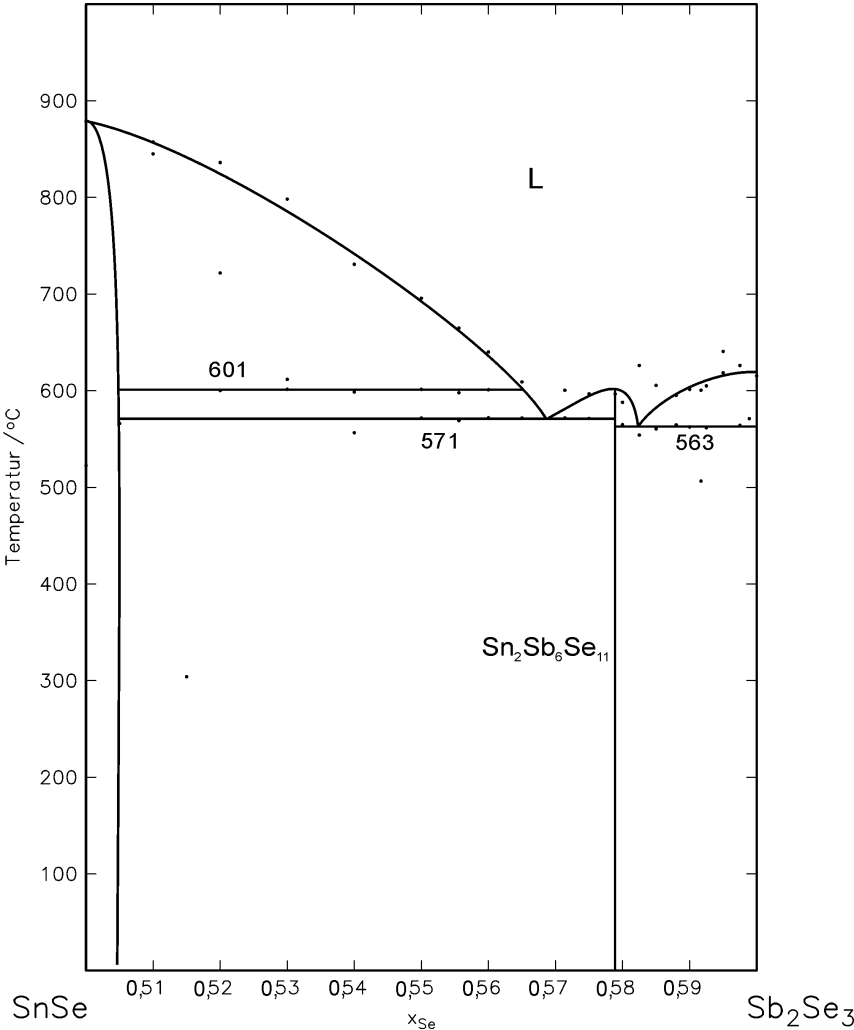


Abb. 5-16: Phasendiagramm des Schnittes SnSe-Sb₂Se₃.

5.3.3 Der quasibinäre Schnitt SnSe-Sb

5.3.3.1 Probenherstellung

Auf dem Schnitt SnSe-Sb wurden 5 g SnSe und für ternäre Zusammensetzungen jeweils 1,5 g in bestimmten Abständen präpariert. Die Ampulle der Probe mit $x_{\text{Se}} = 0,2000$ zersprang beim Abschrecken und oxidierte, so dass diese Zusammensetzung für die Untersuchungen nicht mehr brauchbar war. Diese Probe lag aber im Bereich der Mischungslücke [85ALI], so dass die Probe für die Aufklärung des Zustandsdiagramms nicht bedeutsam war. Die verbliebenen acht Proben und die Randverbindung SnSe wurden bei 350 °C zehn Wochen getempert und anschließend geröntgt und mit der DTA vermessen.

Tab. 5-9: Zusammensetzungen und Einwaagen des quasibinären Schnittes SnSe-Sb.

Proben-Nr.	Zusammensetzung			Einwaage /g			
	x_{Sn}	x_{Sb}	x_{Se}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{Se}	m_{ges}
1 (SnSe)	0,5000	0,0000	0,5000	3,0025	—	1,9975	5,0000
2	0,4500	0,1000	0,4500	0,7923	0,1806	0,5271	1,5000
3	0,4000	0,2000	0,4000	0,6887	0,3532	0,4581	1,5000
4	0,3500	0,3000	0,3500	0,5895	0,5183	0,3922	1,5000
5	0,3000	0,4000	0,3000	0,4946	0,6764	0,3290	1,5000
6	0,2500	0,5000	0,2500	0,4036	0,8279	0,2685	1,5000
7	0,2000	0,6000	0,2000	0,3163	0,9733	0,2104	1,5000
8	0,1500	0,7000	0,1500	0,2325	1,1129	0,1547	1,5001
9	0,1000	0,8000	0,1000	0,1520	1,2470	0,1011	1,5001
10	0,0500	0,9000	0,0500	0,0745	1,3759	0,0496	1,5000

5.3.3.2 DTA-Messergebnisse

Die DTA-Auswertungen von nicht getempertem SnSe unterschieden sich in beiden Effekte von den getemperten Proben für den Schnitt SnSe-Sb₂Sn₃. Die Umwandelungstemperaturen lagen etwas tiefer als die der getemperten Proben. Antimon wurde ebenfalls thermisch analysiert. Die DTA-Messung zeigte einen einzigen stark endothermen Schmelzeffekt mit einer Schmelztemperatur von 630,4 °C.

Die Probe $x_{\text{Se}} = 0,4500$ zeigte in der DTA-Kurve zwei große Peaks mit kleinen vorgelagerten Schultern. Die DTA-Messung der Probe $x_{\text{Se}} = 0,4000$ enthielt auch zwei Effekte. Der erste Effekt entsprach der monotektischen Reaktion [85ALI]. Der zweite Peak stieg nur langsam an und lag bei 827,8 °C. Die Proben bei $x_{\text{Se}} = 0,3500$ und $x_{\text{Se}} = 0,3000$ zeigten

ähnliche Messkurven. Die Temperaturen des zweiten Effekts lagen bei 834,1 °C und 844,1 °C. Aus jedem starken Aufheizeffekt der Proben im Bereich zwischen $x_{Se} = 0,4500$ und 0,3000 entstand beim Abkühlen einen Doppelpack. Bei weiterem Abkühlen wurde noch ein zusätzlicher Effekt bei ca. 450 °C festgestellt. Die Abkühlungskurven dieser Proben zeigten also insgesamt fünf signifikante Peaks an.

Die Probe $x_{Se} = 0,2500$ zeigte sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen zwei Effekte, wobei der intensive Effekt bei 615,4 °C beim Abkühlen von dem relativ flachen Peak bei 793,9 °C übertroffen. Ein ähnlicher DTA-Verlauf wurde von der Probe $x_{Se} = 0,1500$ gezeigt.

Die DTA-Kurve der Probe bei $x_{Se} = 0,1000$ besaß einen einzigen großen endothermen Effekt bei 613,0 °C, der auf die eutektischen Reaktion deutete. Bei der Abkühlungskurve dieser Probe konnte ein zweiter, sehr kleiner Effekt oberhalb der eutektischen Temperatur beobachtet werden, der sich nicht auswerten ließ. Die Probe bei $x_{Se} = 0,0500$ ergab einen starken endothermen eutektischen Effekt bei 611,5 °C und einen kleinen flachen Schmelzeffekt bei 730,4 °C.

Tab. 5-10: Endotherme Effekte der Proben im quasibinären System SnSe-Sb.

Proben-Nr.	x_{Se}	Thermische Effekte /°C (Tempern bei 500 °C)				
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
1 (SnSe)	0,5000	513,2				861,2
2	0,4500		603,3*	611,8	818,0	855,1 ^h
3	0,4000			613,0	827,8	846,5 ^h
4	0,3500		596,2*	614,4	790,0	834,1 ^h
5	0,3000			611,7	826,2	844,1 ^h
6	0,2500			615,4	780,8	827,5 ^h
8	0,1500			615,0	778,6 ^h	
9	0,1000			613,0		
10	0,0500			611,5	730,4 ^h	
Sb	0,0000				630,4	

*: Der Peak wurde von einem vorgelagerten Schulter ausgewertet.

^h: Auswertung ausgehend von der Spitze des Schmelzpeaks.

Die DTA-Messergebnisse des Schnittes SnSe-Sb zeigten durchgehend einen starken Effekt bei durchschnittliche Temperatur von 613,2 °C, dieses entsprach der von [85ALI] angegebenen Eutektikalen bei 600 °C. Die Peakhöhe dieser endothermen Effekte stieg mit der Abnahme des Selengehalts stark an. In der Nähe des Eutektikums bei der Zusammensetzung $x_{Se} = 0,1000$ wurde die größte Peakhöhe auf dem Schnitt erreicht. Das monotektische Gleich-

gewicht bei ca. 800 °C [85ALI] konnte durch die DTA-Messungen nicht eindeutig erkannt werden. Die Peaks im diesen Temperaturbereich zeigten jedoch zwei Effekte, die auf die monotektische Reaktion und die schwache flüssig-flüssig-Umwandlung hindeuteten.

5.3.3.3 Röntgenmessergebnisse

Im gesamten Konzentrationsintervall des Schnittes SnSe-Sb wurden nur SnSe- und Antimon-Reflexe gefunden. Alle Diffraktogramme der Proben auf diesem Schnitt konnten einwandfrei identifiziert werden.

Mit Zugebe des Antimonanteils sank die SnSe-Reflexe drastisch und verschoben sich minimal zum größeren 2θ -Bereich. Gleichzeitig entwickelten sich die Antimonpeaks schnell, die bei der Zusammensetzung von $x_{\text{Se}} = 0,3500$ die SnSe-Peaks überragten. Ab dieser Konzentration änderten sich die Lagen des Peaks im zugehörigen 2θ -Bereich nicht mehr. Die Intensität der SnSe-Reflexe wurde mit der steigenden Antimonkonzentration kleiner und sie verschwand bei der Probe $x_{\text{Se}} = 0,1500$ im Untergrund. Die Antimonreflexe stimmten in ihrer Lage mit den Literaturangaben des JCPDS-Files 35-0732 überein. Nur die Intensitäten der Antimonreflexe bei $2\theta = 40,2^\circ$ und $2\theta = 42,0^\circ$ tauschten, sowie der Peak bei $2\theta = 48,5^\circ$ zeigte stärkere Intensität als es die Literatur der JCPDS-Datenbank vorgab.

Die Röntgenmessungen bewiesen zweifellos den quasibinären Charakter des Schnittes SnSe-Sb. Eine Indizierung der Zellparameter war überflüssig und wurde deshalb nicht durchgeführt. Somit konnten die Daten der Veröffentlichung von [85ALI] bestätigt werden.

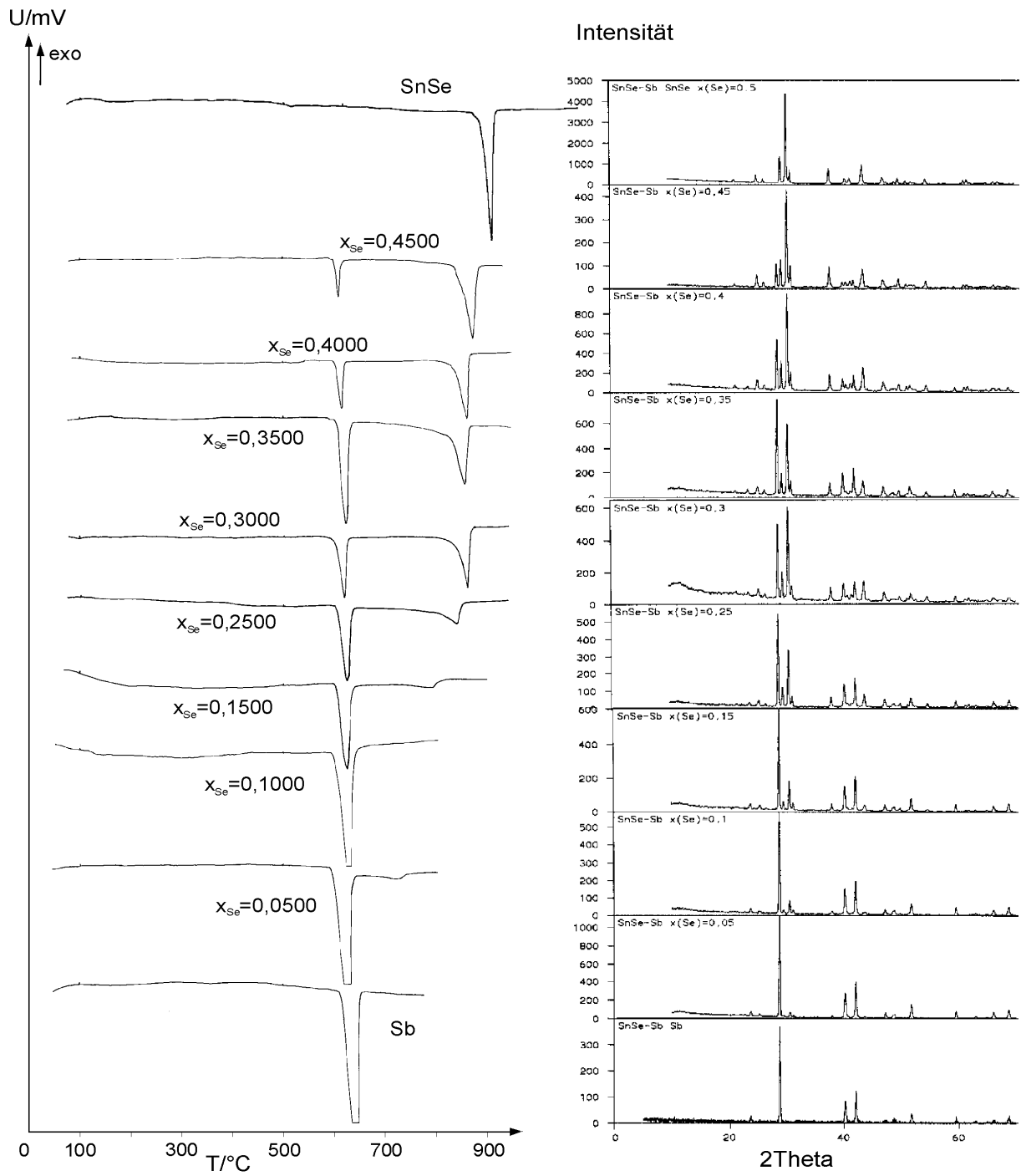


Abb. 5-17: DTA- und Röntgenmessungen der Proben des quasibinären Systems SnSe-Sb.

5.3.3.4 Interpretation des Phasendiagramms

Nach vorliegenden DTA- und Röntgenmessergebnissen blieb die Existenz der Mischungslücke mikroanalytisch zu prüfen, so wurden alle DTA-Proben dieses Schnittes nach der thermischen Untersuchung eingebettet. Aufgrund der Sprödigkeit der Probe ließen sie sich nicht schmelzen. Unter dem Mikroskop konnte jedoch helle Flecken erkannt werden, die auf die Mischungslücke schließen. Somit bestätigt die eigene Untersuchung das Phasendiagramm SnSe-Sb von [85 ALI].

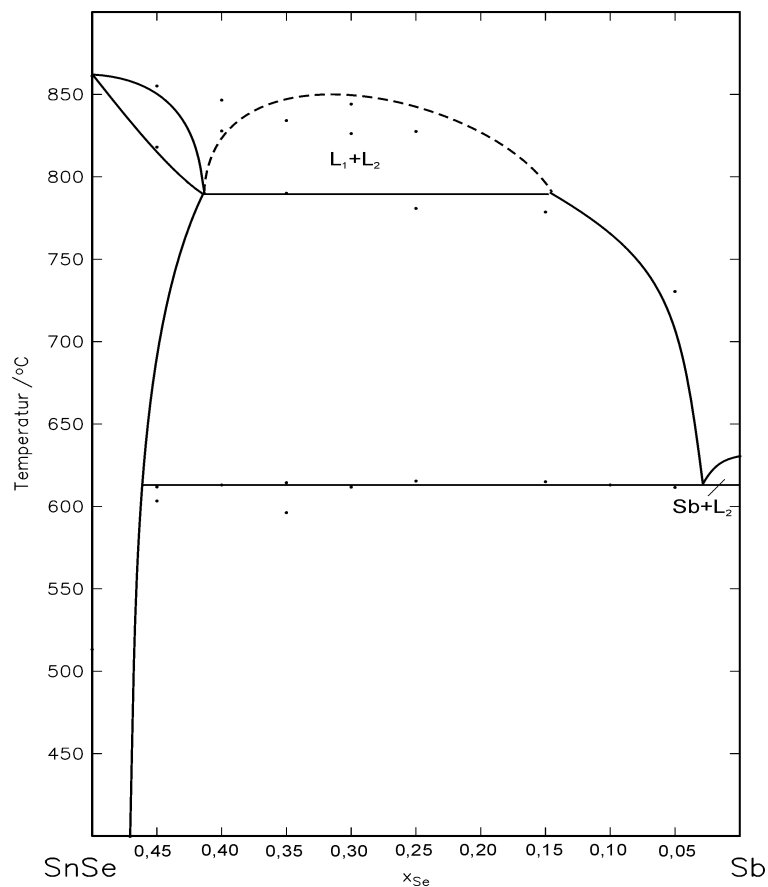


Abb. 5-18: Phasendiagramm des quasibinären Schnittes SnSe-Sb.

5.3.4 Der Schnitt $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$

5.3.4.1 Probenherstellung

Auf dem Schnitt $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ wurde sieben ternären Proben und den beiden Randverbindungen SnSe_2 und Sb_2Se_3 hergestellt. Die Probeampulle mit der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,6583$ platzte beim Abschrecken im Eisbad. Nach der Präparation wurden die Zusammensetzungen bei 350 °C zehn Wochen getempert. Die getemperten Proben wurden mittels DTA- und Röntgenmessung untersucht.

Beim Öffnen der Probeampullen mit den Zusammensetzungen von $x_{\text{Se}} = 0,6250$ und $x_{\text{Se}} = 0,6083$ wurde ein stechend riechendes Gas freigesetzt.

Tab. 5-11: Zusammensetzungen und Einwaagen des quasibinären Schnittes $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$.

Proben-Nr.	Zusammensetzung			Einwaage /g			
	x_{Sn}	x_{Sb}	x_{Se}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{Se}	m_{ges}
1 (SnSe_2)	0,3333	0,0000	0,6667	2,1454	—	2,8546	5,0000
2	0,2917	0,0500	0,6584	0,5602	0,0985	0,8412	1,4999
3	0,2500	0,1000	0,6500	0,4777	0,1960	0,8263	1,5000
4	0,2083	0,1500	0,6417	0,3960	0,2925	0,8115	1,5000
5	0,1667	0,2000	0,6333	0,3152	0,3880	0,7068	1,5000
6	0,1250	0,2500	0,6250	0,2352	0,4825	0,7823	1,5000
7	0,0833	0,3000	0,6167	0,1560	0,5761	0,7679	1,5000
8	0,0417	0,3500	0,6083	0,0776	0,6687	0,7537	1,5000
9 (Sb_2Se_3)	0,0000	0,4000	0,6000	—	2,5345	2,4655	5,0000

5.3.4.2 DTA-Messergebnisse

Die DTA-Messung der nicht getemperten Randverbindung SnSe_2 enthielt drei Effekte. Der schonende Effekt bei $219,1\text{ °C}$ entsprach der auf der selenreichen Seite von SnSe_2 liegenden Eutektikalen bei ca. 220 °C . Ein relativ kleiner Peak bei $633,8\text{ °C}$ vor dem Schmelzpeak deutete auf die eutektische Temperatur von 628 °C zwischen SnSe und SnSe_2 . Der Schmelzeffekt von SnSe_2 war stark endotherm und wurde im Gegensatz zu der Literaturangabe von 657 °C nach [86SHA] bei $648,7\text{ °C}$ ausgewertet. Da diese Phase kongruent schmilzt, gilt aber nicht getempert wurde, können in der Probe Ungleichgewichte vorliegen, was die Abweichungen erklärt. Um die Effekte zu klären, wurde SnSe_2 noch einmal präpariert. Die Kurve ergab sich einen einzigen Peak mit der Schmelztemperatur von $643,1\text{ °C}$.

Die Zusammensetzungen $x_{\text{Se}} = 0,6500$ und $0,6417$ ergaben beim Aufheizen zwei überlappende Effekte. Die Abkühlungskurven spiegelten die Aufheizpeaks wieder. Der erste großen Effekt zeigte eine eutektische Reaktion an. Der zweite Peak stieg im Ausklingen des ersten Peaks flach an und war ebenfalls stark endotherm. Mit abnehmendem Selengehalt schrumpfte seiner großen endothermen Effekt und die Abstände zum ersten Effekt wurde kleiner. In den DTA-Kurven der Proben $x_{\text{Se}} = 0,6333$ und $0,6250$ fielen die beiden Effekte fast zusammen. Die Trennung der Effekte war nur bei der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,6333$ in der Abkühlkurve zu sehen. In der Abkühlkurve der Probe $x_{\text{Se}} = 0,6250$ konnten ebenfalls noch zwei Effekte erkannt werden. Das deutete auf die eutektische Konzentration hin. Die Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,6167$ enthielt einen großen und breiten Peak in der Aufheizkurve, der auf zwei verschiedene Effekte wies. Die letzte ternäre Einwaage zeigte einen der Probe $x_{\text{Se}} = 0,6500$ ähnlichen Verlauf mit Temperaturen von $506,5$ und $600,5$ °C.

Tab. 5-12: Endotherme Effekte der Proben im Schnitt $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$.

Proben-Nr.	x_{Se}	Thermische Effekte /°C	
		P ₁	P ₂
1 (SnSe ₂)	0,6667		643,1
3	0,6500	508,8	617,1 ^h
4	0,6417	507,0	590,4 ^h
5	0,6333	506,0	552,7 ^h
6	0,6250	505,1	528,3 ^h
7	0,6167		523,1
8	0,6083	506,5	600,5 ^h
9 (Sb ₂ Se ₃)	0,6000		615,3

^h: Auswertung ausgehend von der Spitze des Schmelzpeaks.

Die DTA-Messergebnisse des Schnittes deuteten auf ein eutektisches Verhalten. Die Eutektikale mit der durchschnittlichen Temperatur von $506,7$ °C wurde von allen Proben durch einen starken endothermen Peak gekennzeichnet. Der Schmelzeffekt zeichnete sich durch die fallenden Schmelztemperaturen von den Randverbindungen zum Eutektikum ab.

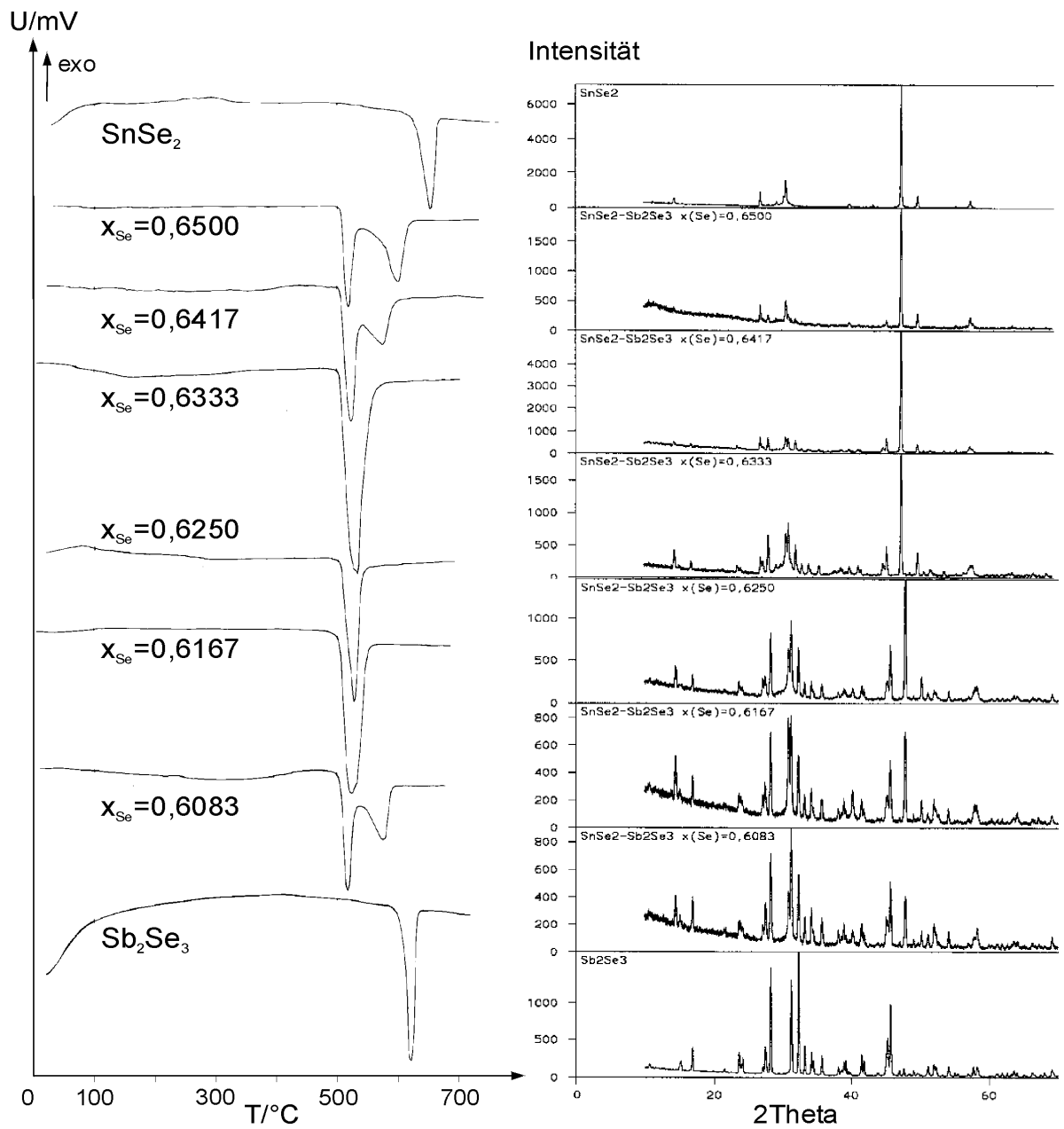


Abb. 5-19: DTA- und Röntgenmessungen der Proben des quasibinären Systems SnSe₂-Sb₂Se₃.

5.3.4.3 Röntgenmessergebnisse

Für die binäre Randverbindung SnSe_2 gab es mehrere Angaben in der JCPDS-Datenbank durch die verschiedene Stapelformen der Struktur über, die von PALOSZ et al. [85PAL] berichtet wurden. Das präparierte SnSe_2 paßte zu keiner der Röntgenmuster in der [96PDF]-Dateien. Es enthielt einige Röntgenreflexe der pks-Files 23-0602 und 40-1465. Das Röntgenmuster von Sb_2Se_3 wurde bei dem quasibinären Schnitt $\text{SnSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ untersucht und für den Schnitt $\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ übernommen.

Die Diffraktogramme auf dem Schnitt $\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ zeigten nur SnSe_2 und Sb_2Se_3 Reflexe. Bei der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,6500$ fanden sich drei kleine Röntgenreflexe bei $2\theta = 14,4^\circ$, $28,2^\circ$ und $45,7^\circ$, die zu den intensivsten Reflexen von Sb_2Se_3 gehörten. Mit zunehmenden Sb_2Se_3 -Anteil bildeten sich die Sb_2Se_3 -Reflexe immer deutlicher auf den Diffraktogrammen aus. Mit der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,6417$ dominierten die Sb_2Se_3 -Reflexe das Röntgenmuster. Die SnSe_2 -Reflexe wurden immer kleiner. Auf dem Röntgendiffraktogramm der SnSe_2 -Phase benachbarten Probe $x_{\text{Se}} = 0,6083$ verblieb nur ein SnSe_2 -Reflex bei $2\theta = 48^\circ$.

5.3.4.4 Interpretation des Phasendiagramms

Sowohl die DTA-Messergebnisse als auch die Röntgendiffraktogramme haben eindeutig quasibinäre Eigenschaft des Schnittes $\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ bewiesen. Ein eutektisches Gleichgewicht befand sich in der Nähe der Zusammensetzung $x_{\text{Se}} = 0,6250$ mit einer Temperatur von ca. 507°C . Aus dem Zusammenhang der Messdaten wurde für dieses System ein quasibinäres Phasendiagramm aufgestellt.

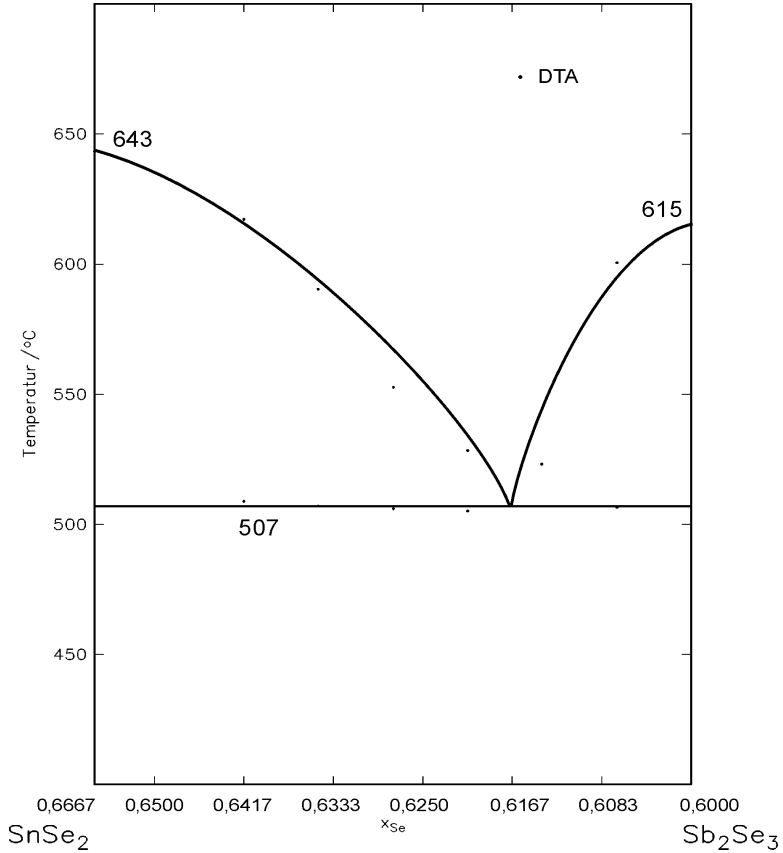


Abb. 5-20: Phasendiagramm des quasibinären Systems SnSe₂-Sb₂Se₃.

5.3.5 Der Schnitt $x_{Se} = 0,35$

5.3.5.1 Probenherstellung

Nach Angaben mehrerer Autoren [86SHA] und [89GHO] existieren in den binären Randsystemen Sn-Se und Sb-Se Mischungslücken auf der metallischen Seite. Auf dem quasibinären Schnitt SnSe-Sb wurde ebenso eine Mischungslücken nachgewiesen. Um den Bereich der Mischungslücken im ternären Gebiet zu untersuchen, wurde ein Schnitt durch die metallische Seite des Gibbsschen Dreiecks gelegt. Der Schnitt mit konstanter Selenkonzentration von $x_{Se} = 0,35$ wurde so ausgewählt, dass er im Bereich der beiden Mischungslücken der binären Systeme lag.

Auf dem Schnitt wurden acht Proben im gesamten Konzentrationsbereich eingewogen und aufgeschmolzen. Die Probe mit der Zusammensetzung $x_{Sb} = 0,2000$ wurde beim Abschrecken aufgrund der geplatzten Ampulle an der Luft oxidiert. Die verbliebenen Proben wurden anschließend bei 350 °C zwei Monate getempert und analysiert.

Tab. 5-13: Zusammensetzungen und Einwaagen des Schnittes $x_{Se} = 0,35$.

Proben-Nr.	Zusammensetzung			Einwaage /g			
	x_{Sn}	x_{Sb}	x_{Se}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{Se}	m_{ges}
1	0,6500	0,0000	0,35	1,1044	0,0000	0,3956	1,5000
2	0,5500	0,1000	0,35	0,9318	0,1738	0,3945	1,5001
3	0,4500	0,2000	0,35	0,7601	0,3465	0,3933	1,4999
4	0,3500	0,3000	0,35	0,5895	0,5183	0,3922	1,5000
5	0,2500	0,4000	0,35	0,4199	0,6891	0,3910	1,5000
6	0,1500	0,5000	0,35	0,2512	0,8589	0,3910	1,5001
7	0,0500	0,6000	0,35	0,0835	1,0277	0,3899	1,5001
8	0,0000	0,6500	0,35	—	1,1118	0,3882	1,5000

5.3.5.2 DTA-Messergebnisse

Die DTA-Kurve der binären Probe enthielt in beim Aufheizen zwei Effekte. Der Effekt bei 233,2 °C entsprach der eutektischen Reaktion bei ca. 231 °C im binären Phasendiagramm Sn-Se. Der zweite Peak bei 829,5 °C hatte eine vorgelagerte Schulter bei 817,7 °C, die dem monotektischen Gleichgewicht im System SnSe-Sb bei 822 °C entsprach. Die benachbarte Probe mit $x_{Sb} = 0,1000$ zeigte einen ähnlichen DTA-Verlauf, weil sie im Bereich von Sn-SnSe-Sb lag. Der eutektische Effekt aus dem binären Rand erhöhte sich auf 246,1 °C, der monotektische Effekt auf 824,1 °C.

Der Schnitt bei $x_{Se} = 0,35$ kreuzte den quasibinären Schnitt SnSe-Sb bei der Zusammensetzung $x_{Sb} = 0,3000$. Diese ternäre Probe und die Probe bei $x_{Sb} = 0,4000$ wiesen einen völlig anderen DTA-Verlauf mit jeweils zwei Effekten auf. Die Tatsache, dass sich die Proben in dem Teildreieck SnSe-Sn₂Sb₆Se₁₁-Sb befanden, zeigt, dass Sn-SnSe-Sb zu einem anderen Dreiphasengebiet wechselte, in dem der Mischkristall der ternären Verbindung Sn₂Sb₆Se₁₁ existiert. Der Effekt der Probe bei $x_{Sb} = 0,4000$ trat bei niedriger Temperatur auf und spaltete mit vor- und nachgelagerten Schultern auf, die zu drei signifikanten Peaks bei den Zusammensetzungen $x_{Sb} = 0,5000$ und $x_{Sb} = 0,6000$ wurden.

Die DTA-Kurve der Zusammensetzung $x_{Sb} = 0,6500$ änderte sich noch einmal, da die Zusammensetzung über dem Schnittpunkt der Linie Sn₂Sb₆Se₁₁-Sb lag. Das Dreiphasengebiet wechselte von SnSe + Sn₂Sb₆Se₁₁ + Sb zu Sn₂Sb₆Se₁₁ + Sb + Sb₂Se₃. Damit ergaben sich in der DTA-Messung zwei große Effekte bei 533,4 und 576,5 °C. Diese starken Effekte entsprachen der eutektischen Reaktion bei 541 °C und dem monotektischen Gleichgewicht bei 580 °C [89GHO]. Der schwache Effekt der Mischungslücke konnte beim Aufheizen nicht ausgewertet werden, in der Abkühlung wurde jedoch ein flacher Peak deutlich.

Tab. 5-14: Endotherme Effekte der Proben im Schnitt $x_{Se} = 0,35$.

Proben-Nr.	x_{Se}	x_{Sb}	Thermische Effekte /°C (Tempern bei 500 °C)				
			P ₁	P ₂	P ₃		P ₄
1	0,35	0,0000	233,2			817,7	829,5
2	0,35	0,1000	246,1			824,1	836,9
4	0,35	0,3000			612,5		836,6 ^h
5	0,35	0,4000			582,9		799,2 ^h
6	0,35	0,5000		527,2	580,3	621,0	717,5 ^h
7	0,35	0,6000		526,9	579,9	588,6	644,5 ^h
8	0,35	0,6500		533,4	576,5		

^h: Auswertung an der Spitze des Schmelzpeaks.

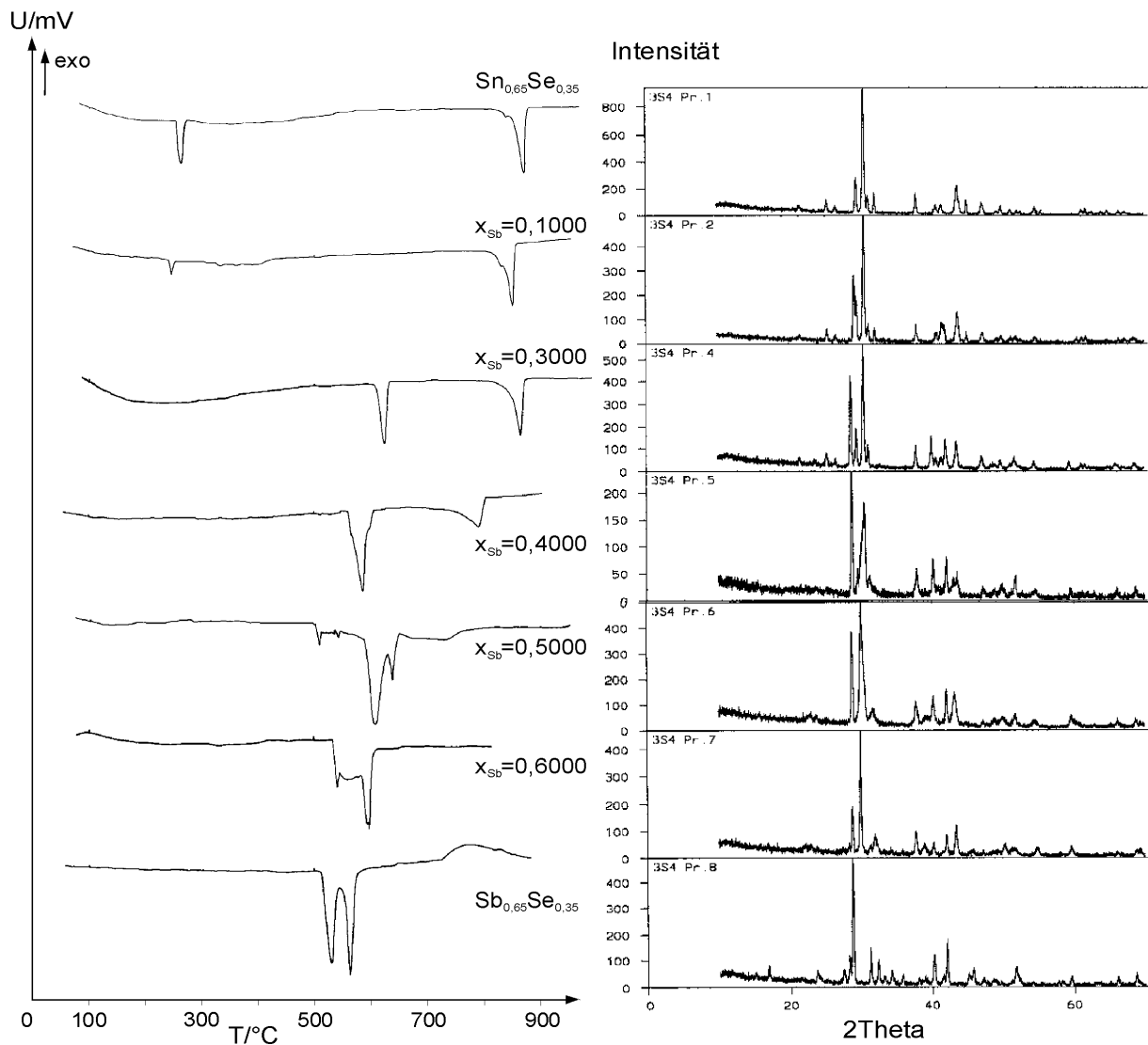


Abb. 5-21: DTA- und Röntgenmessungen der Proben des Schnittes $x_{Se} = 0,35$.

5.3.5.3 Röntgenmessergebnisse

Die Diffraktogramme zeigen folgende Tendenz: Die Röntgenreflexe der zu dem binären Randsystem gehörenden Probe 1 ($\text{Sn}_{0,65}\text{Se}_{0,35}$) zeigten eindeutig die intensiven SnSe-Reflexe mit zwei schwächeren Reflexen von Zinn. Die Zinn-Reflexe wurden im Röntgenmuster der Probe 2 ($x_{\text{Sb}} = 0,1000$) schwächer und verschwanden in Probe 4 ($x_{\text{Sb}} = 0,3000$), während die SnSe-Reflexe dominierten. Ein intensiver Reflex bei $2\theta = 28,8^\circ$ entwickelte sich langsam aus der Probe $x_{\text{Sb}} = 0,1000$ und wuchs mit zunehmendem Antimonanteil an. Da die Proben 1 bis

3 in dem Mischkristallbereich Sn + SnSe + Sb lagen, konnten ihre Diffraktogrammen mit den bekannten pks-Files verglichen werden.

Mit Zunahme des Antimonanteils wurde der intensivste SnSe-Reflex von einem anliegenden Reflex übertroffen und verschwand bei der binären Probe $\text{Sb}_{0,65}\text{Se}_{0,35}$ ganz aus. Ein intensiver Reflex entwickelte sich ab der Probe mit $x_{\text{Sb}} = 0,3000$ und erreichte bei der Probe mit $x_{\text{Sb}} = 0,6000$ maximale Intensität. Nach Erfassen der binären Konzentration verschwanden die Reflexe komplett. Entgegen der Erwartung ließ sich dieser Reflex nicht der ternären Phase $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ zuordnen.

Die Tatsache der fortgesetzten Verschiebung der Reflexlagen beider Komponenten deutete auf einen heterogenen Mischkristallbereich im gesamten Schnitt hin.

5.3.5.4 Interpretation des Phasendiagramms

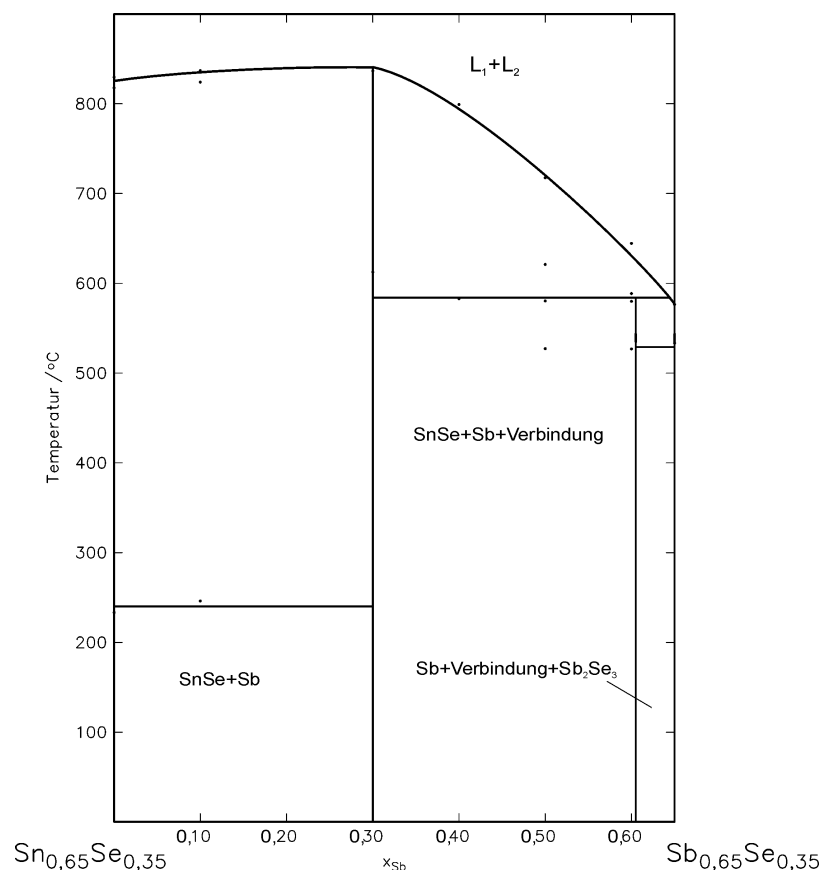


Abb. 5-22: Phasendiagramm des Schnittes $x_{\text{Se}} = 0,35$.

5.3.6 Der Schnitt $x_{\text{Se}} = 0,80$

5.3.6.1 Probenherstellung

Obwohl die quasibinäre Eigenschaft des Schnittes $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ belegt wurde, blieb die Lage des ternären Eutektikums zu klären. Dazu wurden thermische und Röntgenmessungen an einem Schnitt auf der selenreichen Seite des Teildreieckes $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ mit einer konstanten Selenkonzentration von $x_{\text{Se}} = 0,80$ durchgeführt.

Tab. 5-15: Zusammensetzungen und Einwaagen des Schnittes $x_{\text{Se}} = 0,80$.

Proben-Nr.	Zusammensetzung			Einwaage /g			
	x_{Sn}	x_{Sb}	x_{Se}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{Se}	m_{ges}
1	0,2000	0,0000	0,80	0,2731	—	0,7569	1,0000
2	0,1750	0,0250	0,80	0,2388	0,0350	0,7262	1,0000
3	0,1500	0,0500	0,80	0,2045	0,0699	0,7256	1,0000
4	0,1250	0,0750	0,80	0,1703	0,1048	0,7249	1,0000
5	0,1000	0,1000	0,80	0,1361	0,1396	0,7243	1,0000
6	0,0750	0,1250	0,80	0,1020	0,1744	0,7243	1,0007
7	0,0500	0,1500	0,80	0,0679	0,2090	0,7237	1,0006
8	0,0250	0,1750	0,80	0,0339	0,2437	0,7230	1,0006
9	0,0000	0,2000	0,80	—	0,2782	0,7224	1,0006

5.3.6.2 DTA-Messergebnisse

Die DTA-Kurve der Probe 1 ($\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$) zeigte den erwarteten eutektischen und den Schmelzeffekt. Die eutektische Temperatur bei $218,7\text{ °C}$ lag niedriger als der Literaturwert von 220 °C [86SHA]. Der Schmelzpeak wurde aufgrund der asymmetrischen Gestalt bei der hinteren Spitze mit $645,5\text{ °C}$ ausgewertet. Bei niedrigerer Temperatur tauchte ein kleiner Effekt bei $186,1\text{ °C}$ auf, der sich keinem bekannten Effekt zuordnen ließ. Beim Abkühlen verschwand er.

Die Proben $x_{\text{Sb}} = 0,0250$ und $x_{\text{Sb}} = 0,0500$ verliefen bei der DTA-Messung ähnlich. Die eutektischen Effekte konnten eindeutig identifiziert werden. Die Schmelzeffekte nahmen mit steigender Antimonkonzentration ab. Die Abkühlungskurve enthielt wie die binäre Probe zwei Peaks.

Die Proben in der Mitte des Schnittes zeigten einen komplizierten DTA-Verlauf. Aus einem kleinen endothermen Effekt bei $188,2\text{ °C}$ entwickelte sich ein exothermer Effekt bei $231,9\text{ °C}$, der der Rekristallisation des eingesetzten amorphen Selen anzeigt. Diesem

ungewöhnlichen Effekt folgten zwei flache Peaks. Der asymmetrische Peak bei etwa 387,5 °C wurde von den Proben im Bereich $x_{Sb} = 0,0750$ bis $x_{Sb} = 0,1250$ gezeigt und verschwand ab der Zusammensetzung von $x_{Sb} = 0,1500$. Der asymmetrische Schmelzpeak fiel bis zur Probe $x_{Sb} = 0,1500$ ab und verlief sprunghaft zur einen Temperatur von 491,0 °C.

Auf der antimonreichen Seite des Schnittes zeigte die DTA-Kurve der Probe $x_{Sb} = 0,1750$ zwei endotherme Effekte, die jeweils eine vorgelagerte Schulter besaßen. Dagegen zeigte die binäre Probe $x_{Sb} = 0,2000$ zwei saubere Peaks bei 214,4 und 492,1 °C. Diese Effekte entsprachen dem eutektischen Gleichgewicht bei 220 °C und der Schmelzreaktion im System Sb-Se [89GHO].

Tab. 5-16: Endotherme Effekte der Proben im Schnitt $x_{Se} = 0,80$.

Proben-Nr.	x_{Se}	x_{Sb}	Thermische Effekte /°C (Tempern bei 500 °C)				
			P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
1	0,80	0,0000	186,1	218,7			645,5 ^h
2	0,80	0,0250	176,3	217,0		337,4	596,7 ^h
3	0,80	0,0500	199,3	214,1		384,0	487,7 ^h
4	0,80	0,0750		218,9	247,9 ^{ex}	373,5	559,0 ^h
5	0,80	0,1000	179,6		223,3 ^{ex}	398,7	547,4 ^h
6	0,80	0,1250	176,7	205,8 ^{ex}	219,9 ^{ex}	384,5	509,4 ^h
7	0,80	0,1500	183,3	217,0		236,3 ^{ex}	491,0 ^h
8	0,80	0,1750	185,4	216,0		365,5	475,5 ^h
9	0,80	0,2000		214,4			492,1 ^h

^h: Auswertung ausgehend von der Spitze des Schmelzpeaks.

^{ex}: Exothermer Effekt.

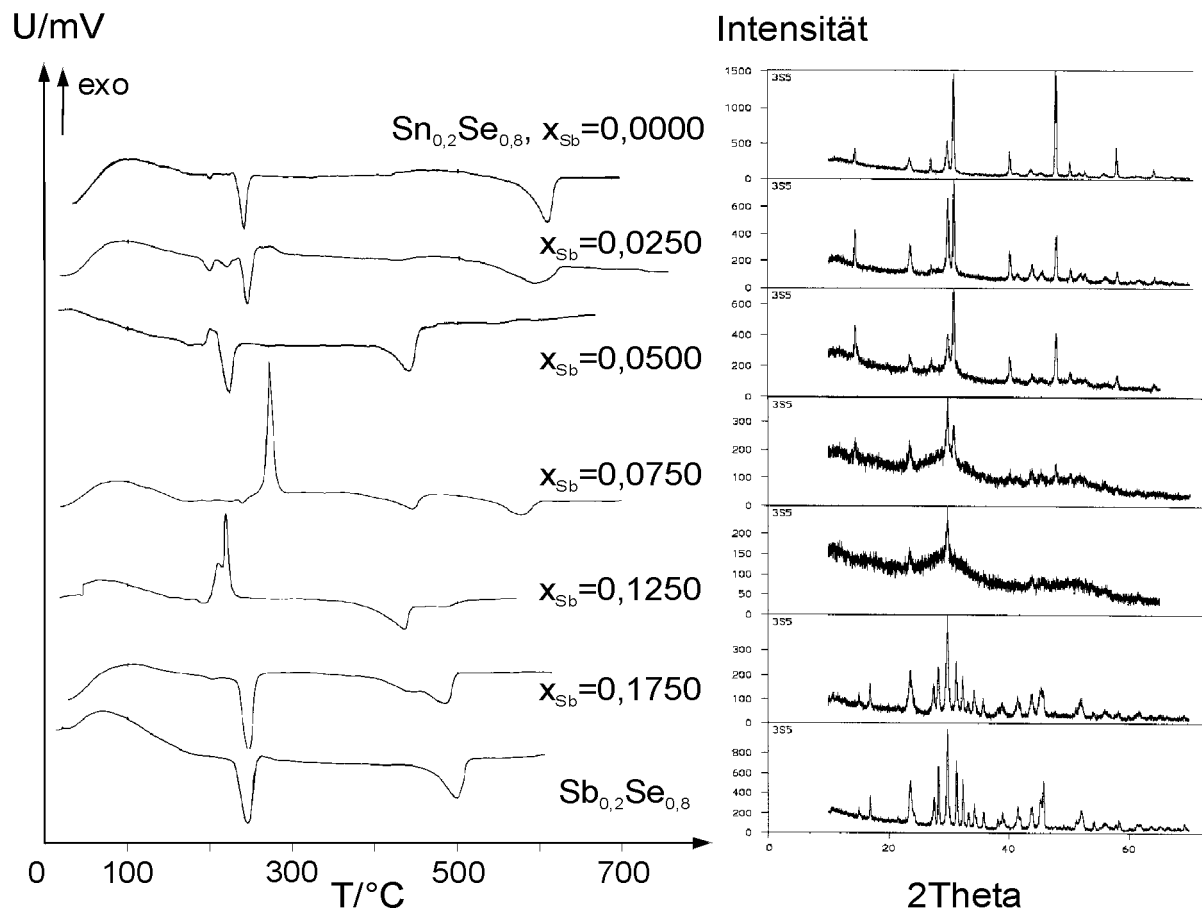


Abb. 5-23: DTA- und Röntgenmessungen der Proben des Schnittes $x_{Se} = 0,80$.

5.3.6.3 Röntgenmessergebnisse

Die Röntgenmuster der Proben zeigten eindeutig keine fremden Reflexe außer den Reflex der beiden binären Systemen und denen des kristallinen Selen. Bei den antimonarmen Proben konnten die Selenpeaks bei $2\theta = 23,6^\circ$ und $29,8^\circ$ nicht erkannt werden, da sich auf denselben Lagen SnSe₂-Reflexen befanden. Die beide Selenreflexe fanden sich trotz der schwachen Intensität bis zum antimonreichen binären Rand des Schnittes. Auf dem Diffraktogramm der Zusammensetzung $x_{Sb} = 0,1250$ verschwanden die Reflexe der binären Probe Sn_{0,2}Se_{0,8}. Nur die Selenpeaks waren eindeutig zu sehen. Ab der Probe $x_{Sb} = 0,1750$ entwickelten sich die Sb₂Se₃-Reflexe. Die binäre Probe Sb_{0,2}Se_{0,8} zeigte röntgenographisch eine Mischung von Selen und Sb₂Se₃.

5.3.6.4 Interpretation des Phasendiagramms

Der untersuchte Schnitt erwies als typisch für ein ternäres Gebiet [66PRI]. Das binäre Eutektikum liegt wie in dem Phasendiagramm $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ auf der antimonreichenseite. Die ternären degrenierten Eutektika befinden sich Nahe dem binären Rand des Schnittes. Die DTA-Effekte ließen sich aufgrund der asymmetrischen und flächen Peakformen mit relativ großen Abweichungen auswerten. Die Ergebnisse konnte in folgendem Zustandsdiagramm dargestellt werden. Die Rekristallisation des amorphen Selen wurde ebenfalls in das Diagramm aufgenommen.

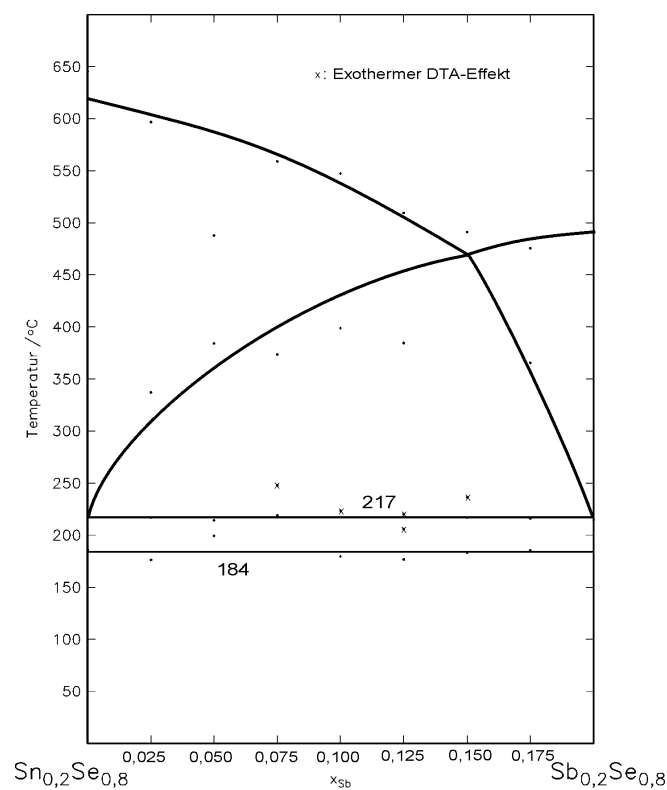


Abb. 5-24: Phasendiagramm des Schnittes $x_{\text{Se}} = 0,80$.

5.4 Reaktionswege der Verbindungen

5.4.1 Mechanochemische Synthese

Die binären und ternären Verbindungen des System können wie bisher durch thermisches Behandeln der Ausgangsstoffe in einer Ampulle hergestellt werden. Sie können aber auch aus den Edukten mit Hilfe einer Planetenkugelmühle unter Variation unterschiedlichen Parameter mechanochemisch synthetisiert werden.

Zur Ermittlung der Reaktionswege wurden die binäre Phasen SnSe , SnSe_2 und Sb_2Se_3 sowie die ternäre Zusammensetzungen SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ aus den Elementen in Planeten-Kugelmühle (Typ „Pulverisette 7“ der Fa. Fritsch) synthetisiert. Die Elemente Antimon und Selen wurden vor Beginn des Mahlprozesses fein gemörsert und mit dem pulverförmigen Zinn bekannter Korngröße durch Rühren vermischt. Die dabei ablaufenden Reaktionen wurden in situ differenz-thermoanalytisch und ex situ röntgenographisch verfolgt.

Um den Einfluß der Kristallinität des Selenpulvers auf den Mahlprozeß zu überprüfen, wurden für die binären Zusammensetzung Sb_2Se_3 kristallines und amorphes Selen eingesetzt. Um die Beeinflussung durch die Korngröße festzustellen, wurde das Zinnpulver verschiedener Korngrößen für die Herstellung von SnSe_2 eingesetzt.

Bezüglich der Reproduzierbarkeit der verschiedenen Versuchsreihen galt es zu überprüfen, in wiefern die Unterschiede in entsprechenden DTA-Kurven oder Diffraktogrammen tatsächlich auf die veränderten Versuchsparameter zurückzuführen sind. Dazu wurden die Proben nach bestimmten Mahldauern aus den Reaktionsgemischen entnommen und nach Variation der Probeform (gepreßte Tabletten oder Pulver in kompakter oder loser Schüttung) geröntgt und mittels DTA analysiert.

Die DTA-Apparatur wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 600 °C/h gefahren. Die Endtemperatur wurde nach Bedarf entweder nach der Reaktion oder bis ca. 50 °C über den Schmelztemperaturen der Probe festgelegt. Die mittlere Standardabweichung der Onset-Temperatur betrug bei vergleichbaren DTA-Messungen $\pm 3\text{ °C}$. Für die thermische und röntgenographische Analyse wurde in der Regel eine Probe mit der Masse von $400 - 500\text{ mg}$ dem Reaktionsgemisch entnommen.

5.4.2 Binäre Verbindungen

5.4.2.1 Mechanochemische Synthese

Die mechanische Behandlung der pulverisierten Elemente Antimon und kristallines Selen wurde als erstes in der Planetenkugelmühle unter Argon-Atmosphäre zur Synthese der binären Verbindung Sb_2Se_3 durchgeführt. Das kristalline Selen wurde durch eintägiges Tempern der amorphen Modifikation bei 100 °C hergestellt. Amorphes Selen wurde darüber hinaus eingesetzt.

Für die Synthese von SnSe und SnSe_2 wurde Zinnpulver mit einer Korngröße im Bereich zwischen 112 und 180 μm eingesetzt. Die Herstellung von SnSe_2 wurde unter der gleichen Bedingungen unter Einsatz des feineren Zinnpulvers ($\Phi < 32 \mu\text{m}$) wiederholt.

Die Rotationsgeschwindigkeit der Mühle wurde für alle Synthesen einheitlich mit 400 Umdrehung pro Minute gewählt. Vom Reaktionsgemisch wurde jeweils eine Probe nach Mahldauern von 1, 2, 5, 10, und dann in 10 minütigen Abständen bis zu einer Stunde entnommen. Wenn die Röntgendiffraktogramme für die Zusammensetzung Sb_2Se_3 eine nicht ausreichende Reaktion zeigten, wurde der Mahlprozeß fortgeführt. Die Probeentnahme fand dann in 20 minütigen Abständen statt, bis eine gesamte Mahldauer maximal von drei Stunden erreicht wurde.

Tab. 5-17: Einwaagen der Zusammensetzungen SnSe , SnSe_2 und Sb_2Se_3 .

Verbindung	Zusammensetzung			Einwaage /g		
	x_{Sn}	x_{Sb}	x_{Se}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{Se}
SnSe	0,5000		0,5000	3,0025		1,9975
SnSe₂	0,3333		0,6667	2,5745		3,4255
SnSe₂⁵	0,3333		0,6667	2,1454		2,8546
Sb₂Se₃⁶		0,4000	0,6000		2,0276	1,9724
Sb₂Se₃		0,4000	0,6000		3,0413	2,9587

⁵ Zinnpulver mit einer Korngröße kleiner als 32 μm wurde eingesetzt.

⁶ Kristallines Selen wurde eingesetzt.

5.4.2.2 Bewertung der DTA-Messungen der binären Phasen

Die DTA-Messungen der entnommenen Proben der Zusammensetzung Sb_2Se_3 zeigten die Auswirkung der mechanischen Behandlung auf das Reaktionsverhalten. Die Diffraktogramme verdeutlichten, dass die Reaktion zwischen Antimon und Selen eine intensivere mechanische Behandlung benötigte, die erst nach 60 min zu einer vollständigen Umsetzung führte. Bei Verwendung des amorphen Selen trat hingegen schon nach 40 Minuten einen Umsatz ein. Während des Mahlvorgangs begann das kristalline Selen nach 20 minütiger Mahldauer amorph zu werden. Deshalb wurde für weitere Mahlversuche grundsätzlich das amorphe Selen eingesetzt.

Die Reaktion zwischen Zinnpulver und amorphem Selen trat während der mechanischen Behandlung viel früher als die zwischen Antimon und Selen auf. Für das Reaktionsgemisch zu SnSe und SnSe_2 fand eine vollständige Umwandlung nach einer Mahldauer von 20 Minuten zu SnSe_2 statt. Unter der Verwendung von Zinnpulver mit einer geringeren Korngröße verkürzte sich wie erwartet die Reaktionszeit für SnSe_2 um 10 Minuten.

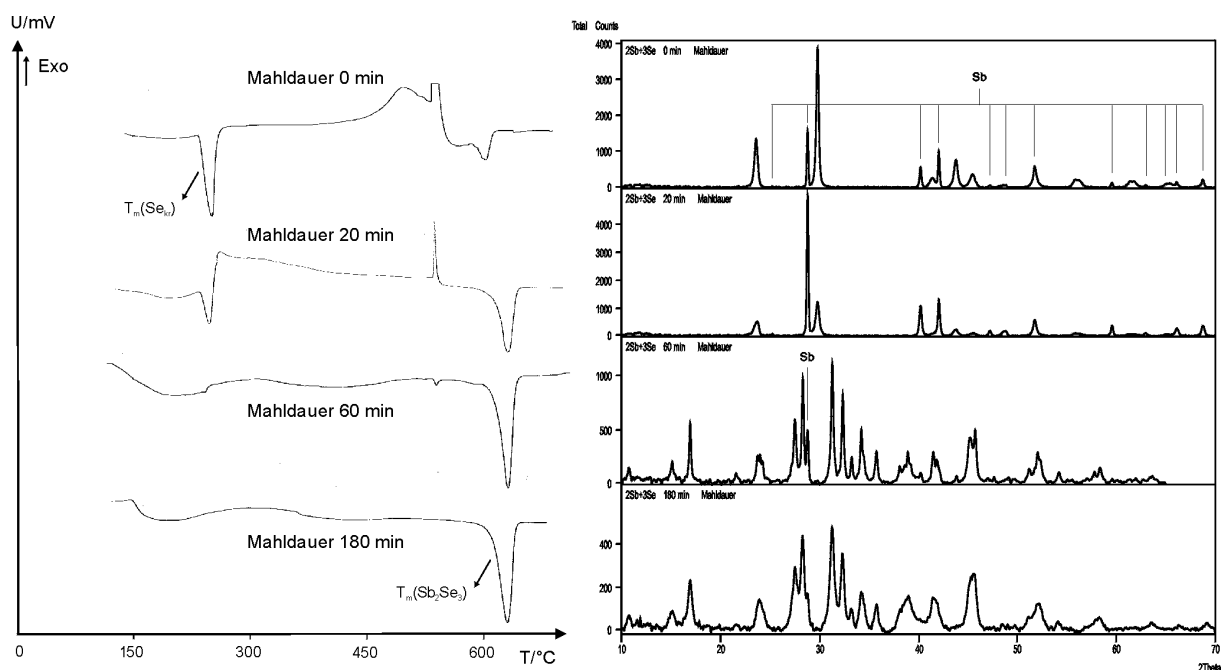


Abb. 5-26: DTA- und Röntgenmessungen der mechanochemisch behandelten Reaktionsgemische zur Synthese von Sb_2Se_3 mit amorphem Selen.

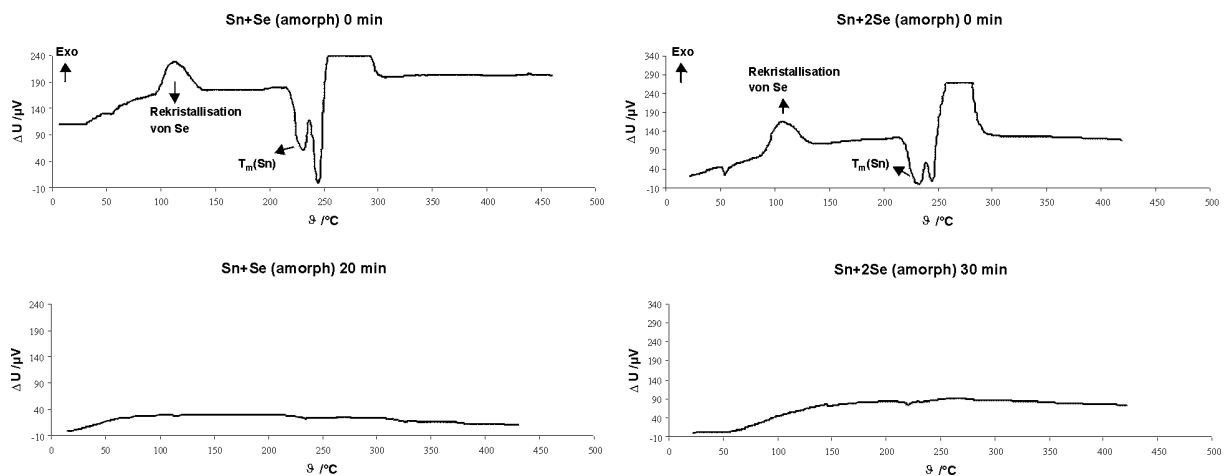


Abb. 5-27: DTA-Kurven mechanochemisch behandelter Reaktionsgemische zur Synthese der Verbindungen SnSe (linke Spalte) und SnSe₂ (rechte Spalte).

5.4.2.3 Bewertung der Röntgendiffraktogramme der binären Phasen

Die Diffraktogramme der Sb₂Se₃-Gemische wurden bis zur Mahldauer von 2 Stunden in einem dreidimensionalen Diagramm (Abb. 5-28) dargestellt. Die Röntgenreflexe lassen sich gut zu Sb₂Se₃ zuordnen. Die Reflexe des kristallinen Selen waren nach eine Minute Mahlen verschwunden. Das zeigte an, dass Selen amorph wurde. Nach 60 minütigem Mahlen verschwanden alle Antimon-Reflexe, gleichzeitig entstanden die von Sb₂Se₃.

Die Elemente Zinn und Selen reagierten im Gegensatz zu Sb₂Se₃ bereits nach 20 Minuten vollständig zu SnSe und nach 30 Minuten zu SnSe₂. Die DTA-Kurven zeigten einen exothermen Reaktionspeak bei 237,6 °C für SnSe und bei 244,7 °C für SnSe₂, deshalb trat die komplette Umsetzung des Reaktionsgemisches zu SnSe früher als zu SnSe₂ auf. Die Diffraktogramme der Gemische bestätigten die DTA-Messergebnisse.

Alle binäre Verbindungen ergaben in der mechanochemischen Reaktion eine ausreichende Reproduzierbarkeit, unabhängig von der Dichte der Proben.

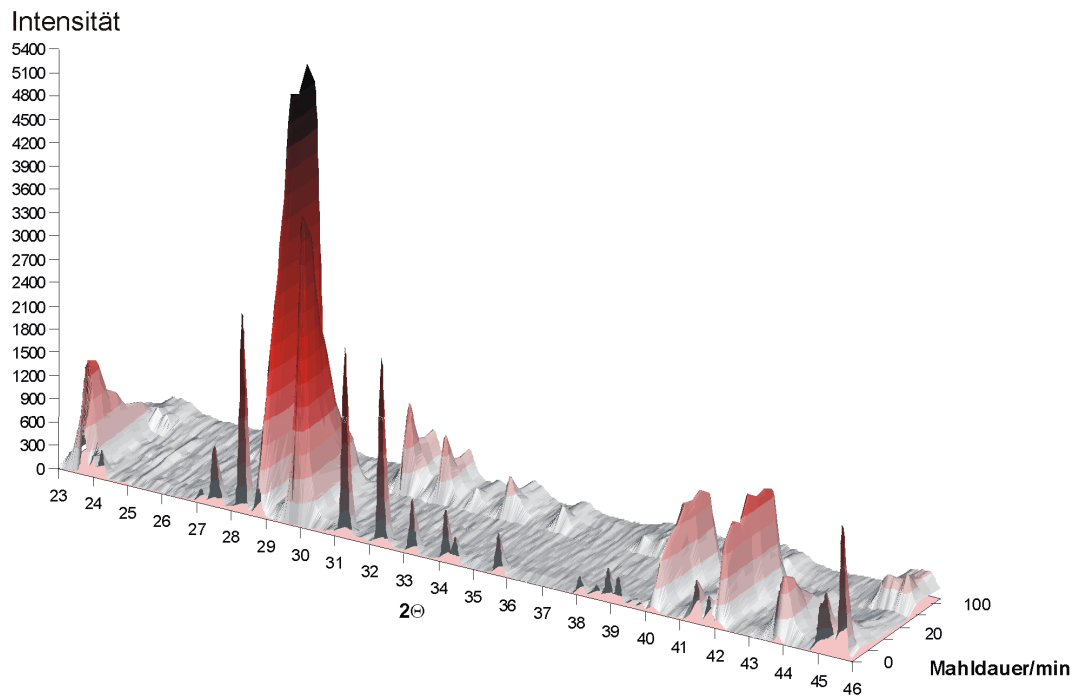


Abb. 5-28: Diffraktogramme der mechanochemisch behandelten Gemische $2\text{Sb} + 3\text{Se}$.

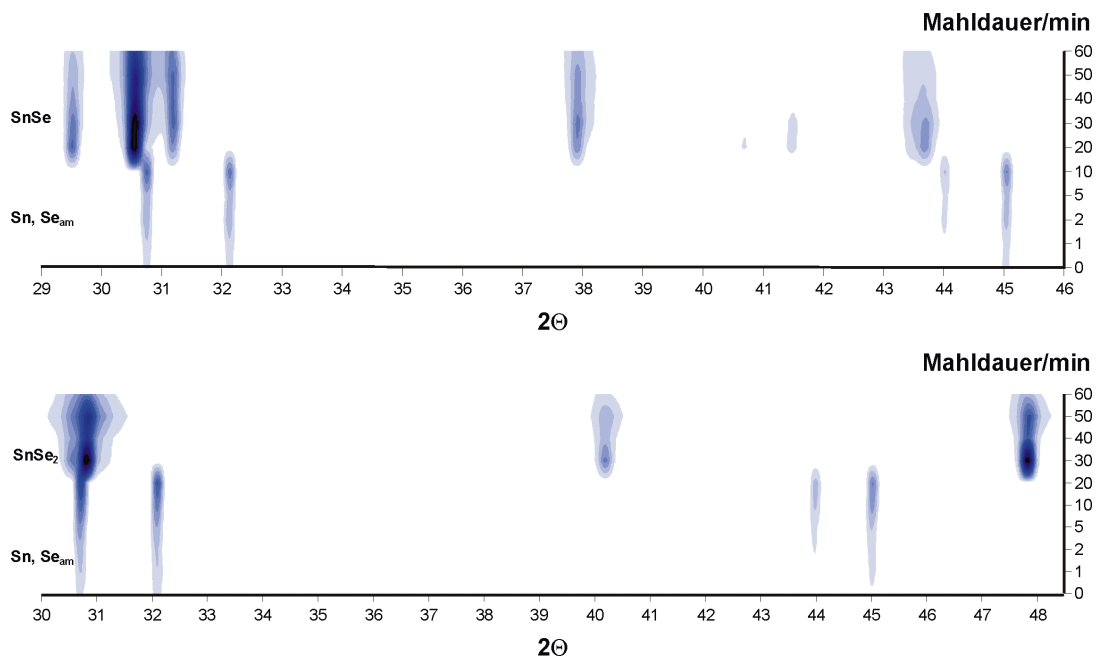


Abb. 5-29: Projektion der Diffraktogramme der mechanochemisch behandelten Gemische $\text{Sn} + \text{Se}$ und $\text{Sn} + 2\text{Se}$.

5.4.3 Ternäre Zusammensetzung SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$

5.4.3.1 Mechanochemische Synthese der ternären Phasen

Parallel wurden für die Zusammensetzungen SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ jeweils 5 g aus den reinen pulverförmigen Elementen eingewogen. Das feine Zinnpulver überschritt nicht die Korngröße von 36 μm . Die Probeentnahme fand am Anfang und während des Mahlprozesses nach 1, 2, 5, 15, 25, 40 und 60 Minuten statt. Bei SnSb_2Se_4 wurde eine leichte Wärmeentwicklung nach 15 minütigem Mahlen festgestellt. Nach einer Mahldauer von 25 Minuten wurde eine große Menge von Wärme freigesetzt. Das Reaktionsgemisch $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ wurde nach 15 minütigem Mahlen minimal warm, nach 25 Minuten leicht warm. Erst nach 40 Minuten wurde der Mahlbecher von der stark exothermen Reaktion heiß. Diese Beobachtung zeigte die freiwerdende Reaktionswärme einerseits, und die zugeführte mechanischen Energie andererseits. Bei beiden Reaktionsgemischen wurde eine Farbeänderung festgestellt: Mit zunehmender Mahldauer wurde die Probefarbe immer dunkler.

Tab. 5-18: Einwaagen der Zusammensetzungen SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$.

Verbindung	Zusammensetzung			Einwaage /g		
	x_{Sn}	x_{Sb}	x_{Se}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{Se}
SnSb_2Se_4	0,1429	0,2857	0,5714	0,8754	1,7956	2,3291
$\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$	0,1053	0,3158	0,5789	0,6465	1,9889	2,3646

5.4.3.2 Bewertung der DTA-Messungen der ternären Zusammensetzungen

Die beiden Zusammensetzungen hatten ähnliche DTA-Kurven. Die nicht ganz abreagierten Reaktionsgemische zeigten ziemlich komplizierte DTA-Verläufe. Die Kurven des Reaktionsgemischs SnSb_2Se_4 zeigten eine sprunghafte Änderung zwischen den Mahldauern von 15 und 25 Minuten. Eine drastische Änderung des Kurvenverlaufs bei der Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ fand zwischen Mahldauern von 15 bis 45 Minuten statt.

Ein kleiner scharfer Effekt mit einer durchschnittlichen Temperatur von 53,5 °C verlor den endothermen Charakter mit zunehmender Mahldauer. Er entstand wegen einer Verkleinerung der Partikelgröße durch Zufuhr mechanischer Energie. Nach einer Mahldauer von 15 Minuten verschwand dieser Effekt bei der Zusammensetzung SnSb_2Se_4 , und nach 25 Minuten bei dem Reaktionsgemisch $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$. Ein erste exotherme Effekt hatte einem Mittelwert von 104,1 °C. Er wies am Anfang eine breite Form auf, während des Mahl-

prozesses wurde er nach und nach schärfer. Der Effekt deutete Rekristallisation von amorphen Selen an. Der zweite große endotherme Effekt bei durchschnittlich $219,1\text{ °C}$ entsprach dem Schmelzen von Selen. Nachdem Selen geschmolzen war, löste es eine heftige Reaktion aus, die durch einen sehr großen exothermen Peak sichtbar wurde. Dieser Reaktionspeak bei ca. $241,7\text{ °C}$ wurde mit längerer Mahldauer kleiner und verschwand nach 25 Minuten bei SnSb_2Se_4 und nach 40 Minuten bei $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$. Der nächste Effekt mit einem Mittelwert von $528,4\text{ °C}$ zeigte eine umgekehrte Entwicklung. Dieser Effekt wurde während des Mahlprozesses immer exothermer, schrumpfte aber nach 15 Minuten und verschwand endgültig nach 25 Minuten.

Die DTA-Messung des Reaktionsgemisches SnSb_2Se_4 zeigte nach 25 minütigem Mahlen einen einzigen Effekt mit einem kleinen vorgelagerten Schulter. Dieser Peak sah dem Schmelzpeak der reinen Verbindung SnSb_2Se_4 sehr ähnlich und wurde mit einer Temperatur von $562,4\text{ °C}$ ausgewertet. Nach einer Mahldauer von 40 Minuten wurde das Ergebnis noch deutlicher: Das Reaktionsgemisch war tatsächlich zur ternären Verbindung umgewandelt worden. Die Schmelztemperatur wurde an der vorderen Tangente des Peaks ausgewertet und betrug $560,5\text{ °C}$. Diese Temperatur entsprach dem Schmelzpunkt der konventionell hergestellten Verbindung mit $561,3\text{ °C}$. Die Schmelzeffekte entstanden direkt nach einem exothermen Effekt und kamen mit der zunehmenden Mahldauer immer besser zur Geltung.

Beim Reaktionsgemisch $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ traten die Reaktionspeaks im Vergleich zur Mischung SnSb_2Se_4 10 Minuten später auf, nämlich nach einer Mahldauer von 40 Minuten. Die Kurve zeigte einen endothermen Peak mit einer vorgelagerten Schulter. Der Schmelzpeak bei $564,6\text{ °C}$ zeigte trotz der nicht ganz symmetrischen Form schon die Schmelztemperatur der Verbindung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ von $566,2\text{ °C}$ an. Die nach einer Stunde Mahlen entnommene Probe dieser Zusammensetzung zeigte einen großen scharfen dreieckigen Peak in der DTA-Kurve. Die Form des Peaks entsprach dem Schmelzpeak einer kongruent schmelzenden Verbindung. Die Auswertung der Onset-Temperatur konnte an der Front des Schmelzpeaks vorgenommen werden. Die Schmelztemperatur für diese Probe betrug $562,5\text{ °C}$, die mit der Schmelztemperatur der $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ -Phase übereinstimmte.

Tab. 9-19: DTA-Effekte der Zusammensetzungen SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$.

Mahldauer /min	Thermische Effekte /°C					
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆
Reaktionsgemisch zur Verbindung SnSb_2Se_4						
0	54,5	106,1 ^{ex}	218,9	241,5 ^{ex}	526,2 ^{ex}	594,1 ^h
1	53,7	101,3 ^{ex}	221,1	241,9 ^{ex}	531,4 ^{ex}	576,4 ^h
2	56,7	106,4 ^{ex}	220,2	246,2 ^{ex}	527,9 ^{ex}	565,3 ^h
5	52,8	103,2 ^{ex}	217,3	239,2 ^{ex}	526,2 ^{ex}	560,7 ^h
15	49,8	103,3 ^{ex}	218,1	239,9 ^{ex}	530,1 ^{ex}	565,3 ^h
25	553,7	562,4				
40	560,5					
60	568,3					
Reaktionsgemisch zur Verbindung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$						
	55,3	108,1 ^{ex}	220,7	241,9 ^{ex}	526,0 ^{ex}	589,2 ^h
1	51,6	101,0 ^{ex}	217,0	239,8 ^{ex}	522,3 ^{ex}	566,5 ^h
2	52,8	102,9 ^{ex}	216,3	237,4 ^{ex}	522,9 ^{ex}	574,2 ^h
5	52,6	106,7 ^{ex}	219,9	241,2 ^{ex}	532,5 ^{ex}	598,1 ^h
15	102,5 ^{ex}	217,1	246,1 ^{ex}	527,2 ^{ex}	558,3	
25	50,1	98,9 ^{ex}	211,3	238,1 ^{ex}	557,6	
40	539,1	564,6				
60	562,5					

^{ex}: Exothermer Effekt.

^h: Auswertung ausgehend von der Spitze des Schmelzpeaks.

5.4.3.3 Bewertung der Röntgendiffraktogramme der ternären Zusammensetzungen

Auf den Röntgendiffraktogrammen der eingewogenen Proben waren anfangs nur die Reflexe zu sehen, die zu Zinn und Antimon gehörten. Da bei der Einwaage amorphes Selen eingesetzt wurde, ergab Selen im Röntgenmuster keine Peaks.

Die Zinnreflexe hatten zum Beginn des Mahlprozesses etwa die gleiche Intensität wie der Antimonreflexe, wurden aber schon nach einminütiger mechanischen Behandlung von den Antimonreflexen übertroffen. Ein zum Antimon gehörende starker Reflex bei $2\theta = 28,8^\circ$ dominierte nach Mahldauer von 15 Minuten für SnSb_2Se_4 und 25 Minuten für $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ auf dem Diffraktogramm. SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ wiesen gleichartige Röntgenmuster auf, aber mit unterschiedlichen Intensitäten. Das Röntgenbild der Mischung SnSb_2Se_4 änderte sich sprunghaft nach 25 minütiger Behandlung. Der intensivste Reflex veränderte seine Lage von $2\theta = 28,8^\circ$ zu $2\theta = 31,3^\circ$. Für die Mischung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ bedurfte es dagegen zur vollständigen Umwandlung einer längeren mechanischen Behandlung. Auf den Diffraktogrammen konnte

deutlich erkannt werden, dass diese Änderung erst nach einer Mahldauer von 40 Minuten auftrat.

Das Röntgenmuster beider Zusammensetzungen veränderte sich nach dem sprunghaften Wechsel nicht mehr. Das Rauschen der Grundlinie nach der Umwandlung wurde in den DTA-Kurven mit zunehmender Mahldauer stärker. Die Probenreflexe sahen aus, als ob das Reaktionsgemisch einen gewissen Anteil von amorphen Komponenten enthielt, was dadurch zustande kam, dass die Korngröße der Proben durch die mechanochemische Behandlung immer feiner wurde.

Da die beide ternäre Zusammensetzungen SnSb_2Se_4 und $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ analoge DTA-Kurven und Röntgenmuster aufwiesen, wurden nur die Messergebnisse der identifizierten $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ -Phase in der Abb. 5-30 dargestellt.

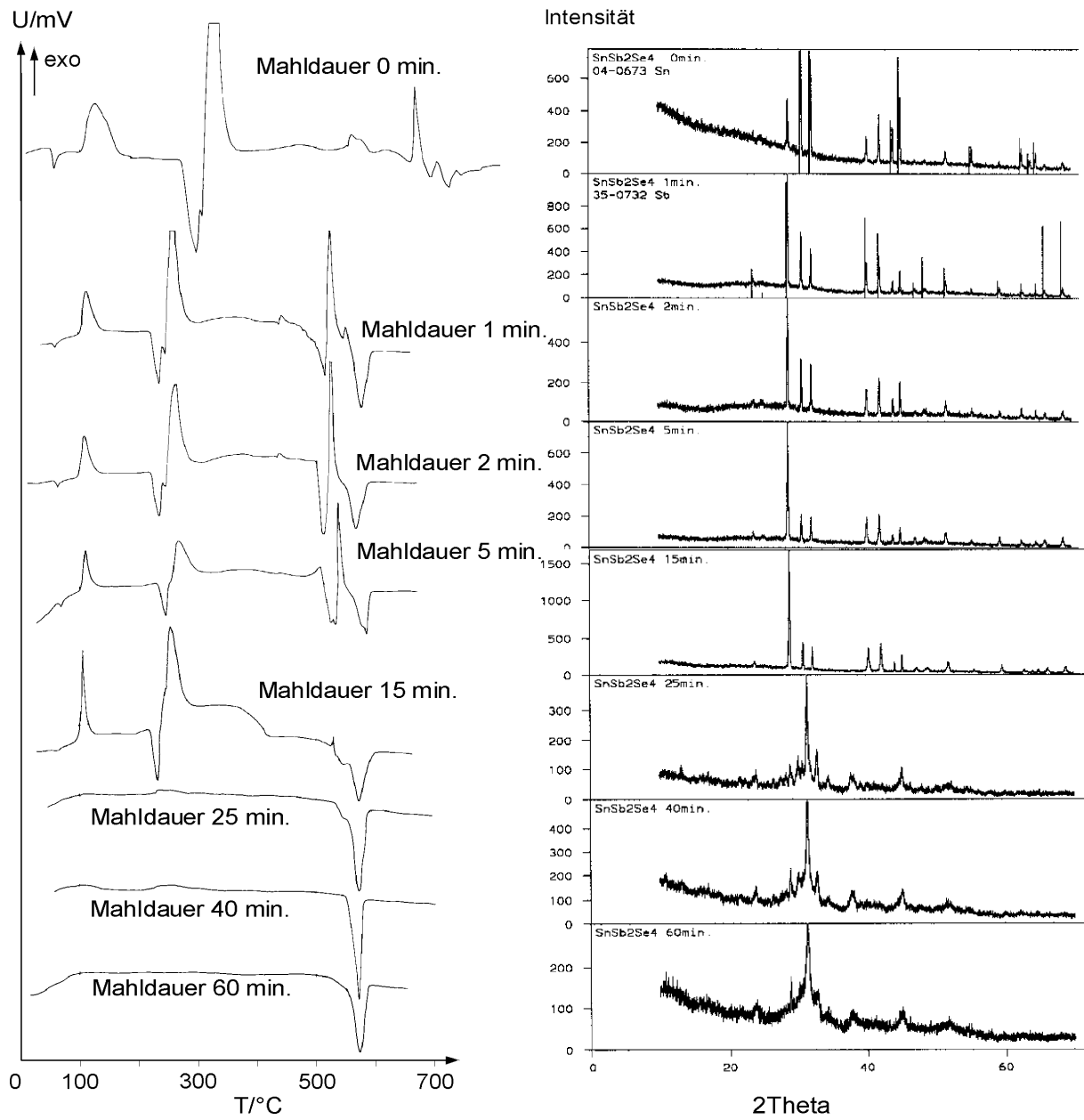


Abb. 5-30: DTA- und Röntgenmessungen des Mahlprozesses zu SnSb₂Se₄.

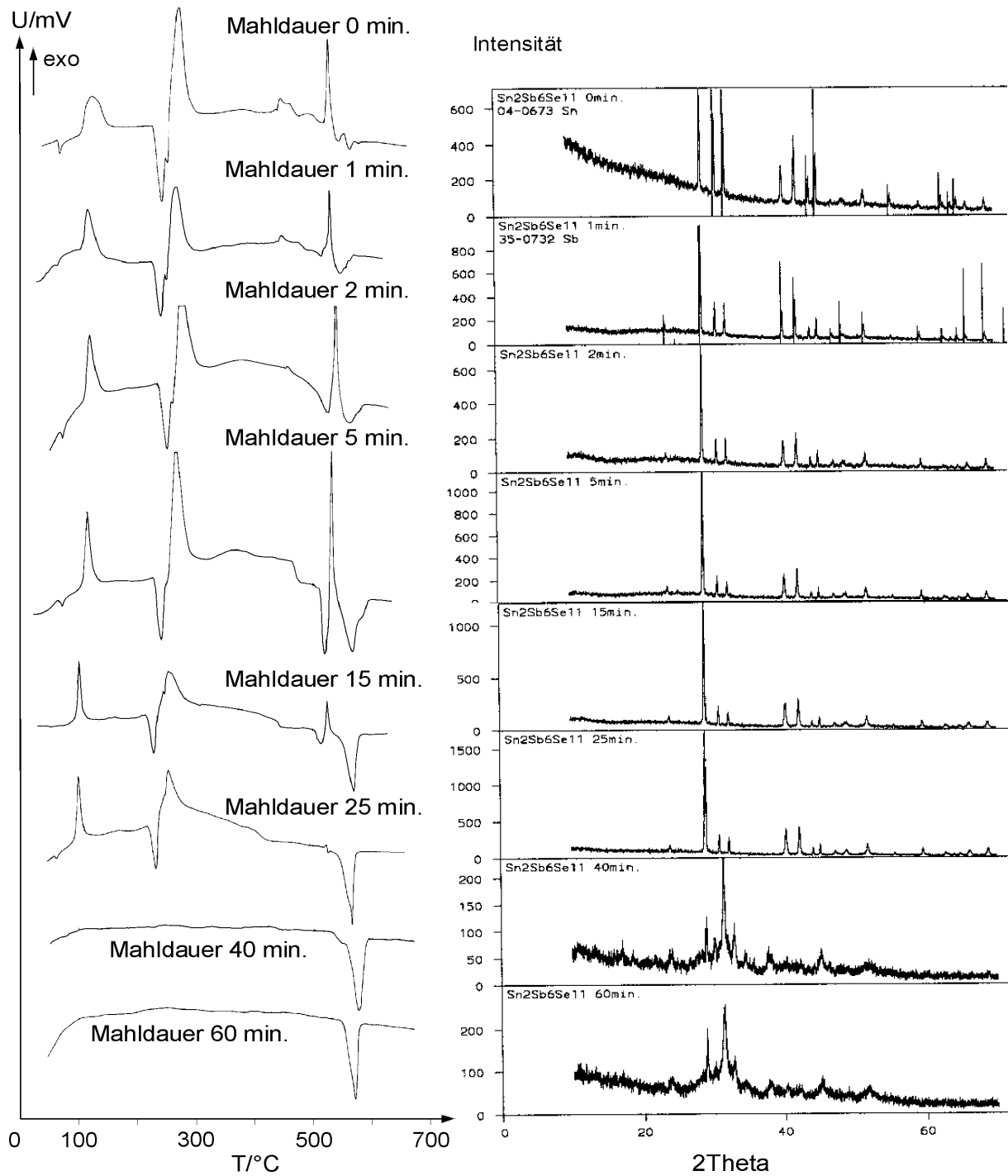


Abb. 5-31: DTA- und Röntgenmessungen des Mahlprozesses zur Verbindung Sn₂Sb₆Se₁₁.

6. Einkristallstrukturanalyse

6.1 Herstellung der Kristalle

Hydrothermalsynthese bei relativ hoher Temperatur führt bei Verwendung von Metall, Selen und ausgewählten mittelgroßen Aminen zu verschiedenen ternären Metallchalkogeniden. Insbesondere bildeten sich bei dieser Synthese unter bestimmten Reaktionsbedingungen gern Zinnselenide. Die Grundstrukturen der Zinnselenide haben drei Struktureinheiten [00FEH]: SnSe_4 -Tetraeder, trigonale SnSe_5 -Bipyramiden und SnSe_6 -Oktaeder. Diese Polyeder können je nach den Reaktionsbedingungen über Ecken, Kanten oder Flächen verknüpft werden. Im Verlauf der Reaktion entstanden Ketten, Schichten oder dreidimensionales Netzwerke.

Die Versuchsreihe startete mit der Kombination eines Metalls mit Selen oder Tellur, und wurde über die Einwaage eines Metalls mit beiden Chalkogenen oder von zwei Metallen mit einem Chalkogen fortgesetzt. Anschließend wurde die Anzahl der Reaktanden auf vier Elemente, nämlich zwei Metalle Silber und Gallium bzw. Zinn und Antimon mit den beiden Chalkogenen Selen und Tellur erhöht. Die Ausgangssubstanz wurde in Quarzglasampullen mit einer Gesamtmenge von 0,1 g eingewogen und mit zwei unterschiedlichen Amine und Wasser versetzt. Alle Probeampullen wurden in feuchten Zellstoff eingewickelt und in flüssigem Stickstoff eingefroren, und dann unter Vakuum abgeschmolzen. In einem programmierbaren Ofen wurden die Probeampulle schrittweise, 10 °C pro Stunde, auf 130 °C gebracht und dort für ein bis zwei Monate getempert.

In den Zusammensetzungen, in denen das Element Tellur als einziges Chalkogen eingesetzt wurde, bildeten sich mit allen vier verwendeten Metallen keine Kristalle. Das kann dadurch erklärt werden, dass Tellur in der Chalkogengruppe eher metallischen Charakter besitzt und sich nicht an der hydrothermischen Reaktionen beteiligt. Dagegen entwickelten sich die Metalle mit Selen unterschiedliche Kristalle.

Die entstandenen Kristalle wurden zuerst in Ampullen unter dem Mikroskop beobachtet. Beim Öffnen der Ampulle wurde das Lösungsmittel entfernt und die Kristalle wurden sofort in Schliff-Fett eingetaucht, und so eine mögliche Oxidation an der Luft vermieden. Unter dem Mikroskop wurden die für die Röntgenmessung geeigneten Einkristalle der Form und Größe nach ausgesucht, und dann vollständig in Sekundenkleber oder Zweikomponentenkleber eingeschlossen und auf dem Probeträger fixiert. Die Einkristallanalyse erfolgte mittels eines Vierkreis-Diffraktometers des Typs *P4* der *Fa. Siemens* bei $T = 293 \text{ K}$. Die verwendete Mo-

K_{α} -Strahlung besitzt eine Wellenlänge von 0,71073 Å. Die Kristallstrukturen wurden mit den Programmen „SHELXS 97“ [95SIE] und „SHELXL 97“ berechnet. Die Graphiken wurden mit den Programmen KPLOTT [97HUN] und ORTEP-3 [97FAR] dargestellt.

Die Kristalle, die durch Strukturanalyse erfolgreich identifiziert werden konnten, wurden in folgender Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tab. 6-1: Einwaage der Zusammensetzungen zur Kristallsynthese.

Probe ⁷	Einwaage /g				Template		Wasser	Kristall- farbe
	m _{Sn}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{Te}	Dipropylamin	Dibutylamin		
ne104	0,0376		0,0623		5 ml	5 ml	5 ml	gelb
net124	0,0314		0,0267	0,0425	5 ml	5 ml	5 ml	rot
nbet194	0,0162	0,0164	0,0132	0,0425	5 ml	5 ml	5 ml	gelb

⁷ Die Probenennung: Sn ⇒ „n“; S ⇒ „s“; Sb ⇒ „b“; Se ⇒ „e“; Ag ⇒ „a“; Ga ⇒ „g“; Te ⇒ „t“.

6.2 Struktur von $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$

6.2.1 Kristallbeschreibung

Die Probe mit der Bezeichnung „ne104“ wurde aus elementarem Zinn und Selen im Verhältnis von zwei zu fünf mit jeweils 5 ml Dipropylamin, Dibutylamin und Wasser hergestellt. Nach der Hydrothermalsynthese bildete dieses Gemisch große zitronengelbe transparente Kristalle.

6.2.2 Analyse der Struktur $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$

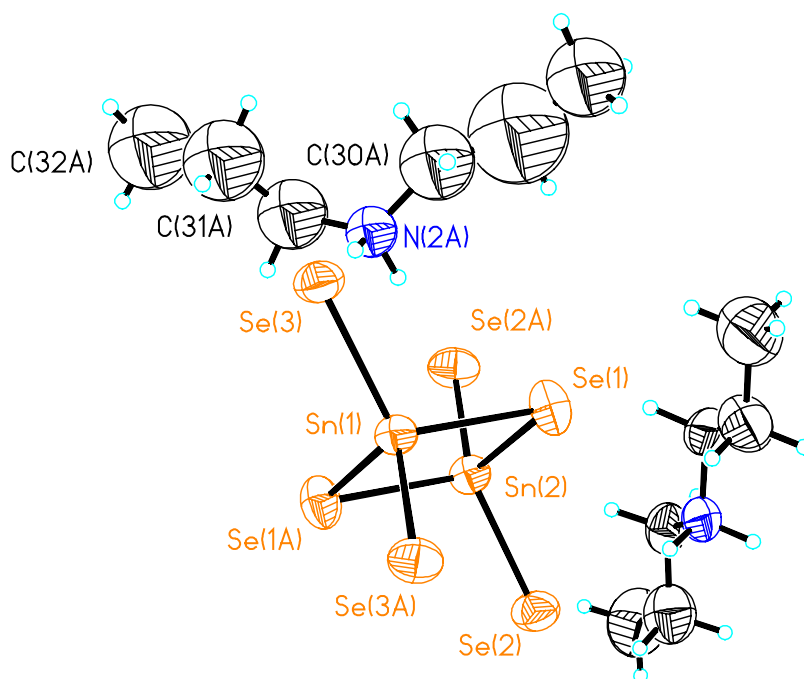


Abb. 6-1: Strukturelement von $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$.

Aus Messdaten ergab sich eine bipyramidale Grundstruktur der $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Einheit, die den Literaturangaben [93SHE], [95CAM], und [97BOR] entsprach. Die Zinnatome sind tetraedrisch von vier Selenatomen umgeben. Jedes Selenatom findet zu zwei Zinnatomen, die gewinkelt zueinander stehen. Über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Selen- und den Stickstoffatomen wurden die Moleküle des Lösungsmittels fixiert.

Mit Hilfe des Programms „Diamant“ wurde die Kristallstruktur auf die b-c Ebene in der Abb. 6-2 projiziert. Die Probe „nbt194“ besaß sich die gleiche Kristallstruktur mit einem zusätzlichen Wassermolekül.

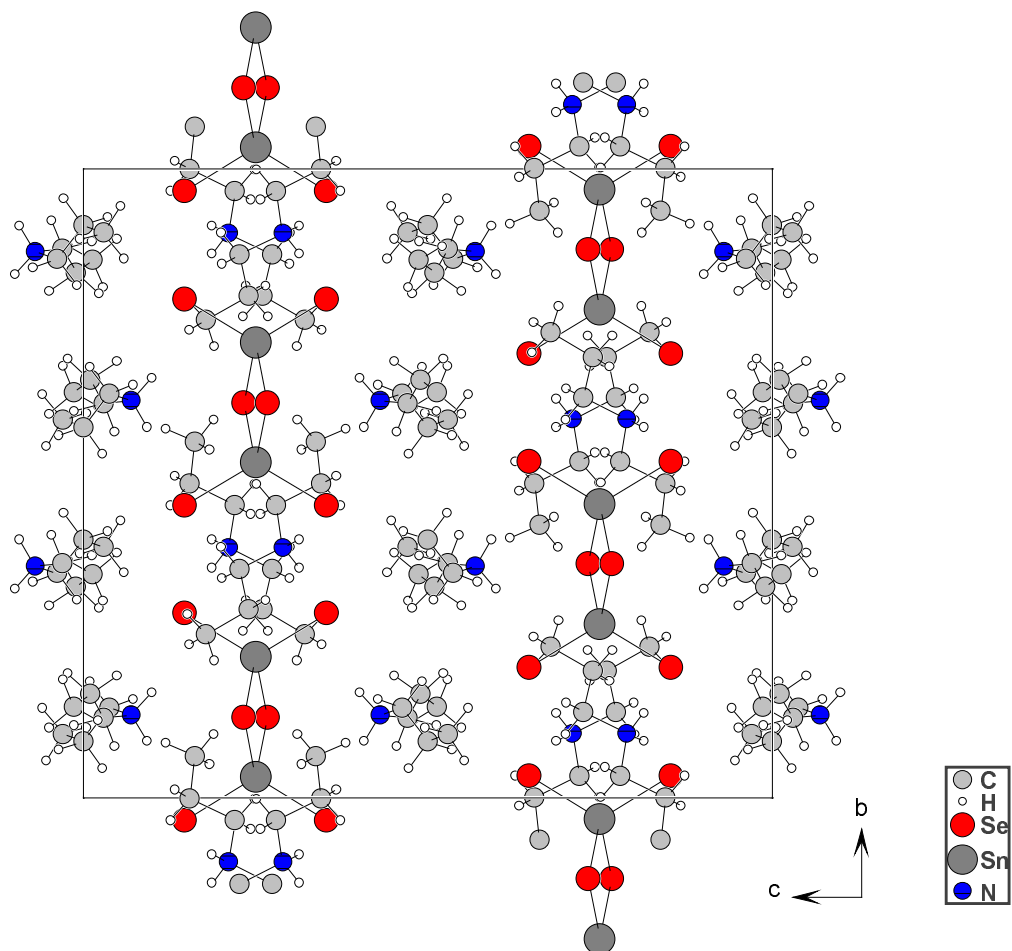


Abb. 6-2: Projektion der Elementarzelle von $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ auf die a-Axsel.

Tab. 6-2: Kristalldaten von $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$.

Messungen	Ergebnisse
Summenformel	$C_{18}H_{32}N_2Se_6Sn_2$
Molare Masse	987.60
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Zellkonstante	$a = 12.3016(12) \text{ \AA}$
	$b = 18.418(9) \text{ \AA}$
	$c = 20.179(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$4572(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheit in der Elementarzelle	10
Elektronen in der Elementarzelle	$F(000) = 4580$
Berechnete Dichte	3.587 mg/m^3
Absorptionskoeffizient	14.686 mm^{-1}
Beugungsbereich	$1,99^\circ - 21,99^\circ$
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 1, -1 \leq k \leq 19, -1 \leq l \leq 21$
Reflections collected / unique	3533 / 2779 [R(int) = 0.0398]
Completeness to theta =	99,1 %
T_{\min}, T_{\max}	0,6224, 0,5225
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2779 / 6 / 170
Gütefaktor F^2	1.039
Zuverlässigkeitsfaktor [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0456, wR2 = 0.1146$
Gesamter Zuverlässigkeitsfaktor	$R1 = 0.0660, wR2 = 0.1266$
Extinktionskoeffizient	$0.00028(6)$
Largest diff, peak and hole	$0.924 \text{ and } -0.632 \text{ e. \AA}^{-3}$

Tab. 6-3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für die Struktur $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$.

Atom	x	y	z	$10^3 \cdot U(eq) / \text{\AA}^2$
Sn(1)	0,5000	0,0334(1)	0,7500	37(1)
Sn(2)	0,5000	0,2236(1)	0,7500	39(1)
Se(3)	0,5335(1)	-0,0355(1)	0,6470(1)	48(1)
Se(1)	0,3490(1)	0,1279(1)	0,7332(1)	51(1)
Se(2)	0,4702(1)	0,2932(1)	0,8525(1)	53(1)
N(1)	0,2697(7)	0,3979(5)	0,7897(4)	58(2)
C(10)	0,3368(9)	0,4639(6)	0,7804(6)	64(3)
C(11)	0,3640(11)	0,4996(7)	0,8444(7)	84(4)
C(12)	0,4338(12)	0,5672(8)	0,8368(8)	112(5)
C(20)	0,2345(9)	0,3639(6)	0,7270(5)	70(3)
C(21)	0,1636(11)	0,2984(7)	0,7411(7)	83(4)
C(22)	0,1284(13)	0,2605(8)	0,6774(8)	117(5)
N(2A)	0,5387(6)	0,1310(5)	0,5696(4)	67(2)
C(30A)	0,6514(13)	0,1386(8)	0,5364(8)	135(7)
C(31A)	0,7149(15)	0,0910(10)	0,4959(9)	236(17)
C(32A)	0,8176(14)	0,0911(19)	0,4626(12)	350(30)
C(40A)	0,4342(14)	0,1288(10)	0,5271(9)	172(10)
C(41A)	0,3277(14)	0,1548(15)	0,5113(16)	390(30)
C(42A)	0,2139(19)	0,1447(11)	0,5000(11)	370(30)

Tab. 6-4: Bindungslängen und Bindungswinkel von $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$.

Bindungen	Abstände / Å	Bindungen	Winkel / °
Sn(1)-Se(3)	2.4693(11)	Se(3)-Sn(1)-Se(3)#1	118.17(6)
Sn(1)-Se(3)#1	2.4693(11)	Se(3)-Sn(1)-Se(1)#1	109.80(4)
Sn(1)-Se(1)#1	2.5687(12)	Se(3)#1-Sn(1)-Se(1)#1	110.95(4)
Sn(1)-Se(1)	2.5687(12)	Se(3)-Sn(1)-Se(1)	110.95(4)
Sn(2)-Se(2)	2.4602(11)	Se(3)#1-Sn(1)-Se(1)	109.80(4)
Sn(2)-Se(2)#1	2.4602(11)	Se(1)#1-Sn(1)-Se(1)	94.67(6)
Sn(2)-Se(1)	2.5829(12)	Se(2)-Sn(2)-Se(2)#1	117.22(6)
Sn(2)-Se(1)#1	2.5829(12)	Se(2)-Sn(2)-Se(1)	111.02(4)
N(1)-C(20)	1.477(14)	Se(2)#1-Sn(2)-Se(1)	110.59(4)
N(1)-C(10)	1.482(13)	Se(2)-Sn(2)-Se(1)#1	110.59(4)
C(10)-C(11)	1.487(16)	Se(2)#1-Sn(2)-Se(1)#1	111.02(4)
C(11)-C(12)	1.522(17)	Se(1)-Sn(2)-Se(1)#1	93.99(6)
C(20)-C(21)	1.514(16)	Sn(1)-Se(1)-Sn(2)	85.67(4)
C(21)-C(22)	1.526(17)	C(20)-N(1)-C(10)	113.7(9)
N(2A)-C(40A)	1.546(11)	N(1)-C(10)-C(11)	112.1(10)
N(2A)-C(30A)	1.546(11)	C(10)-C(11)-C(12)	113.6(11)
C(30A)-C(31A)	1.431(9)	N(1)-C(20)-C(21)	110.2(10)
C(31A)-C(32A)	1.431(9)	C(20)-C(21)-C(22)	111.7(12)
C(40A)-C(41A)	1.431(9)	C(40A)-N(2A)-C(30A)	120.5(13)
C(41A)-C(42A)	1.431(9)	C(31A)-C(30A)-N(2A)	133.0(15)
		C(30A)-C(31A)-C(32A)	139(3)
		C(41A)-C(40A)-N(2A)	151.1(16)
		C(40A)-C(41A)-C(42A)	153(3)

Symmetrieoperation zur Ergänzung äquivalenter Atome: #1 -x+1,y,-z+3/2

Tab. 6-5: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_2 [\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ mit $-2 \pi^2$ $[\text{h}^2 \text{a}^{*2} \text{U}_{11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U}_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	40(1)	35(1)	34(1)	0	-1(1)	0
Sn(2)	45(1)	35(1)	38(1)	0	1(1)	0
Se(3)	58(1)	48(1)	38(1)	-8(1)	-2(1)	4(1)
Se(1)	37(1)	43(1)	73(1)	5(1)	-5(1)	1(1)
Se(2)	68(1)	49(1)	42(1)	-7(1)	-3(1)	11(1)
N(1)	50(5)	70(6)	53(6)	1(4)	0(4)	18(5)
C(10)	59(7)	61(7)	72(8)	9(6)	9(6)	8(6)
C(11)	82(9)	74(9)	98(10)	-3(8)	-1(8)	3(7)
C(12)	107(12)	97(11)	131(14)	-12(10)	12(10)	-9(10)
C(20)	64(7)	83(9)	63(7)	-13(7)	-1(6)	33(7)
C(21)	77(8)	69(8)	104(11)	-31(7)	-21(8)	15(7)
C(22)	104(12)	108(11)	138(14)	-28(11)	-21(11)	24(9)
N(2A)	93(7)	64(6)	44(5)	-5(5)	5(5)	7(5)
C(30A)	196(19)	90(11)	119(13)	35(10)	70(13)	-8(12)
C(31A)	490(50)	126(16)	96(16)	-29(13)	-90(20)	120(30)
C(32A)	86(14)	720(70)	250(30)	320(40)	-27(16)	-130(30)
C(40A)	230(20)	162(18)	125(14)	-115(13)	-113(16)	66(16)
C(41A)	420(60)	230(30)	520(70)	-180(40)	250(50)	120(40)
C(42A)	690(80)	121(17)	280(30)	-28(19)	-420(50)	40(30)

Tab. 6-6: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter für $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$.

Atom	x	y	z	$10^3 \cdot U(eq) / \text{\AA}^2$
H(1A)	0,3081	0,3653	0,8132	114(12)
H(1B)	0,2104	0,4096	0,8135	114(12)
H(10A)	0,2978	0,4980	0,7526	114(12)
H(10B)	0,4036	0,4509	0,7577	114(12)
H(11A)	0,4021	0,4650	0,8723	114(12)
H(11B)	0,2970	0,5126	0,8668	114(12)
H(12A)	0,4480	0,5877	0,8797	114(12)
H(12B)	0,3962	0,6022	0,8100	114(12)
H(12C)	0,5013	0,5545	0,8160	114(12)
H(20A)	0,2977	0,3490	0,7017	114(12)
H(20B)	0,1941	0,3988	0,7008	114(12)
H(21A)	0,0996	0,3138	0,7654	114(12)
H(21B)	0,2034	0,2645	0,7686	114(12)
H(22A)	0,0848	0,2189	0,6881	114(12)
H(22B)	0,1916	0,2451	0,6532	114(12)
H(22C)	0,0868	0,2935	0,6507	114(12)
H(2A1)	0,5400	0,0900	0,5939	162(17)
H(2A2)	0,5316	0,1682	0,5982	162(17)
H(30A)	0,6451	0,1825	0,5101	162(17)
H(30B)	0,6995	0,1510	0,5728	162(17)
H(31A)	0,6648	0,0788	0,4605	162(17)
H(31B)	0,7194	0,0476	0,5229	162(17)
H(32A)	0,8279	0,0454	0,4406	162(17)
H(32B)	0,8747	0,0984	0,4943	162(17)
H(32C)	0,8189	0,1296	0,4305	162(17)
H(40A)	0,4671	0,1332	0,4836	162(17)
H(40B)	0,4179	0,0775	0,5309	162(17)
H(41A)	0,3453	0,1804	0,4707	162(17)
H(41B)	0,3230	0,1930	0,5442	162(17)
H(42A)	0,1824	0,1897	0,4854	162(17)
H(42B)	0,1795	0,1295	0,5403	162(17)
H(42C)	0,2035	0,1083	0,4665	162(17)

6.3 Struktur von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4 [Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$

6.3.1 Kristallbeschreibung

Im Vergleich zu der obengenannten Struktur wurde in der Zusammensetzung „ne124“ die Hälfte des Selens durch Tellur ersetzt. Die annähernd rundlichen Kristalle entstanden in großer Menge und verwuchsen miteinander. Sie waren kleiner als die der Probe „ne124“ und besaßen eine glänzende, durchscheinende rubinrote Farbe.

Die Röntgenanalyse ergab eine Kristallstruktur, die in der Durchführung in der vorangegangenen Arbeit [00FEH] erstmals gefunden wurde. Allerdings hat FEHLKER eine andere Zusammensetzung gewählt, anstelle des Tellurs wurde Schwefel verwendet.

Das Element Tellur beteiligte sich zwar nicht direkt an die Hydrothermalsynthese, drang jedoch aufgrund des größeren Radius an die Gitterplätze von Selen. Die bestimmte räumliche Anordnung des Selens in der Kristallstruktur wurde durch die Anwesenheit der Telluratome gestört. Die bipyramidalen Grundgerüste der Probe „ne104“ wurde dadurch teilweise abgesperrt, so entstand eine adamantanartige Teilstruktur.

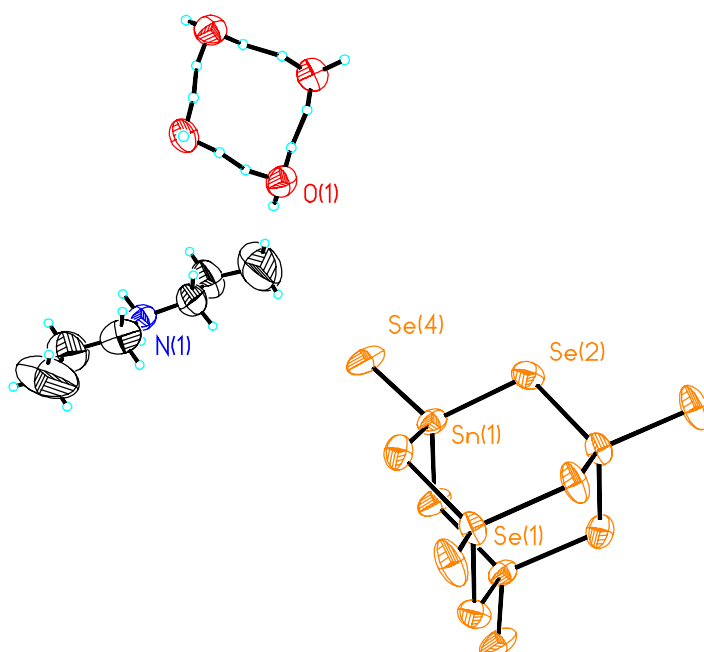


Abb. 6-4: Strukturelement von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4 [Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$.

6.3.2 Analyse der Struktur

Die eigene Strukturanalyse des Vierkreis-Einkristall-Diffraktometers bestätigte unter geringfügigen Abweichungen die Strukturformel des oben angegebenen Beitrags von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4 [Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$. Die Bindungslängen und -winkel des adamantanartigen Grundgerüsts $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$ stimmte mit der Angabe von CAMPBELL et. al. [95CAM] überein. Statt der in von PARK et. al. [96PAR] veröffentlichten Tetraethylammonium-Struktur wurde Tetradipropylammonium an das Grundgerüst angebaut. Die einzelnen Messdaten unterscheiden sich von den Werten [00FEH], besonders bei den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen und Selenatomen, sowie zwischen den Sauerstoffatomen und den Selenatomen. Weitere Informationen zu den Strukturdaten sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Tab. 6-7: Kristalldaten von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4 [Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$ im Vergleich mit der Angabe von [00FEH].

Kristalldaten	Eigene Angabe	Angabe von [00FEH]
Summenformel	$C_{24}H_{72}N_4O_4Se_{10}Sn_4$	$C_{24}H_{72}N_4O_4Se_{10}Sn_4$
Molare Masse	1745,15 g/mol	1745,15 g/mol
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I 4(1)/amd$	$I 4_1/amd$
Zellkonstante	$a = 21,505(3) \text{ \AA}$	$a = 21,50(3) \text{ \AA}$
	$b = 21,505(3) \text{ \AA}$	$b = 21,50(3) \text{ \AA}$
	$c = 11,8047(10) \text{ \AA}$	$c = 11,744(2) \text{ \AA}$
Formeleinheit in der Elementarzelle	4	4
Elektronen in der Elementarzelle	$F(000) = 3232$	$F(000) = 3232$
Zellvolumen	$5459,3(12) \text{ \AA}^3$	$5429(2) \text{ \AA}^3$
Berechnete Dichte	$2,114 \text{ mg/m}^3$	$2,135 \text{ mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$8,504 \text{ mm}^{-1}$	$8,552 \text{ mm}^{-1}$
Bestrahlungswinkelbereich	$2\theta = 1,89^\circ - 22,99^\circ$	$2\theta = 2,68^\circ - 28,11^\circ$
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 1, -23 \leq k \leq 1, -12 \leq l \leq 1$	$-28 \leq h \leq 28, -28 \leq k \leq 28, -15 \leq l \leq 15$
Reflections collected / unique	2435 / 1012 [$R(\text{int}) = 0,0654$]	
Completeness to theta =	99,9 %	
T_{\min}, T_{\max}	0,6224, 0,5225	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1012 / 0 / 63	
Gütefaktor F^2	0,994	1,022
Zuverlässigkeitsfaktor [$ I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0386, wR2 = 0,0938$	$R1 = 0,0797, wR2 = 0,1904$
Gesamter Zuverlässigkeitsfaktor	$R1 = 0,0588, wR2 = 0,1017$	$R1 = 0,1429, wR2 = 0,2218$
Extinktionskoeffizient	0,00026(5)	
Largest diff. peak and hole	0,782 and -0,639 e. \AA^{-3}	

In der adamantanartigen Struktureinheit des Selenostannat-Anions $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ ist jedes Zinnatom von vier Selenatomen tetraedrisch umgeben. Zwei Zinnatom werden durch ein Selenatom in gewinkelter Anordnung verbrückt. Vier Moleküle Dipropylamin werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen und den außen stehenden Selenatomen an das Grundgerüst gebunden. Die Wasserstoffatome wurden isotrop und die anderen Atome anisotrop verfeinert. Die genaue Lage der Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome ist in Tab. 6-8 wiedergegeben. Die Bindungslängen wurden ebenfalls in Tab. 6-9 aufgelistet.

Tab. 6-8: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für Struktur $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	$10^3 \cdot U(\text{eq}) / \text{Å}^2$
Sn(1)	0,4050(1)	0,2500	1,0019(1)	46(1)
Se(2)	0,4025(1)	0,3475(1)	1,1250	56(1)
Se(1)	0,5000	0,2500	0,8762(1)	57(1)
Se(4)	0,3185(1)	0,2500	0,8681(1)	71(1)
N(1)	0,1916(4)	0,2500	0,0266(8)	62(3)
C(2)	0,1984(5)	0,3081(6)	0,0967(10)	99(4)
C(3)	0,1872(6)	0,3648(5)	0,0227(13)	136(5)
C(4)	0,2007(7)	0,4231(7)	0,0935(17)	218(11)
O(1)	0,0933(3)	0,2500	0,8676(6)	56(2)

Tab. 6-9: Bindungslängen und Bindungswinkel von $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Bindungen	Abstände / Å	Bindungen	Winkel /°
Sn(1)-Se(4)	2.4399(13)	Se(4)-Sn(1)-Se(1)	103.66(5)
Sn(1)-Se(1)	2.5256(11)	Se(4)-Sn(1)-Se(2)	110.66(3)
Sn(1)-Se(2)	2.5520(8)	Se(1)-Sn(1)-Se(2)	110.57(2)
Sn(1)-Se(2)#1	2.5520(8)	Se(4)-Sn(1)-Se(2)#1	110.66(3)
Se(2)-Sn(1)#2	2.5520(8)	Se(1)-Sn(1)-Se(2)#1	110.57(2)
Se(1)-Sn(1)#3	2.5256(11)	Se(2)-Sn(1)-Se(2)#1	110.53(3)
N(1)-C(2)	1.504(11)	Sn(1)-Se(2)-Sn(1)#2	106.85(5)
N(1)-C(2)#4	1.504(11)	Sn(1)#3-Se(1)-Sn(1)	108.06(6)
C(2)-C(3)	1.520(16)	C(2)-N(1)-C(2)#4	112.2(12)
C(3)-C(4)	1.533(18)	N(1)-C(2)-C(3)	109.6(9)
		C(2)-C(3)-C(4)	108.2(13)

Symmetrieoperation zur Ergänzung äquivalenter Atome:

#1 $-y+3/4, x-1/4, -z+9/4$ #2 $y+1/4, -x+3/4, -z+9/4$ #3 $-x+1, -y+1/2, z+0$ #4 $x, -y+1/2, z$.

Im Vergleich zu der von [00FEH] gefundenen Struktur wurde zusätzlich ein Sauerstoffring gefunden, der aus vier Sauerstoffatomen gebildet ist, die rechteckig plan angeordnet sind. Den Sauerstoffatomen des Wassers sollten jeweils zwei Wasserstoffatome zugeordnet werden. Die Analyse zeigte nur vier Wasserstoffatome außerhalb des Sauerstoffrings. Die vier fehlenden Wasserstoffatome liegen auf der Bindungslinie der O–O-Bindung und sind fehlgeordnet.

Wasserstoffbrückenbindungen wurden zwischen den Sauerstoffatomen und den Stickstoff- bzw. Selenatomen festgestellt. Die O–N-Bindungslängen betragen 2,827 Å, den für O–Se 3,367 Å. Die Bindungslänge für die im Vierring liegende O–H-Bindung betrug 2,843 Å.

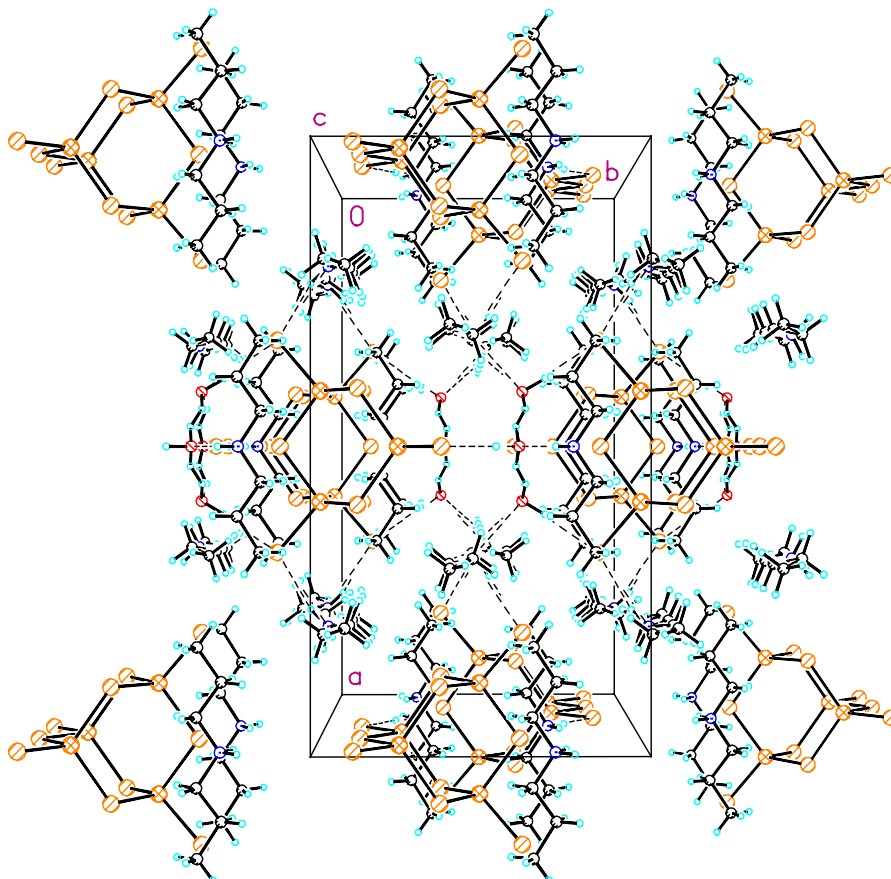


Abb. 6-5: Projektion der Elementarzelle von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4[Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$ auf die ac-Ebene.

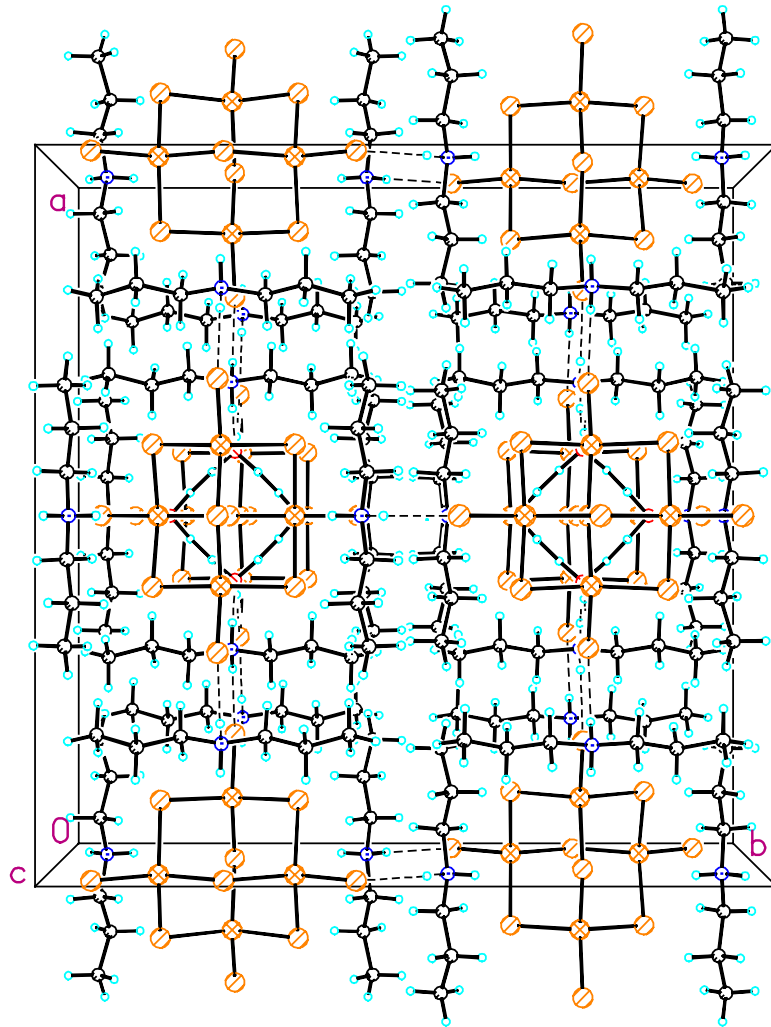


Abb. 6-6: Projektion der Elementarzelle von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4 [Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$ auf die ab -Ebene.

Tab. 6-10: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] 4\text{H}_2\text{O}$.
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	35(1)	66(1)	36(1)	0	2(1)	0
Se(2)	59(1)	59(1)	49(1)	1(1)	1(1)	15(1)
Se(1)	35(1)	106(1)	30(1)	0	0	0
Se(4)	34(1)	132(1)	45(1)	0	-1(1)	0
N(1)	53(6)	79(7)	54(6)	0	8(5)	0
C(2)	86(8)	112(10)	99(8)	-40(8)	8(6)	-4(6)
C(3)	135(11)	81(8)	192(15)	-28(11)	15(12)	-1(8)
C(4)	210(20)	132(14)	310(30)	-67(17)	110(20)	-60(12)
O(1)	55(4)	70(5)	41(4)	0	-9(4)	0

Tab. 6-11: Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter für $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] 4\text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	$10^3 \cdot U(\text{eq}) / \text{\AA}^2$
H(11)	0,2207	0,2500	-0,0283	240(30)
H(12)	0,1540	0,2500	-0,0069	240(30)
H(21)	0,2398	0,3099	0,1288	240(30)
H(22)	0,1686	0,3074	0,1584	240(30)
H(31)	0,1444	0,3654	-0,0034	240(30)
H(32)	0,2143	0,3637	-0,0430	240(30)
H(41)	0,1937	0,4595	0,0482	240(30)
H(42)	0,2432	0,4223	0,1184	240(30)
H(43)	0,1737	0,4239	0,1582	240(30)

6.4 Weitere Kristalldaten

6.4.1 Zellparameter der gemessenen Kristallen

Die Einkristallanalyse konnte für die farblosen Kristalle der Probe „get342“ nicht vollständig durchgeführt werden, da diese Kristalle für das vorhandene Vierkreis-Diffraktometer zu klein waren. Mit den zwei ungewöhnlichen Aminen Tetraphenylphosphoniumchlorid und Tetraphenylphosphoniumbromid entstanden mit Silber und Gallium bereits schon nach einem Tag sichtbare rubinrote Kristalle. Die genaue Analyse dieser Kristalle konnten nicht vervollständigt werden, weil eine Oxidation trotz der Einschließung des Kristalls in Kleber nach kurzer Zeit auftrat. Bei diesen Kristallen konnte die Zellkonstante gemessen werden.

Tab. 6-12: Einwaage der Zusammensetzungen zur Kristallherstellung.

Probe	Einwaage /g			Template		Wasser	Kristallfarbe
	m _{Ga}	m _{Se}	m _{Te}	Amin 1	Amin 2		
get342	0,0213	0,0301	0,0485	Propylamin 2,5 ml	Butylamin 2,5 ml	5ml	rot, gelb
get350b	0,0220	0,0306	0,0492	Dipropylamin 2,5ml Dibutylamin 2,5 ml	[Ph ₄ P]Cl 0,0208 mg	5 ml	rubinrot
get350c	0,2170	0,0304	0,0490	Dipropylamin 2,5ml	[Ph ₄ P]Br 0,0499 mg	5ml	rubinrot

Tab. 6-13: Kristalldaten der Probe „get342“, „get350b“, „get350c“.

Kristalldaten der Probe „get342“		
Zellkonstante	a = 6,09 Å	α = 90°
	b = 6,09 Å	β = 90°
	c = 8,76 Å	γ = 90°
Zellvolumen	325,0 Å ³	
Kristalldaten der Probe „get350b“		
Zellkonstante	a = 13,22 Å	α = 90°
	b = 16,38 Å	β = 111,1°
	c = 11,54 Å	γ = 90°
Zellvolumen	2331,9 Å ³	
Kristalldaten der Probe „get350c“		
Zellkonstante	a = 13,21 Å	α = 90°
	b = 16,38 Å	β = 102,87°
	c = 22,17 Å	γ = 90°
Zellvolumen	4679,5 Å ³	

6.4.2 Beschreibung der entstandene Kristalle

Die Probe „nbe174“, „nbe193“, „nse713“ und „nbe743“ ergaben mit den Aminen Ethylendiamin, Diethylamin, Dipropylamin und Dibutylamin immer wieder verschiedene kleine Kristalle. Ein Einkristall schien die Form von farblosen Plätzchen zu haben. Sie waren unregelmäßige Bruchstücke einer großen Platte, das ursprünglich mit einem anderen Kristall verwachsen war. Die Kristalle der Probe „nbe174“ und „nbe193“ waren luftempfindlich und konnten nicht auf dem Vierkreis-Diffraktometer gemessen werden.

Tab. 6-14: Einwaage der Zusammensetzungen zur Kristallherstellung.

Probe	Einwaage /g				Template		Wasser	Kristall-farbe
	m _{Sn}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{Te}	Amin 1	Amin 2		
nbe174	0,0188	0,0192	0,0620		Dipropylamin 5 ml	Dibutylamin 5 ml	5ml	rot, gelb
nbe193	0,0157	0,0164	0,0133	0,0422	Ethylendiamin 5 ml	Diethylamin 5 ml	5ml	gelb, farblos
Probe	Einwaage /g				Template		Wasser	Kristall-farbe
	m _{Sn}	m _S	m _{Sb}	m _{Se}	Amin 1	Amin 2		
nse713	0,0460	0,0155		0,0388	Dibutylamin 10 ml	—	—	orange, farblos
net743	0,0186		0,0194	0,0619	Dibutylamin 10 ml	—	—	orange, farblos

7. Zusammenfassung

7.1 Das quasibinäre System $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$

In der vorliegenden Arbeit wurden die Phasengleichgewichte des ternären Systems Silber-Gallium-Tellur auf dem quasibinären Schnitt $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ geklärt. Dazu wurden 30 Zusammensetzungen aus reinen Elementen in evakuierten Quarzglasampullen präpariert und mittels thermoanalytischen, röntgenographischen Methoden und Mikrosondenmessungen untersucht. Die Phasenverhältnisse wurden anhand widersprüchlicher Publikationen von [66Pal], [67Pal], [67Pal2], [87Krä] und [83Gui], [84Maz], [88Gui], [91Gui], [96Jul] überprüft.

Die Phasenumwandlung der α - in die β - Ag_2Te Modifikation wurde durch DTA-Messungen bei $668\text{ }^\circ\text{C}$ im ternären Bereich gefunden; in Literaturdaten wurde sie bisher nicht nachgewiesen. Drei ternäre Phasen Ag_9GaTe_6 , AgGaTe_2 und AgGa_5Te_8 konnten auf dem quasibinären System eindeutig identifiziert werden. Der Löslichkeitsbereich der AgGaTe_2 -Phase konnte durch mikroanalytische Methoden festgelegt werden. Die Ergebnisse der thermischen Analysen stimmten annähernd mit den Angaben von [87KRÄ] überein. Bezüglich der Phasenverhältnisse in der Umgebung der ternären Verbindung AgGa_5Te_8 entsprechen die Mikrosondenmessungen und den veröffentlichten Ergebnissen von [87KRÄ]. Auf der galliumreichen Seite des Systems wurde durch Indizierung der Gitterkonstanten ein breiter Homogenitätsbereich gefunden, der die Resultate der Veröffentlichung von [87KRÄ] ebenfalls bestätigte.

7.2 Das System Zinn-Antimon-Selen

7.2.1 Kalorimetrie

Die Exzeßenthalpien des ternären System Zinn-Antimon-Selen wurde erst unter der Verwendung der Einwurfmethode kalorimetrisch bestimmt und dann mit Hilfe des Assoziatmodells sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung ternärer Wechselwirkung berechnet. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Enthalpien und den berechneten thermodynamischen Funktionen.

Die Isoenthalpie-Kurven zeigten eine Minimarine, die zwischen den beiden kongruent schmelzenden Verbindungen SnSe und Sb_2Se_3 verläuft. Die berechnete Temperaturab-

hängigkeit des Schnittes $\text{Sn}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{-Se}$ zeigte den übliche tendenziellen Anstieg mit der Temperaturzunahme, umgekehrt zu den experimentellen Ergebnissen. Mittig im System existiert eine Mischungslücke auf der metallischen Seite. In diesem Bereich wurden die vorliegende Schmelze bei Zufuhr der zweiten Komponente fest, daher konnten mit der Einwurfmethode keine kalorimetrischen Meßwerte erzeugt werden.

7.2.2 Phasengleichgewichte

In der Arbeit wurden die Phasengleichgewichte für fünf Schnitte im ternären System Sn-Sb-Se untersucht. Die zwei veröffentlichten quasibinären Schnitte $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ nach [68WOB] und SnSe-Sb nach [85ALI] wurden thermoanalytisch und röntgenographisch überprüft.

Eigene Messergebnisse stimmen zwar mit den Angaben von [68WOB] überein, widersprechen aber der quasibinären Eigenschaft des Schnittes $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$. Da die Modifikationsumwandlung der binären Randphase SnSe anhand des Experiment nicht gefunden wurde, stellt sich heraus, dass die Umwandlung bei 601 °C ein ternärer Effekt ist. Statt dessen existiert die Randverbindung SnSe eine Phasenbreite wie in der Publikation von [85ALI] beschrieben wurde. Außerdem konnte eine einzige ternäre Verbindung $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ auf diesem Schnitt mit den veröffentlichten Werten der Röntgenreflexen von [83SMI] identifiziert werden. Diese Verbindung erwies ebenfalls eine Phasenbreite.

Der quasibinäre Charakter des Schnittes SnSe-Sb [85ALI] konnte unter geringen Abweichungen der Messdaten bestätigt werden. Ein in der Literatur nicht beschriebener Schnitt $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ wurde wegen der speziellen Lage zwischen zwei kongruent schmelzenden Verbindungen analysiert. Die DTA- und Röntgenmessungen bewiesen einen quasibinären Charakter mit einem eutektischen Gleichgewicht. Die untersuchten ternären Schnitte bei $x_{\text{Se}} = 0,35$ und $x_{\text{Se}} = 0,80$ zeigten komplizierte Phasenverhältnisse.

7.2.3 Reaktivitäten

Während die Reaktionen bei hohen Temperaturen thermodynamisch kontrolliert werden, gewinnt die kinetisch kontrollierte Reaktion bei niedrigeren Temperaturen an Bedeutung.

Bei den mechanochemischen Reaktionen ergab es sich für die Reaktionsgemische aller drei binären Verbindungen eine ausreichende Reproduzierbarkeit unabhängig von der Pulverdichte. Die Reaktion zur Verbindung Sb_2Se_3 beim Einsatz von kristallinem Selen trat nach 60 Minuten Mahldauer auf. Unter Einsatz von amorphem Selen erfolgte die Produkt-

bildung 20 Minuten schneller. Die zwei Zinnselenide reagierten früher als Antimonselenid. Die Umwandlung begann für das SnSe-Reaktionsgemisch nach 20 Minuten und für SnSe₂ nach 30 Minuten Mahldauer. Bei der Anwendung von Zinnpulver mit kleinerer Korngröße konnte die mechanische Behandlung für die Zusammensetzung SnSe₂ um 10 Minuten verkürzt werden.

Die ternären Zusammensetzungen SnSb₂Se₄ und Sn₂Sb₆Se₁₁ wurden mit den gleichen Parametern wie die binären Phasen zur Verbindung umgewandelt. Beide Reaktionsmischungen verhielten sich bei der mechanischen Behandlung ähnlich. Die Zusammensetzung SnSb₂Se₄ vollzog eine vollständige Umwandlung zwischen Mahldauern von 15 und 25 Minuten. Ein Reaktion zu Sn₂Sb₆Se₁₁ erfolgte etwas später als zu SnSb₂Se₄, nämlich nach Zeiten von 15 bis 45 Minuten nach dem Beginn des Mahlprozesses.

7.2.4 Chalkogenidometallate

Die Chalkogenidometallate wurde durch Hydrothermalynthese in Kombination der in dieser Arbeit vorkommenden Elemente mit verschiedenen organischen Templaten hergestellt. Zwei Einkristallstrukturanalysen wurden mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Eine neue Kristallstruktur $[(C_3H_7)_2NH_2]_2 [Sn_2Se_6]$ mit einer bipyramidalen Grundstruktur der $[Sn_2Se_6]^{4-}$ -Einheit wurde gefunden. Eine weitere Struktur von $[(C_3H_7)_2NH_2]_4 [Sn_4Se_{10}] \cdot 4H_2O$ mit adamantanartiger Struktureinheit des Selenostannat-Anions $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$ bestätigt, abgesehen von geringen Abweichungen, die Angaben von [00FEH].

7.3 Ausblick

Für kalorimetrische Messungen in selenhaltigen Systeme kommt neben der Einwurfmethode noch die Methode des direkten Mischens als sinnvolle Alternative in Betracht. Da bei dieser Methode sich die einzelnen Komponenten erst im Kalorimeter bei gleicher Temperatur miteinander mischen, führt diese Methode zu genaueren Werten und eignet sich besser für die selenhaltigen Systeme.

Um das Phasendiagramms im ternären Gebiet komplett aufzuklären, werden weitere Untersuchungen in dem metallischen Bereich des Gibbschen Dreiecks benötigt. Auf der metallischen Seite, nahe dem Rand des Gibbschen Dreiecks sollte ein Schnitt untersucht werden, um den Einfluß der binären Phasengleichgewichte auf das ternären Gebiet weiter aufzuklären.

Bei der Durchführung von Experimenten zur Reaktivität sollten Mahlprozesse nicht zu Probenentnahmen unterbrochen werden, da dies zu einem Energieverlust während der mechanischen Behandlung führt. Um das Verhalten eines Mahlprozesses genauer zu analysieren, müssen die Edukte kontinuierlich behandelt werden. Es gibt kommerziell erhältliche Messeinrichtungen, welche die Temperatur während des Mahlvorgangs überwachen, wodurch genaue Reaktions- bzw. Umwandlungszeiten bestimmt werden können.

Die Synthesevielfalt der Chalkogenidometallate kann durch Kombination der Amine, z. B. Anilin oder Halogenanilin und durch Zusatz eines weiteren reaktiveren Elements wie Schwefel erweitert werden. Eine Variation der Lösungsmittel und eine Änderung der Aufheizgeschwindigkeit, sowie die Temperzeit beeinflussen die Synthese. Ein anderes Verfahren, die IPDS-Messung, kann das Analysieren luftempfindlicher Kristalle drastisch vereinfachen.

8. Literatur

- [53HAN] H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A.-D. MEYER und G. STÖRGER; „Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271** (1953) 153-170.
- [57GLA] V. M. GLAZOV, M. S. MIRGALOVSKAYA und L. A. PETROVA; „New semi-conducting materials with the chalkopyrite structure“, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Tekhn.*, **10** (1957) 68-70.
- [57TID] N. W. TIDESWELL, KRUSEŸFŸH, McCULLOUGHŸJŸD; „The Crystal Structure of Antimony Selenide, Sb_2Se_3 “, *Acta Crystallographica* (1, 1948-23, 1967) **10** (1957) 99-102.
- [58ZHU] V. P. ZHUZE, V. M. SERGEEVA und E. L. SHTRUM; „Semiconducting Compounds with the General Formula ABX_2 “ *Soviet Physics - Technical Physics*, **3**, No. 10 (1958) 1925-1938.
- [60BON] E. BONNIER und R. CABOZ; „The estimation of free energy of mixing of certain ternary liquid metal alloys“, *C. R. Acad. Sci.*, **250** (1960) 527-529.
- [65ROS] W. ROSTOKER und J. R. DVORAK; „Interpretation of Metallographic Structures“ *Academic Press, INC. (London) LTD.* (1965).
- [65TOO] G. W. TOOP; „Predicting ternary activities using binary data“, *Trans. AIME*, **233** (1965) 850-855.
- [66BER] L. I. BERGER und A. E. BALANEVSKAYA; „Some Physicochemical, Thermal and Elastic Properties of Ternary Semiconductor Compounds of the Type $A^I B^{III} C_2^{VI}$ “, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2**, No. 8 (1966) 1514-1515.
- [66KRA] F. KRACEK; „Phase relations in the silver-tellurium system“, *Am. Mineral.*, **51** (1966) 14-28.
- [66PRI] A. PRINCE; „Alloy Phase Equilibria“ Elsevier Publishing Company Amsterdam London New York, 1966 42-112.
- [66PAL] L. S. PALATNIK und E. K. BELOVA; „The structure of semiconducting $Ag_2Te - Ga_2Te_3$ alloys“ *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mate.* **2** No. 6 (1966) 1025-1030.
- [66PAL2] L. S. PALATNIK und E. I. ROGACHEVA; „Ternary semiconductor chalcogenides of the type $A^I B^{III} C_2^{IV}$ “, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2** (1966) 659-666.
- [66PAL3] L. S. PALATNIK und E. I. ROGACHEVA; „On defective semiconductor phases of the type $A^I B_2^{III} C_8^{VI}$ “, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **2** (1966) 478-484.
- [67ERE] V. N. EREMENKO, G. M. LUKASHENKO und V. L. PRITULA; „Thermodynamic properties of liquid solutions of the system Ag-Ge“, *Inorg. Mater.*, **3** (1967) 1379-1384.

- [67KUB] O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS und C. B. ALCOCK; Metallurgical Chemistry, Pergamon Press, Oxford (1967).
- [67KUZ] V. G. KUZNETSOV, K. K. PALKINA und A. A. RESHCHIKOVA; „Investigation of the system $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ “, *Inorg. Mater.* **4** (1968) 585-590.
- [67PAL] L. S. PALATNIK und E. K. BELOVA; „Triple Chalcogenides of Gallium of the Type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ “, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **3** No. 6. (1967) 967-973.
- [67PAL2] L. S. PALATNIK und E. K. BELOVA; „Investigation of Regularities in $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}} - \text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ Type Semiconducting Systems“, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **3**, No. 12. (1967) 2194-2202.
- [67PAL3] L. S. PALATNIK und E. I. ROGACHEVA; „The equilibrium diagrams and structure of certain semiconducting alloys $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}\text{-B}_2^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ “, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **174** (1967) 80-83.
- [67STR] S. S. STREL'CHENKO, S. A. BONDAR', A. D. MOLODYK, A. E. BALANEVSKAYA und L. I. BERGER; „Mass-Spectrometric Study of the Sublimation Prozesses of a Ggroup of Ternary Compounds of the Type $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ “, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **41**, No. 12 (1967) 1679-1680.
- [68BEJ] R. BEJA und M. LAFFITTE; „Enthalpie de mélange des alliages liquides argent-gallium à 500 °C“, *C. R. Acad. Sci.*, **267C** (1968) 123-126.
- [68DAN] V. N. DANILIN und S. P. YATSENKO; „Thermodynamic properties of Ag-Ga alloys“, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metall.*, **3** (1968) 224-227.
- [68WOB] M. WOBST; „Der quasibinäre Schnitt $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ “, *J. Less-Common Metals*, **14** (1968) 77-81.
- [69RAN] K.-J. RANGE, G. ENGERT und A. WEISS; „Über das Verhalten von AgGaS_2 , AgGaSe_2 und AgGaTe_2 bei hohen Drucken“, *Z. Naturforschung*, **24** (1969) 1061-1062.
- [69WOB] M. WOBST und R. RENTZSCH; „Oberflächenspannung und Dichte des binären Systems Silber-Tellur im flüssigen Zustand“, *Z. Phys. Chem.*, **240** (1969) 36-39.
- [71McC] D. R. MCCANN und L. CARTZ; „High-Pressure Phase Transformations in Hexagonal and Amorphous Selenium“, *J. Chem. Physics*, **56** No. 6 2552-2554.
- [71MEL] B. T. MELEKH, N. B. STEPANOVA und S. A. SEMENKOVICH; „Thermodynamic Properties of Compounds in the Tin-Selenium System“, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **45** (8) (1971) 1144-1145.
- [71PRE] B. PREDEL und W. SCHWERMANN; „Binary Alloy Phase Diagrams Antimon-Selen“, *J. Inst. Met.*, **99** (1971) 169-173.
- [71WOB] M. WOBST; „Verlauf der Mischungslücken der binären Systeme Silber-Tellur, Indium-Tellur, Gallium-Tellur, Thallium-Tellur und Antimon-Selen“, *Scr. Metall.*, **5** (1971) 583-586.

- [72MAE] T. MAEKAWA, T. YOKOKAWA und K. NIWA; „Enthalpies of mixing in the liquid state IV. Bi + Se and Sb + Se“, *J. Chem. Thermodynamics*, **4** (1972) 873-878.
- [74BLA] R. BLACHNIK und F.-W. KASPER; „Zinn(II)halogenid-Zinn(II)chalkogenidsysteme“, *Z. Naturforsch.*, **29b** (1974) 159-162.
- [74CAS] R. CASTANET und M. LAFFITTE; „Phases solides intermédiaires du système argent-tellure“, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **11** (1974) 103-107.
- [74RAU] H. RAU; „Vapour composition and critical constants of selenium“ *J. Chem. Thermodyn.*, **6** (1974) 525-537.
- [75PRE] B. PREDEL, J. PIEHL und M. J. POOL; „Beitrag zur Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Thallium-Selen-, Wismut-Selen- und Antimon-Selen-Legierungen“, *Z. Metallkd.*, **66** (7) (1975) 388-395.
- [76GAT] B. GATHER; „Thermodynamische Daten und Strukturen von Schmelzen“ Ein Beitrag zum Verständnis der Schmelzen am Beispiel der Ia-Vb-VIb Systeme durch Messung und Rechnung der Phasenbeziehungen, Dissertation, Technische Universität Clausthal (1976).
- [76KAN] G. KANELIS, C. KAMBAS und J. SPYRIDELIS; „Preparation and DTA of Some $A^I B^{III} C_2^{VI}$ Compounds“ *Met. Res. Bull.*, **11**, No. 4 (1976) 429-435.
- [77LUK] H. L. LUKAS, E.-TH. HENIG und B. ZIMMERMANN; „Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data“, *Calphad*, **1** (1977) 225-236.
- [77PEL] A. D. PELTON und C. W. BALE; „Computational techniques for the treatment of thermodynamic data in multicomponent systems and the calculation of phase equilibria“, *Calphad*, **1** (1977) 253-273.
- [77SOM] F. SOMMER, B. PREDEL, D. ESCHENWECK und G. OEHME; „Einfluß einer Assoziatbildung auf das thermodynamische Verhalten von Legierungsschmelzen“, *Ber. Bunsenges.*, **81** (1977) 997-1000.
- [78BLA] R. BLACHNIK und B. GATHER; „Mischungen von GeTe, SnTe und PbTe mit Ag_2Te . Ein Beitrag zur Klärung der Konstitution der ternären Ag-IVb-Te Systeme (IVb = Ge, Sn., Pb)“, *J. Less-Common Met.*, **60** (1978) 25-32.
- [78GAT] B. GATHER und R. BLACHNIK; „Temperature-composition diagrams in the $Ag_2(VIb)-(Vb)$ sections of the ternary Ag-(Vb)-(VIb) systems“, *J. Less-Common Met.*, **58** (1978) 7-12.
- [79WIE] H. WIEDEMEIER und F. J. CSILLAG; „The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe“ *Z. Kristall.*, **149** (1979) 17-29.
- [80MIN] T. MINAGAWA; „Common Polytypes of SnS₂ and SnSe₂“ *J. Physical Society of Japan*, **49** No. 6 (1980) 2317-2318.

- [81BAL] L. BALDE, B. LEGENDRE, C. SOULEAU P. KHODADAD und J. R. DIDRY; „Capacité Calorifique de L' Alliage $\text{Sn}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ À l'État Solide Entre 375 et 1135 K“ *J. Less-Common Met.*, **80** (1981) 45-50.
- [81KIS] P. KISTAIAH, Y. C. VENUDHAR, K. SATHYANARAYANA MURTHY, L. IYENGAR und K. V. KRISHNA RAO; „Anomalous Thermal Expansion of Silver Gallium Telluride“, *J. Appl. Cryst.* **14** (1981) 281-284.
- [81SCH] H. G. VON SCHNERING und H. WIEDEMEIER; „The high temperature structure of β -SnS and β -SnSe and the B16-to-B33 type λ -transition path“, *Z. Krist.* **156** (1981) 143-150.
- [81WIE] H. WIEDEMEIER, G. PULTZ, U. GAUR und B. WUNDERLICH; „Heat capacity measurements of SnSe and SnSe₂“, *Thermochem. Acta.*, **43** (1981) 297-303.
- [82ALE] E. A. ALESHINA und V. P. ZLOMANOV; „Investigation of the p-T-x Diagram of the Sn-Se system“, *Inorg. Mater.*, **18** (6) (1982) 765-767.
- [82LUK] H. L. LUKAS, J. WEISS und E.-T. HENIG; „Strategies for the calculation of phase diagrams“, *Calphad*, **6** (1982) 229-251.
- [82MUK] A. K. MUKHERJEE, U. DHAWAN, K. D. KUNDRA, M. MONDAL und S. Z. ALI; „X-ray Study of SnSe-Sb₂Se₃“, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **20** (1982) 681-684.
- [82OKA] H. OKAMOTO und L. E. TANNER in: Binary Alloy Phase Diagrams, **3**, ASM Handbook International, (1994) 107.
- [82SOM1] F. SOMMER; „Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys I. Basic concepts“, *Z. Metallkd.*, **73** (1982) 72-76.
- [82SOM2] F. SOMMER; „Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys II. Numerical treatment and results“, *Z. Metallkd.*, **73** (1982) 77-86.
- [82TSC] C. G. TSCHAKAROV, G. G. GOSPODINOV und Z. BONTSHEV; „Über den Mechanismus der mechanochemischen Synthese anorganischer Verbindungen“, *J. Solid State Chem.*, **41** (1982) 244-252.
- [83GUI] M. GUITTARD, C. CARCALY, E. BARTHÉLÉMY, A. MAZURIER, G. KELLE und J. FLAHAUT; „Propriétés structurales et électriques du composé Ag_9GaTe_6 “ *C. R. Acad. Sc. Paris*, **296** Série II (1983) 973-977.
- [83HAR] J.-Y. HARBEC, B. M. POWELL und S. JANDL; „Lattice dynamics of SnSe₂“, *The American Physical Society*, **28** (1983) 7009-7013.
- [83HEN] E.-T. HENIG, U. KATTNER und G. PETZOW; „Calculation and representation of phase equilibria in multicomponent systems“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87** (1983) 769-776.

- [83LAG] R. LAGNIER und C. AYACHE; „Specific heat of the semiconducting layers compound SnSe₂, at low temperatures“, *Solid State Communications*, **48** No. 1 (1983) 65-68.
- [83QAD] S. B. QADRI, Z. REK; A. W. WEBB, E. F. SKELTON und S. A. WOLF; „High Pressure Structural Phase Transition in AgGaTe₂“, *J. Appl. Phys.*, **54** (12), Decembe (1983) 6897-6899.
- [83SMI] P. K. SMITH; „Structure Determination of SnSb₂Se₄ and Sn₂Sb₄Se₈ by High-Resolution Electron Microscopy“, *Acta. Crystall.*, **39** ASBSD 41 (1983) 84-87.
- [84GAT] B. GATHER und R. BLACHNIK; „A simple heat flow calorimeter and the excess enthalpies of (gold + gallium) and (gold + indium)“, *J. Chem. Thermodyn.*, **16** (1984) 487-495.
- [84MAZ] A. MAZURIER, S. JAULMES und M. GUITTARD; „Caractérisation et étude structurale d’un nouveau tellurure double d’argent et du gallium Ag_{0,317}Ga_{0,561}Te“ *C. R. Acad. Sc. Paris*, **299** Série II, n° 13 (1984) 861-863.
- [84PET] G. PETZOW, E.-TH. HENIG, U. KATTNER und H. L. LUKAS; „Der Beitrag thermodynamischer Rechnung zur Konstitutionsforschung“, *Z. Metallkd.*, **75** (1984) 3-10.
- [85ALI] M. A. ALIDZHANOV, M. ALIZADE und A. GURSHUMOV; „Das System SnSe-Sb“, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **21** No. 9 (1985) 1471-1472.
- [85BLA] R. BLACHNIK und E. IRLE; „Das System Gallium-Tellur“, *J. Less-Common Met.*, **113** (1985) L1-L3.
- [85RAB] A. RABENAU; *Angew. Chem.* **97** (1985) 1017-1032
- [85MUR] J. L. MURRAY; „Binary Alloy Phase Diagrams Ga-Te (Gallium – Tellurium)“ *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **6** No. 4 (1985) 1168-1169.
- [85PAL] B. PALOSZ, S. GIERLOTKA und F. LÉVY; „Polytypism of SnSe₂ Crystals Grown by Chemical Transport: Structures of Six Large-Period Polytypes of SnSe₂“ *Acta. Cryst.*, **C41** (1985) 1404-1406.
- [86JÖS] B. JÄSSON und J. AGREN; „Thermodynamic assessment of Sb-Sn system“ *Materials Science and Technology*, **2** (1986) 913-916.
- [86SHA] R. C. SHARMA und Y. A. CHANG; „The Se-Sn (Selenium-Tin) System“ *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **7** (1) (1986).
- [87IRL] E. IRLE, B. GATHER, R. BLACHNIK, U. KATTNER, H. L. LUKAS und G. PETZOW; „Mischungsenthalpien der Schmelze und thermodynamische Optimierung des Systems Gallium-Tellur“ *Z. Metallkunde* **78** H. 8 (1987) 535-543.
- [87CHA] C. CHAKUROV, V. RUSANOV und J. KOICHEV; „The Effect of Inert Additives on the Explosive Mechanochemical Synthesis of some Metal Chalcogenides“, *J. Solid State Chem.*, **71** (1987) 522-529.

- [87KAT] I. KATAYAMA, J. NAKAMURA, T. NAKAI und Z. NOZUKA; „Activity measurements of liquid Ga-Te and Ga-Sb alloys by EMF method with solid electrolyte“, *Trans. JIM*, **28** (1987) 129-134.
- [87KOT] P. K. KOTCHI, R. CASTANET und J.-C. MATHIEU; „Etude Thermodynamique des Alliages Etain-Selenium“, *Z. Metallkd.*, **78** H. 10 (1987) 714-720.
- [87KRÄ] V. KRÄMER, H. HIRTH, W. HOFHERR und H.-P. TRAH; „Phase studies in the systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$, $\text{ZnSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ and $\text{ZnS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ “, *Thermochimica Acta* **112** (1987) 89-94 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- [88GLA] V. M. GLAZOV, L. M. PAVLOVA, A. L. LOMOV und E. B. IL'INA; „Thermodynamic properties of Gallium-Tellurium and Indium-Tellurium melts“, *Russ. J. Phys. Chem.*, **62** (1988) 462-465.
- [88GUI] M. GUITTARD; „Silvertellurid (Ag_2Te) - Galliumtellurid (Ga_2Te_3) System intermediate Phase“ Structural Determination and Phase Diagram *Mater. Res. Bull.*, **23**, No. 2 (1988) 217-225.
- [88KOT] P. K. KOTCHI, M. GILBERT und R. CASTANET; Thermodynamic behaviour of the Sn-Te, Pb-Te, Sn-Se and Pb-Se melts according to the association model“, *J. Less-Common Met.*, **143** (1988) L1-L16.
- [88PRI] A. PRINCE; In Ternary Alloys: „A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams“ Editor: G. Petzow, G. Effenberg Vol. II, VCH, Weinheim (1988) 159-163.
- [89BAR] I. BARIN; Thermochemical Data of Pure Substances, Part I + II, VCH, Weinheim (1989).
- [89GHO] G. GHOSH, H. L. LUKAS und L. DELAEY; „A Thermodynamic Assessment of the Sb-Se System“ *Z. Metallkd.*, **80** (9) (1989) 663-668.
- [89SCH] I. SCHEWE, P. BÖTTCHER und H. G. VON SCHNERING; „The crystal structure of Tl_5Te_3 and its relationship to the Cr_5B_3 type“, *Z. Kristallogr.*, **198** (1989) 287-298.
- [89SRI] S. SRIKANTH und K. T. JACOB; „Activities in liquid Ga-Te alloys at 1120K“, *Thermochim. Acta*, **153** (1989) 27-35.
- [90BAR] M. R. BAREN; The Ag-Ga (Silver-Gallium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **11** No. 4 (1990) 334-339.
- [90KAK] F. KAKINUMA, S. OHNO und K. SUZUKI; „Heat capacities of Liquid Sb-Se and Bi-Se Alloys“ *J. Non-Crystalline Solids*, **117/118** (1990) 575-578.
- [90KAT] U. R. KATTNER; „Binary Alloy Phase Diagrams Ga-Te (Gallium-Tellurium)“ 2. Edition, **2** (1990) 1864-1865.
- [90SOM] F. SOMMER; Thermodynamic properties of compound forming liquid alloys“, *J. Non-Cryst. Solids*, **117/118** (1990) 505-512.

- [91DIN] A. T. DINSDALE; „SGTE Data for pure elements“, *Calphad*, **15** (1991) 317-425.
- [91FES] P. FESCHOTTE und P. BASS; „Un nouveau composé intermétallique très timide: AgGa“ *J. Less-Common Metals*, **171** (1991) 157-162.
- [91KAR] I. KARAKAYA und W. T. THOMPSON; „The Ag-Te (Silver - Tellurium) System“ *J. Phase Equilibria*, **12** No. 1 (1991) 56-63.
- [91GUI] M. GUITTARD, J. RIVET, F. ALAPINI, A. CHILOUET und A.-M. LOIREAU-LOZAC'H; „Description du système ternaire Ab-Ga-Te“ *J. Less-Common Metals* **170** (1991) 373-392.
- [91OKA] H. OKAMOTO und T. B. MASSALSKI; „Phase Diagram Updates Ag-Ga (Silver-Gallium)“ *J. Phase Equilibria*, **12** No. 2 (1991) 148-168.
- [92BOO] S. BOONE und O. J. KLEPPA; „Enthalpies of formation for Group IV selenides (GeSe₂, GeSe₂(am) SnSe, SnSe₂, PbSe) by direct combination drop calorimetry“, *Thermochemica Acta.*, **197** (1992) 109-121.
- [92LIU] HUIFANG LIU und L. L. Y. CHANG; „Phase relations in systems of tin chalcogenides“, *J. Phase Equilibria*, **13** (1992) 532-541.
- [92LUK] H. L. LUKAS und S. G. FRIES; „Demonstration of the use of ‚BINGSS‘ with the Mg-Zn system as example“, *J. Alloys and Compounds*, **185** (1992) 183-190.
- [92MÜL] U. MÜLLER; „Anorganische Strukturchemie“ Teubner Studienbücher, Stuttgart (1992).
- [92OH] CHANG-SEOK OH und DONG NYUNG LEE; „Thermodynamic Assessment of the Ga-Te System“ *Calphad*, **16** No. 3 (1992) 317-330.
- [92OKA] H. OKAMOTO; „Phase Diagram Updates Ag-Ga (Silver-Gallium)“ *J. Phase Equilibria*, **13** No. 3 (1992) 324-325.
- [93ALD] F. ALDINGER und H. J. SEIFERT; „Konstitution als Schlüssel zur Werkstoffentwicklung“, *Z. Metallkd.*, **84** (1993) 2-10.
- [93CHA] G. CHATTOPADHYAY und J. M. JUNEJA; „A thermodynamic database for tellurium bearing systems relevant to nuclear technology“, *J. Nuclear Mater.*, **202** (1993) 10-28.
- [93GHO] G. GHASH; „The Sb-Se (Antimon-Selenium) System“, *J. Phase Equilibria*, **24** No. 6 (1993) 753-763.
- [93SHE] W. S. SHELDRIK und H. G. BRAUNBECK; „Darstellung und Kristallstruktur von Ethylendiammonium-Selenostannaten(IV) sowie von [2SnSe₂-en]_∞“, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993) 1300-1306.
- [94KRI] H. KRISCHNER und B. KOPPELHUBER-BITSCHNAU; „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“ Vieweg 5.neubearbeitete Auflage (1994) 21-41.

- [94JUL] C. JULIEN, I. IVANOV, C. ECREPONT und M. GUITTARD; „Optical and Electrical Properties of Ga₂Te₃ Crystals“ *Phys. Stat. sol. (a)* **145** (1994) 207 (1994) 207-215.
- [94PAT] S. PATEL, Sardar Patel Univ., Gujarat, India. Private Communication. (1994).
- [94YAM] K. YAMAGUCHI, K. KAMEDA, Y. TAKEDA und K. ITAGAKI, „Measurements of High Temperature Heat Content of the II-VI and IV-VI (II: Zn, Cd IV: Sn, Pb VI: Se, Te) Compounds“, *Materials Transactions, JIM*, **35** No. 2 (1994) 118-124.
- [95CAM] J. CAMPBELL, D. P. DICOMMO, H. P. A. MERCIER, A. M. PIRANI, G. J. SCHROBILIGEN und M. WILLUHN; „Synthesis ⁷⁷Se and ¹¹⁹Sn NMR Study, and X-ray Crystal Structure of the Sn₄Sn₁₀⁴⁻“, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 6265-6272.
- [95CHI] J. CHITRALEKHA, K. RAVIPRASAD, E. S. R. GOPAL und K. CHATTOPADHYAY; „Formation of metastable π phase in mechanically alloyed tellurium-rich Ag-Te alloys“, *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 1277-1281.
- [95HOL] A. F. HOLLEMANN und E. WIBERG; „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ Walter de Gruyter, Berlin New York 101. Auflag (1996).
- [95LUK] H. L. LUKAS, S. FRIES, U. KATTNER und J. WEISS; *BINGSS, BINFKT, TERGSS* and *TERFKT* Reference Manual, Version 95-1 (1995).
- [95RÖM] Römpp Chemielexikon, 9. Auflag, CD-ROM, Thieme-Verlag, Stuttgart (1995)
- [95SCH] H. SCHMALZRIED; „Chemical kinetics of solids“, VCH, Weinheim (1995).
- [95SIE] SIEMENS; „Integrated System for the Determination of Crystal Structures from Diffraction Data, Release 5.03 (1995).
- [96CAM] J. CAMPBELL, L. A. DEVEREUX, M. GERKEN, H. P. A. MERCIER, A. M. PIRANI und G. J. SCHROBILIGEN; „DiTin(IV) Chalkogenide Anions: ⁷⁷Se, ¹¹⁹Sn and ¹²⁵Te Solution NMR Study of the Sn₂Ch₆⁴⁻ and Sn₂Ch₇⁴⁻ (Ch = Se, Te) Anions, X-ray Crystal Structure and Raman Spectra of K⁺(N(CH₃)₄)₃Sn₂Se₆⁴⁻, (enH⁺)₂(2,2,2-crypt-K⁺)₂ Sn₂Te₆⁴⁻, and X-ray Crystal Structure of K⁺(2,2,2-crypt-K⁺)₂ HOSnTe₃³⁻ and K⁺(2,2,2-crypt-K⁺)₂ HOSnTe₃³⁻-en“, *Inorg. Chem.*, **35** (1995) 2945-2962.
- [96FEU] Y. FEUTELAIS, M. MAJID, B. LEGENDRE und S. G. FRIES; „Phase diagram investigation and proposition of a thermodynamic evaluation of the tin-selenium system“, *J. Phase Equilibria*, **17** (1996) 40-49.
- [96PDF] *Powder Diffraction File Inorganic*, PDF2JCPDS-International Centre for Diffraction Data, CD-ROM (1996).
- [96JUL] C. JULIEN, I. IVANOV, A. KHELFA, F. ALAPINI und M. GUITTARD; „Characterization of the Ternary Compounds AgGaTe₂ and AgGa₅Te₈“ *Journal of materials science* **31** (1996) 3315-3319.

- [96MÜL] A. MÜLLER; „Untersuchungen im System Cu-As-S. Phasenverhältnisse und Reaktionswege“, Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1996).
- [96PAR] C.-W. PARK, M. A. PELL und J. A. IBERS; „Electrochemical Synthesis of $[\text{NET}_4]_2[\text{enH}]_2[\text{Ge}_2\text{Se}_6]$ and $[\text{NET}_4]_4[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$ “, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 4555-4558.
- [96SCH] A. SCHLIEPER; „Thermodynamische Untersuchungen in tellurhaltigen Mehrkomponentensystemen gebildet mit Elementen der IIIb, Ivb und Vb-Gruppen“, Dissertation, Universität Osnabrück (1996).
- [96SCH2] A. SCHLIEPER und R. BLACHNIK; „Calorimetric investigations of liquid Ge-Te and Si-Te alloys“, *J. Alloys Compds.*, **235** (1996) 237-243.
- [96TAK] L. TAKACS und M. A. SUSOL; „Gradual and Combustive Mechanochemical Reactions in the Sn-Zn-S System“, *J. Solid State Chem.*, **121** (1996) 394-399.
- [97CHA] C. H. CHANG, A. DAVYDOV, B. J. STANBERY und T. J. ANDERSON; „Thermodynamic assessment of selenium unary system“, *XXVI Calphad Conference*, Palm Coast, Florida (1997), Abstracts, 24.
- [97BOR] H. BORRMANN, A. M. PIRANI und G. J. SCHROBILGEN; „ $(\text{K}^+)_2(18\text{-crown-6-K}^+)_2[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}\cdot 4\text{en}$: an $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ Anion with a Short Sn...Sn Distance“, *Acta Cryst.*, **C53** (1997) 1004-1006.
- [97FAR] L. J. FARRUGIA; ORTEP-3 for Windows, *J. Appl. Crystallogr.* (1997) 564.
- [97HUN] R. HUNDT; KPLOT, ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn (1997).
- [97SCH] O. SCHULZ; „Optimierung der Kugelmühlen-Mahlung“, Teil I: Bestimmung der Haupt-Einflußfaktoren, *cfi/Ber. DKG*, **74** (1997) 195-199.
- [98LIU] L. LIU, L. LU, M. O. LAI, M. MAGINI, G. T. FEI und L. D. ZHANG; „Different pathways of phase transition in a V-Si system driven by mechanical alloying“, *Materials Research Bulletin.*, **33** No. 4 (1998) 539-545.
- [99BLA] R. BLACHNIK und E. KLOSE; „The excess enthalpies of liquid Bi-Sb-Se alloys“, *Thermochimica Acta* **337** (1999) 201-208.
- [99RÖM] F. RÖMERMANN; „Experimentelle und rechnerische Ermittlung der Exzeßenthalpien und Phasengleichgewichte in mehrkomponentigen chalcogenhaltigen Systemen“, Dissertation, Universität Osnabrück (1999).
- [00FEH] A. FEHLKER; „Synthese, Struktur und Eigenschaften nanoporöser chalcogenidometallate“, Dissertation, Universität Osnabrück (2000).
- [00KLO] E. KLOSE; „Untersuchungen in mehrkomponentigen chalcogenhaltigen Systemen“, Dissertation, Universität Osnabrück (2000).

- [MÜLLER]** A. MÜLLER; „Reaktivität im Systeme Kupfer-Arsen-Schwefel und inden entsprechenden Randsystemen“, Dissertation, Universität Osnabrück (2000).
- [GMELIN]** „Handbook of Inorganic an Organic Chemistry“, Prepared and issued by Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Mac-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. 8th edition B **46** 130-135.

9. Anhang

9.1 Messergebnisse des Systems Ag-Ga-Te

9.1.1 Thermoanalytische Messergebnisse

Tab. 9-1: Zusammensetzungen und Einwaagen des quasibinären Schnittes $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$.

Proben-Nr.	Zusammensetzung			Einwaage /g			
	x_{Ag}	x_{Ga}	x_{Te}	m_{Ag}	m_{Ga}	m_{Te}	m_{ges}
1	0,6667	0,0000	0,3333	1,8859		1,1156	3,0015
2	0,6458	0,0125	0,3417	0,7675	0,0097	0,4801	1,2573
3	0,6250	0,0250	0,3500	0,6153	0,0159	0,4078	1,0390
4	0,6042	0,0375	0,3583	0,6353	0,0255	0,4459	1,1067
5	0,5833	0,0500	0,3667	0,6204	0,0344	0,4616	1,1164
6	0,5625	0,0625	0,3750	0,5544	0,0398	0,4369	1,0311
7	0,5417	0,0750	0,3833	0,5550	0,0497	0,4646	1,0693
8	0,5000	0,1000	0,4000	0,4732	0,0614	0,4500	0,9846
9	0,4792	0,1125	0,4083	0,5152	0,0782	0,5195	1,1129
10	0,4375	0,1375	0,4250	0,4232	0,0860	0,4866	0,9958
11	0,4167	0,1500	0,4333	0,4033	0,0942	0,4942	0,9917
12	0,3333	0,2000	0,4667	0,3227	0,1249	0,5335	0,9811
13	0,2667	0,2400	0,4933	0,2626	0,1537	0,5781	0,9944
14	0,2500	0,2500	0,5000	0,2561	0,1660	0,6073	1,0294
15	0,2000	0,2800	0,5200	0,1945	0,1757	0,5971	0,9673
16	0,1905	0,2857	0,5238	0,5731	0,5557	1,8646	2,9934
17	0,1688	0,2987	0,5325	0,1687	0,1929	0,6291	0,9907
18	0,1667	0,3000	0,5333	0,1684	0,1962	0,6383	1,0029
19	0,1333	0,3200	0,5467	0,1335	0,2078	0,6491	0,9904
20	0,0833	0,3500	0,5667	0,0832	0,2266	0,6717	0,9815
21	0,0714	0,3571	0,5714	0,0741	0,2376	0,6960	1,0077
22	0,0667	0,3600	0,5733	0,0682	0,2380	0,6938	1,0000
23	0,0583	0,3650	0,5767	0,0597	0,2416	0,6986	0,9999
24	0,0500	0,3700	0,5800	0,0513	0,2452	0,7035	1,0000
25	0,0417	0,3750	0,5833	0,0415	0,2440	0,6944	0,9799
26	0,0333	0,3800	0,5867	0,0343	0,2524	0,7133	1,0000
27	0,0250	0,3850	0,5900	0,0257	0,2561	0,7182	1,0000
28	0,0167	0,3900	0,5933	0,0176	0,2583	0,7192	0,9951
29	0,0083	0,3950	0,5967	0,0086	0,2634	0,7281	1,0001
30	0,0000	0,4000	0,6000		0,8028	2,1996	3,0024

Tab. 9-2: Endotherme Effekte der Proben im System $\text{Ag}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$.

Proben-Nr.	x_{Ga}	Thermische Effekte /°C					identifizierte Phasen
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	
1	0,0000		149,8		802,2	960,6	Ag ₂ Te
2	0,0125		149,1	669,1		925,4*	
3	0,0250	33,6	148,9	667,7	721,1*	896,1*	
4	0,0375	32,4	148,7	660,8	716,5	830,6*	
5	0,0500		149,0	674,4	720,7	794,8*	
6	0,0625		628,4	685,0	715,7	769,6*	
7	0,0750			684,8	720,2	769,5*	
8	0,1000			678,9	713,9*		
9	0,1125	32,1		682,3	709,3*		
10	0,1375			684,7	695,8*		
11	0,1500		643,4	681,0	692,6		
12	0,2000			682,0	713,9*		
13	0,2400			678,0	720,0	753,1*	
14	0,2500			681,8	723,8	AgGaTe ₂	
15	0,2800			680,0	725,7		728,2
16	0,2857				732,0		
17	0,2987				732,9	752,6*	
18	0,3000				732,2	760,0*	
19	0,3200				732,2	769*	
20	0,3500				726,0	762,8	
21	0,3571				732,4	768,9	
22	0,3600					768,1	
23	0,3650					774,8	
24	0,3700					778,6	
25	0,3750				761,9	778,1	
26	0,3800				787,6		
27	0,3850				788,7		
28	0,3900				784,7	789,6	
29	0,3950				786,7	796,0	
30	0,4000					792,4	
1 ^t	0,0000		149,5		798,0	959,7	Ag ₂ Te
2 ^t	0,0125		150,3		733,0	928,7	
3 ^t	0,0250		149,5		710,7	892,8*	
4 ^t	0,0375		149,5	655,5	709,1	842,4*	
5 ^t	0,0500		149,1	652,2	712,9	860,6*	
6 ^t	0,0625				718,7	781,0*	
7 ^t	0,0750			667,9	722,8	752,9*	
11 ^t	0,1500			682,5	? ⁷		
13 ^t	0,2400			674,6	714,6		
14 ^t	0,2500			680,0	713,8	AgGaTe ₂	
15 ^t	0,2800				721,6		728,2
30 ^t	0,4000					791,0	Ga ₂ Te ₃

*: Auswertung ausgehend von der Spitze des Schmelzpeaks.

^t: Proben wurden vier Wochen bei 600 °C getempert.

⁷ Die Abkühlkurve zeigte sich ein Doppelpeak. Dieser lies sich jedoch nicht auswerten.

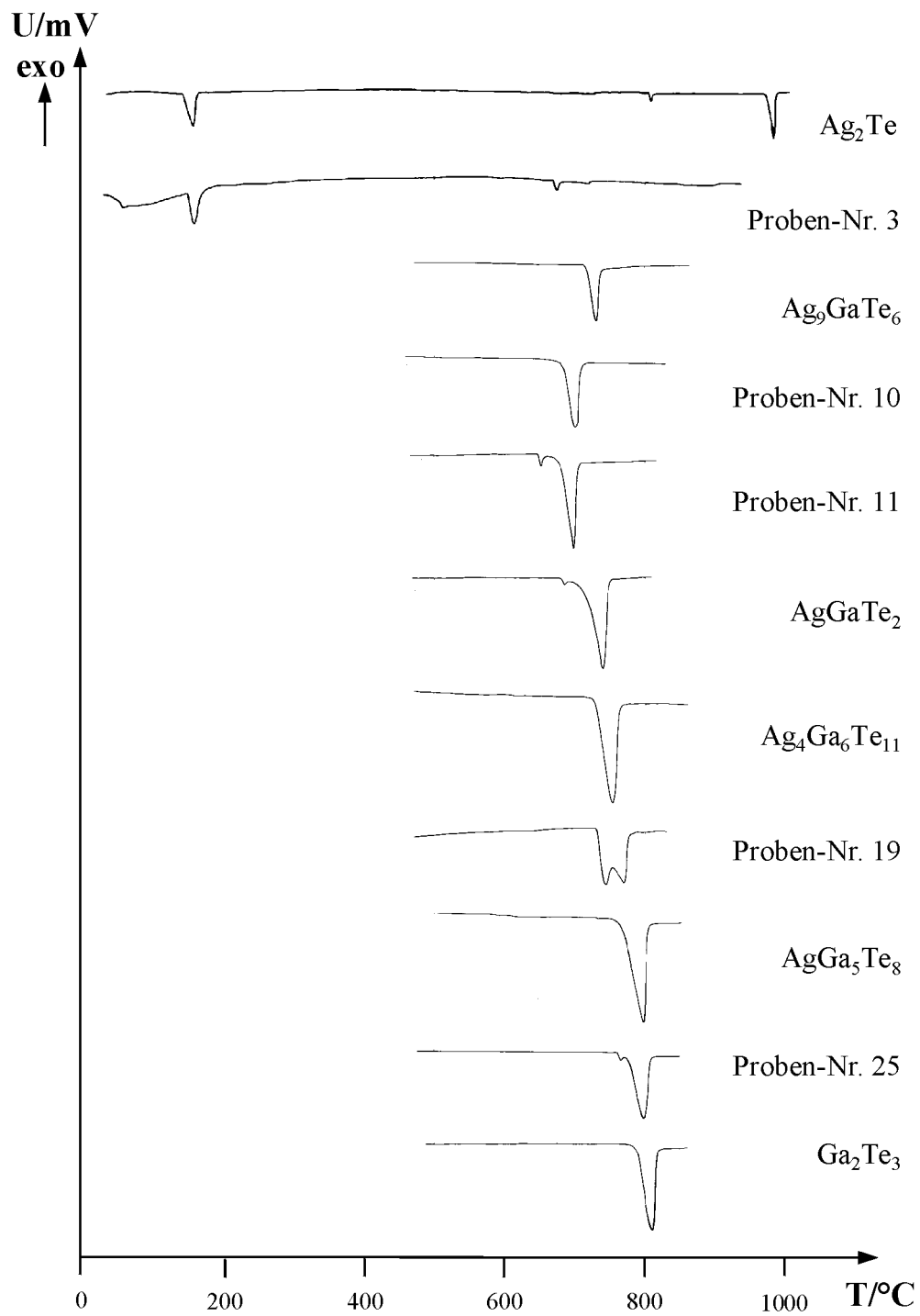


Abb. 9-1: DTA-Kurven von Verbindungen sowie Proben in deren thermischer Umgebung.

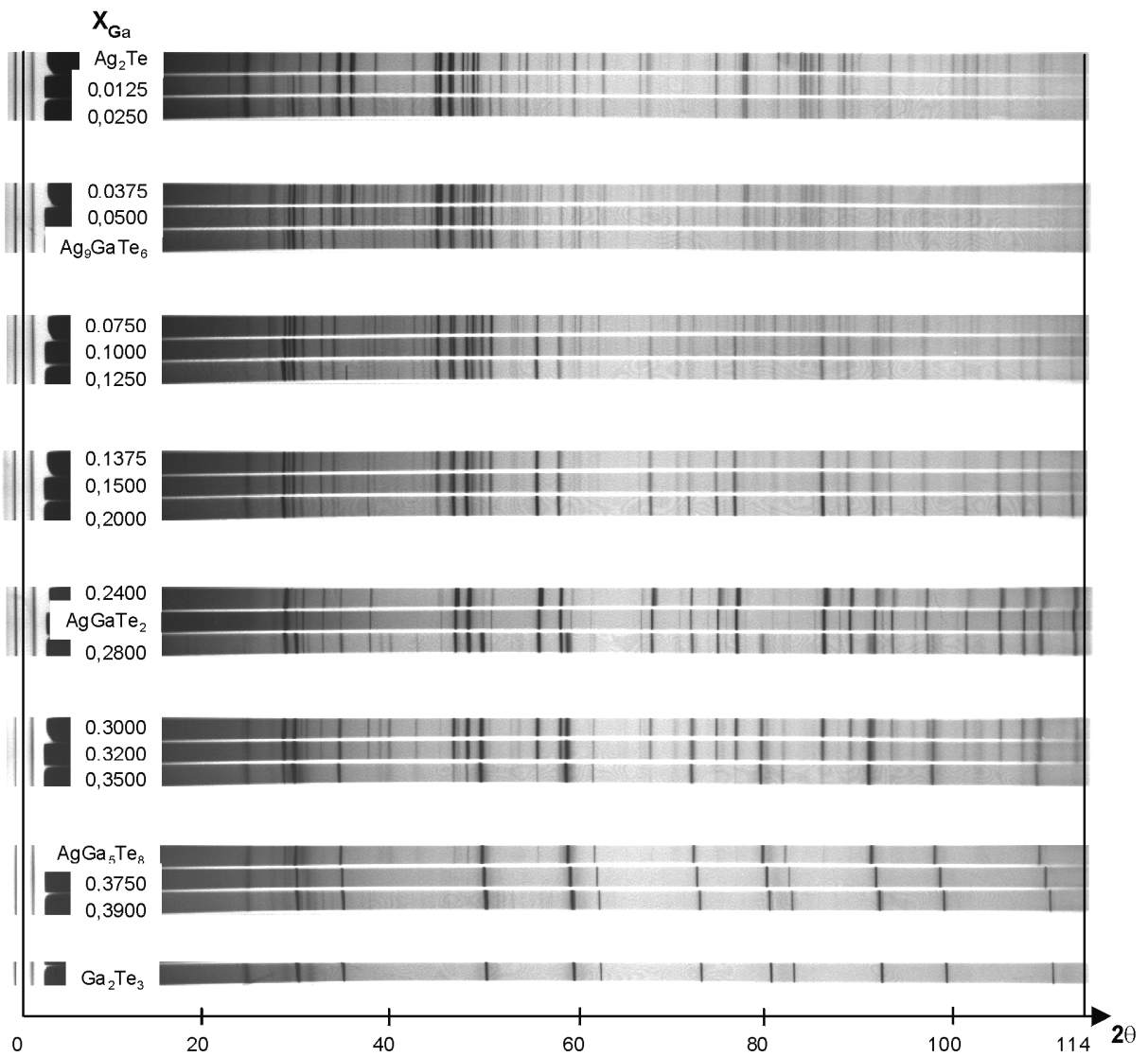


Abb. 9-2: Diffraktogrammen von Verbindungen sowie Proben in deren Umgebung.

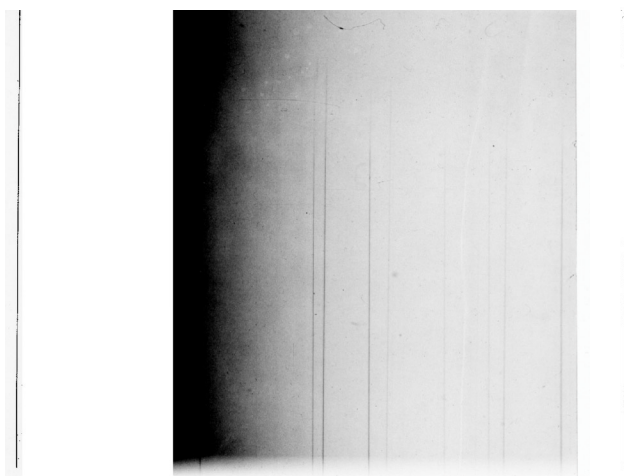


Abb. 9-3: Heizkameraaufnahme der Phase AgGaTe_2 .

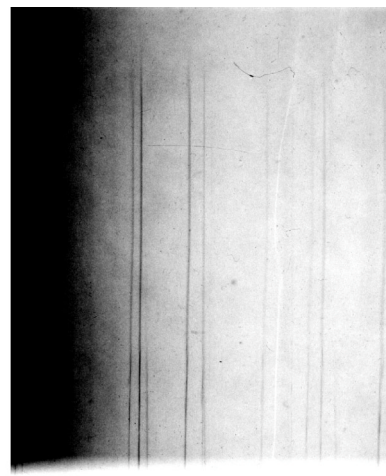


Abb. 9-4: Heizkameraaufnahme der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,2857$.

9.1.2 Röntgenographische Messergebnisse

Tab. 9-3: Indizierung der Gitterkonstanten der Proben $x_{\text{Ga}} = 0,2500$ und $0,2800$.

Probe 14 AgGaTe ₂ ($x_{\text{Ga}} = 0,2500$)								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
15,854	1	0	1	15,871	-1,70	1,2	5,5854	5,5795
24,882	1	1	2	24,883	-0,02	100,00	3,5755	3,5755
26,420	1	0	3	26,423	-0,31	2,2	3,3708	3,3704
28,280	2	0	0	28,274	0,59	2,0	3,1532	3,1538
29,854	0	0	4	29,853	0,02	1,3	2,9905	2,9905
32,588	2	1	1	32,587	0,07	3,6	2,7455	2,7456
39,101	2	1	3	39,084	1,66	0,9	2,3019	2,3029
40,419	2	2	0	40,414	0,54	21,5	2,2298	2,2301
41,592	2	0	4	41,583	0,88	43,0	2,1696	2,1700
43,696	3	0	1	43,676	2,06	1,3	2,0699	2,0708
48,041	3	1	2	48,044	-0,38	26,3	1,8923	1,8922
50,074	1	1	6	50,076	-0,19	13,4	1,8202	1,8201
51,047	2	2	4	51,047	0,03	0,9	1,7877	1,7877
57,473	3	2	3	57,479	-0,66	1,0	1,6022	1,6020
58,484	4	0	0	58,482	0,19	5,1	1,5769	1,5769
61,007	4	1	1	61,011	-0,41	0,9	1,5176	1,5175
62,016	0	0	8	62,017	-0,08	2,5	1,4953	1,4953
64,530	3	3	2	64,536	-0,63	4,0	1,4429	1,4428
65,263	4	1	3	65,273	-0,97	0,8	1,4285	1,4283
66,212	4	2	0	66,206	0,68	8,8	1,4103	1,4104
	3	1	6	66,224	-1,17			1,4101
Probe 15 $x_{\text{Ga}} = 0,2800$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.139	1	1	2	25.136	0,32	100,0	3.5396	3.5401
28.699	2	0	0	28.680	1,95	2,9	3.1081	3.1101
29.944	0	0	4	29.935	0,86	2,8	2.9817	2.9825
33.061	2	1	1	33.038	2,20	1,6	2.7073	2.7091
41.006	2	2	0	41.007	-0,16	16,0	2.1993	2.1992
41.941	2	0	4	41.935	0,57	41,7	2.1524	2.1526
48.710	3	1	2	48.705	0,45	19,2	1.8679	1.8681
50.334	1	1	6	50.321	1,32	16,6	1.8114	1.8118
	2	1	5	50.343	-0,87			1,8111
59.373	4	0	0	59.386	-1,30	3,2	1.5554	1.5551
62.205	0	0	8	62.202	0,36	2,8	1.4912	1.4912
65.435	—	—	—	—	—	2,1	1.4252	
66.832	3	1	6	66.852	-1,95	6,9	1.3987	1.3984

Tab. 9-4: Indizierung der Gitterkonstanten der Proben $x_{\text{Ga}} = 0,2857 - 0,3000$.

Probe 16 $x_{\text{Ga}} = 0,2857$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25,000	1	1	2	24,999	0,3	65,0	3,5590	3,5590
28,401	2	0	0	28,489	-8,74	3,0	3,1400	3,1306
29,797	0	0	4	29,839	-4,19	2,0	2,9960	2,9919
40,798	2	2	0	40,727	7,01	100,0	2,2100	2,2136
41,806	2	0	4	41,726	7,99	66,0	2,1590	2,1630
48,404	3	1	2	48,384	1,96	95,0	1,8790	1,8797
50,197	1	1	6	50,121	7,55	31,0	1,8160	1,8186
51,409	3	1	3	51,486	-7,74	3,0	1,7760	1,7735
59,013	4	0	0	58,959	5,31	27,0	1,5640	1,5653
61,982	0	0	8	61,985	-0,25	14,0	1,4960	1,4959
65,033	3	3	2	65,042	-0,87	28,0	1,4330	1,4328
66,388	3	2	5	66,465	-7,65	48,0	1,4070	1,4056
66,817	4	2	0	66,762	5,56	2,0	1,3990	1,4000
67,417	4	0	4	67,476	-5,85	2,0	1,3880	1,3869
Probe 17 $x_{\text{Ga}} = 0,2987$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.312	2	2	1	25.307	0,52	100,0	3.5158	3.5165
28.953	4	0	0	28.948	0,51	3,5	3.0814	3.0819
30.006	0	0	2	30.002	0,32	2,0	2.9757	2.9760
41.411	4	4	0	41.399	1,21	16,1	2.1786	2.1792
42.183	4	0	2	42.178	0,53	39,3	2.1405	2.1408
42.832	4	1	2	42.840	-0,83	1,8	2.1096	2.1092
49.150	6	2	1	49.145	0,49	19,1	1.8522	1.8524
50.508	2	2	3	50.503	0,51	12,1	1.8055	1.8057
51.964	4	4	2	51.967	-0,31	1,2	1.7583	1.7582
59.981	8	0	0	59.984	-0,29	3,4	1.5410	1.5410
62.355	0	0	4	62.354	0,14	2,4	1.4880	1.4880
66.151	6	6	1	66.155	-0,42	2,3	1.4115	1.4114
67.275	6	2	3	67.285	-0,94	5,8	1.3906	1.3904
Probe 18 $x_{\text{Ga}} = 0,3000$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.930	1	1	1	25.887	4,32	100,0	3.4334	3.4390
29.999	2	0	0	29.979	2,09	13,1	2.9763	2.9783
42.943	2	2	0	42.910	3,31	44,1	2.1044	2.1060
50.809	3	1	1	50.796	1,31	22,0	1.7955	1.7960
53.229	2	2	2	53.228	0,18	4,2	1.7195	1.7195
62.255	4	0	0	62.299	-4,42	6,5	1.4901	1.4891
68.609	3	3	1	68.622	-1,30	7,0	1.3668	1.3665

Tab. 9-5: Indizierung der Gitterkonstanten der Proben $x_{\text{Ga}} = 0,3200 - 0,3571$.

Probe 19 $x_{\text{Ga}} = 0,3200$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.653	1	1	1	25.656	-0,29	100,00	3.4699	3.4695
29.706	2	0	0	29.709	-0,32	12,8	3.0050	3.0047
42.479	2	2	0	42.515	-3,64	82,2	2.1263	2.1246
50.321	3	1	1	50.319	0,22	20,2	1.8118	1.8119
52.711	2	2	2	52.724	-1,29	3,7	1.7351	1.7347
61.693	4	0	0	61.693	0,00	4,4	1.5023	1.5023
67.969	3	3	1	67.938	3,12	5,4	1.3781	1.3786
Probe 20 $x_{\text{Ga}} = 0,3500$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.900	1	1	1	25.863	3,73	100,0	3.4373	3.4421
29.980	2	0	0	29.951	2,95	11,0	2.9781	2.9810
42.893	2	2	0	42.869	2,42	55,6	2.1067	2.1079
50.757	3	1	1	50.747	0,98	24,1	1.7973	1.7976
53.179	2	2	2	53.176	0,36	1,8	1.7210	1.7211
62.217	4	0	0	62.237	-1,95	4,1	1.4909	1.4905
68.522	3	3	1	68.552	-3,03	5,2	1.3683	1.3678
Probe 21 AgGa_5Te_8 $x_{\text{Ga}} = 0,3571$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.873	0	0	1	25.882	-0,97	100,0	3.4409	3.4396
29.973	2	0	0	29.926	4,69	8,1	2.9788	2.9834
	1	0	1	29.962	1,14			2.9799
42.869	2	1	1	42.828	4,09	50,6	2.1079	2.1098
50.617	2	2	1	50.617	0,04	13,6	1.8019	1.8019
53.180	3	0	1	53.152	2,82	2,8	1.7209	1.7218
	0	0	2	53.218	-3,81			1.7198
61.968	2	3	1	61.986	-1,82	2,6	1.4963	1.4959
64.289	4	1	0	64.297	-0,80	0,7	1.4478	1.4476
	1	2	2	64.305	-1,60			1.4475
65.568	—	—	—	—	—	0,3	1.4226	
66.226	3	3	0	66.213	1,26	0,3	1.4101	1.4103
68.492	4	0	1	68.508	-1,65	5,5	1.3688	1.3685

Tab. 9-6: Indizierung der Gitterkonstanten der Proben $x_{\text{Ga}} = 0,3600 - 0,3750$.

Probe 22 $x_{\text{Ga}} = 0,3600$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.942	1	1	1	25.906	3,63	100,0	3.4318	3.4365
30.010	2	0	0	30.001	0,88	13,7	2.9752	2.9761
42.959	2	2	0	42.943	1,61	54,2	2.1037	2.1044
50.843	3	1	1	50.836	0,70	25,0	1.7944	1.7947
53.279	2	2	2	53.270	0,94	2,6	1.7180	1.7182
62.328	4	0	0	62.351	-2,21	5,4	1.4885	1.4880
68.663	3	3	1	68.680	-1,71	6,1	1.3658	1.3655
Probe 23 $x_{\text{Ga}} = 0,3650$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
25.987	1	1	1	25.957	3,10	100,0	3.4259	3.4299
30.085	2	0	0	30.060	2,49	14,3	2.9680	2.9704
43.042	2	2	0	43.029	1,24	58,2	2.0998	2.1004
50.947	3	1	1	50.940	0,72	27,1	1.7910	1.7912
53.391	2	2	2	53.380	1,13	2,4	1.7146	1.7150
62.474	4	0	0	62.483	-0,88	4,4	1.4854	1.4852
68.797	3	3	1	68.830	-3,28	5,8	1.3635	1.3629
Probe 24 $x_{\text{Ga}} = 0,3700$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
26.008	1	1	1	25.980	2,78	100,0	3.4233	3.4269
30.108	2	0	0	30.088	2,03	15,1	2.9658	2.9677
43.078	2	2	0	43.070	0,83	62,5	2.0981	2.0985
50.994	3	1	1	50.989	0,46	29,3	1.7895	1.7896
53.457	2	2	2	53.432	2,49	3,5	1.7127	1.7134
62.535	4	0	0	62.546	-1,05	4,9	1.4841	1.4839
68.866	3	3	1	68.901	-3,42	7,9	1.3623	1.3617
Probe 25 $x_{\text{Ga}} = 0,3750$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
26.031	1	1	1	26.008	2,33	100,0	3.4202	3.4233
30.151	2	0	0	30.120	3,08	15,0	2.9617	2.9646
43.129	2	2	0	43.117	1,17	60,0	2.0958	2.0963
51.047	3	1	1	51.047	0,01	27,7	1.7877	1.7877
53.497	2	2	2	53.492	0,44	2,7	1.7115	1.7116
62.616	4	0	0	62.619	-0,30	4,5	1.4824	1.4823
68.956	3	3	1	68.983	-2,73	5,8	1.3607	1.3603

Tab. 9-7: Indizierung der Gitterkonstanten der Proben $x_{\text{Ga}} = 0,3800$ und $0,3950$.

Probe 26 $x_{\text{Ga}} = 0,3800$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
26.073	1	1	1	26.043	2,94	100,0	3.4149	3.4187
30.187	2	0	0	30.161	2,60	18,4	2.9582	2.9607
43.196	2	2	0	43.178	1,87	63,1	2.0927	2.0935
51.126	3	1	1	51.120	0,60	32,5	1.7852	1.7854
53.585	2	2	2	53.569	1,57	3,3	1.7089	1.7094
62.702	4	0	0	62.712	-0,99	5,6	1.4806	1.4803
69.050	3	3	1	69.088	-3,77	6,9	1.3591	1.3585
Probe 27 $x_{\text{Ga}} = 0,3850$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
26.110	1	1	1	26.086	2,38	100,0	3.4101	3.4131
30.240	2	0	0	30.211	2,83	18,6	2.9532	2.9559
43.265	2	2	0	43.252	1,33	57,3	2.0895	2.0901
51.217	3	1	1	51.209	0,81	28,7	1.7822	1.7825
53.680	2	2	2	53.664	1,63	3,0	1.7061	1.7066
62.804	4	0	0	62.826	-0,22	5,2	1.4784	1.4779
69.192	3	3	1	69.217	-2,48	6,5	1.3567	1.3562
Probe 28 $x_{\text{Ga}} = 0,3900$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
26.142	1	1	1	26.113	2,98	100,0	3.4060	3.4098
30.268	2	0	0	30.242	2,56	16,6	2.9505	2.9530
43.310	2	2	0	43.296	1,40	55,5	2.0874	2.0881
51.273	3	1	1	51.263	1,0	26,8	1.7804	1.7807
53.726	2	2	2	53.721	0,52	3,0	1.7047	1.7049
62.882	4	0	0	62.894	-1,20	4,6	1.4767	1.4765
69.266	3	3	1	69.295	-2,83	7,2	1.3554	1.3549
Probe 29 $x_{\text{Ga}} = 0,3950$								
$2\theta / ^\circ$	h	k	l	$2\theta_{\text{berechnet}} / ^\circ$	Abw. /%	Int.	d / Å	$d_{\text{berechnet}} / \text{Å}$
26.172	1	1	1	26.151	2,11	100,0	3.4021	3.4048
30.308	2	0	0	30.287	2,08	19,5	2.9467	2.9487
43.378	2	2	0	43.363	1,52	51,8	2.0843	2.0850
51.344	3	1	1	51.343	0,12	30,6	1.7781	1.7781
53.820	2	2	2	53.805	1,50	3,3	1.7020	1.7024
62.980	4	0	0	62.997	-1,69	4,4	1.4747	1.4743
69.389	3	3	1	69.410	-2,07	7,1	1.3533	1.3529

Tab. 9-8: Indizierung der Gitterkonstanten der Probe $x_{\text{Ga}} = 0,4000$.

Probe 30 Ga₂Te₃ x_{Ga} = 0,4000								
2θ /°	h	k	l	2θ_{berechnet} /°	Abw. /%	Int.	d /Å	d_{berechnet} /Å
26,204	1	1	1	26,200	0,38	100,0	3,3981	3,3986
30,355	2	0	0	30,344	1,14	20,0	2,9422	2,9433
43,459	2	2	0	43,446	1,33	57,9	2,0806	2,0812
51,447	3	1	1	51,444	0,30	35,5	1,7748	1,7749
53,920	2	2	2	53,912	0,88	4,4	1,6990	1,6993
63,113	4	0	0	63,125	-1,17	5,8	1,4719	1,4716
69,544	3	3	1	69,555	-1,15	10,2	1,3507	1,3505

9.2 Messergebnisse des Systems Sn-Sb-Se

9.2.1 Kalorimetrische Messdaten

Tab. 9-9: Einwaagen der binären Legierungen für die Kalorimetrie.

Proben-Nr.	Zusammensetzung		Einwaage /g		
	x_{Sn}	x_{Sb}	m_{Sn}	m_{Sb}	m_{ges}
1 Sn_2Sb_8	0,2000	0,8000	2,9396	12,0607	15,0003
2 Sn_4Sb_6	0,4000	0,6000	5,9083	9,0914	14,9997
3a Sn_5Sb_5	0,5000	0,5000	4,9368	5,0643	10,0011
3b Sn_5Sb_5 (650 °C)	0,5000	0,5000	4,9363	5,0637	10,0000
5 Sn_6Sb_4	0,6000	0,4000	8,9083	6,0919	15,0002
6 Sn_8Sb_2	0,8000	0,2000	11,9384	3,0615	14,9999

Tab. 9-10: Exzeßenthalpien des Schnittes $\text{Sn}_2\text{Sb}_8\text{-Se}$.

$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y})$ /mol	n_{Se} /mol	x_{Se}	ΔQ /J	H_{exp}^E /J mol ⁻¹	H^E /J mol ⁻¹
$\text{Sn}_2\text{Sb}_8\text{-Se}$ 0,017565	0	0	—	0	260,89
	0,000771	0,042	-53,9	-3807	-4506
	0,001587	0,083	-75,5	-8464	-9134
	0,002646	0,123	-88,8	-13428	-14068
	0,003389	0,162	-43,4	-15181	-16430
0,017444	0	0	—	0	260,89
	0,000798	0,044	-48,3	-3551	-2450
	0,001660	0,087	-62,9	-7611	-8278
	0,002852	0,129	-66,8	-11544	-12180
	0,003604	0,171	-30,2	-13417	-14022
0,014990	0	0	—	0	260,89
	0,000776	0,049	-44,5	-3839	-4533
	0,001674	0,100	-76,6	-9340	-9997
	0,002679	0,152	-74,5	-14194	-14184
	0,003826	0,203	4,8	-14330	-14911
	0,005162	0,256	-10,2	-15249	-15792
	0,006727	0,310	-66,2	-18683	-19187
	0,006701	0,361	-18,6	-19621	-20087
	0,010466	0,411	-48,3	-21594	-22024
	0,012652	0,458	-65,0	-23865	-24261
	0,015142	0,503	-101,2	-26953	-27316

Tab. 9-11: Exzeßenthalpien des Schnittes $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{-Se}$.

$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$
$\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{-Se}$ 0,018236	0	0	—	0	260,89
	0,000537	0,029	-31,1	-2244	-3518
	0,001175	0,061	-63,1	-6096	-7328
	0,001820	0,091	-59,5	-9526	-10719
	0,002594	0,125	-69,9	-13293	-14441
	0,003359	0,156	-67,1	-16658	-17766
	0,004151	0,185	-82,7	-20494	-21562
	0,004968	0,214	-75,1	-23735	-24765
	0,005845	0,243	-80,2	-26951	-27944
	0,006753	0,270	-50,5	-28743	-29700
	0,007722	0,297	-23,6	-29348	-30270
	0,008978	0,325	-24,3	-29906	-30791
	0,009991	0,354	-19,5	-30196	-31043
	0,011315	0,383	-5,8	-29964	-30773
0,018103	0	0	—	0	260,89
	0,000773	0,043	-41,9	-3236	-4491
	0,001583	0,085	-71,4	-7810	-9010
	0,002396	0,123	-67,8	-11823	-12974
	0,003217	0,158	-62,5	-15253	-16357
	0,004050	0,191	-63,1	-18447	-19507
	0,004928	0,224	-51,9	-20890	-21908
	0,005930	0,257	-24,9	-21958	-22933
	0,007010	0,291	-18,5	-22664	-23594
	0,008311	0,327	-19,1	-23310	-24192
	0,009797	0,364	-35,1	-24464	-25298
	0,011288	0,398	-35,1	-25499	-26289
	0,012863	0,429	-27,8	-26168	-26917
	0,014444	0,458	-22,3	-26598	-27309
0,015987	0,483	-28,9	-27192	-27869	
0,017568	0,507	-34,2	-27878	-28525	
0,017196	0	0	—	0	260,88
	0,000793	0,044	-51,8	-3785	-5039
	0,001589	0,085	-71,8	-8321	-9522
	0,002389	0,122	-81,8	-12997	-14149
	0,003189	0,156	-80,6	-17249	-18356
	0,004005	0,189	-74,2	-20878	-21942
	0,004825	0,219	-80,7	-24534	-25558
	0,005643	0,247	-41,6	-26213	-27200
	0,006477	0,274	-19,3	-26830	-27783
	0,007418	0,301	-15,7	-27229	-28146
	0,008511	0,331	-25,0	-27920	-28797
	0,009800	0,363	-27,5	-28591	-29426

Tab. 9-12: Exzeßenthalpien der Schnitte $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{-Se}$, $\text{Sn}_5\text{Sb}_5\text{-Se}$ und $\text{Sn}_5\text{Sb}_5\text{-Se}$ bei 650 °C.

$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$	
$\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{-Se}$	0,012148	0,414	-52,0	-29725	-30494	
	0,015115	0,468	-52,9	-30524	-31222	
	0,018701	0,521	-60,1	-31206	-31825	
$\text{Sn}_5\text{Sb}_5\text{-Se}$ 0,016686	0	0	—	0	260,89	
	0,000633	0,037	-34,4	-2742	-4113	
	0,001328	0,074	-60,8	-6806	-8125	
	0,001971	0,106	-52,9	-10114	-11387	
	0,002594	0,135	-55,9	-13354	-14586	
	0,003222	0,162	-57,7	-16479	-17672	
	0,003982	0,193	-61,3	-19596	-20746	
	0,004809	0,224	-68,7	-22832	-23938	
	0,005569	0,250	-63,7	-25616	-26684	
	0,006644	0,285	-54,3	-27714	-28732	
	0,007844	0,320	-29,4	-28563	-29532	
	0,017767	0	0	—	0	260,89
		0,000838	0,045	-55,3	-3902	-5262
0,001635		0,084	-69,9	-8190	-9493	
0,002429		0,120	-60,6	-11678	-12930	
0,003259		0,155	-72,3	-15466	-16670	
0,004070		0,186	-76,0	-19140	-20298	
0,004881		0,216	-71,4	-22345	-23461	
0,005656		0,241	-44,5	-24187	-25267	
0,006446		0,266	-55,7	-26368	-27413	
0,007294		0,291	-46,6	-28033	-29043	
$\text{Sn}_5\text{Sb}_5\text{-Se (650 °C)}$ 0,015811		0	0	—	0	290,83
		0,000628	0,038	-31,5	-2792	-4161
		0,001330	0,078	-67,4	-7550	-8864
	0,002083	0,116	-70,1	-12118	-13376	
	0,002907	0,155	-73,1	-16502	-17704	
	0,003642	0,187	-69,0	-20295	-21453	
	0,004548	0,223	-80,5	-24370	-25476	
	0,005583	0,261	-92,5	-28624	-29676	
	0,006790	0,300	-68,0	-31331	-32327	
	0,017282	0	0	—	0	290,83
		0,000674	0,038	-30,5	-2559	-3929
		0,001405	0,075	-74,6	-7351	-8668
		0,002233	0,114	-74,8	-11847	-13108
0,003245		0,158	-87,9	-16679	-17878	
0,004425		0,204	-110,4	-22105	-23238	
0,005683		0,247	-111,9	-27025	-28097	

Tab. 9-13: Exzeßenthalpien der Schnitte $\text{Sn}_5\text{Sb}_5\text{-Se}$ bei 650 °C , $\text{Sn}_6\text{Sb}_4\text{-Se}$ und $\text{Sn}_8\text{Sb}_2\text{-Se}$.

$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$
$\text{Sn}_5\text{Sb}_5\text{-Se}$ (650 °C)	0,007143	0,292	-99,7	-30864	-31872
	0,008668	0,334	-61,0	-32749	-33697
	0,009867	0,363	-15,1	-32872	-33779
	0,011239	0,394	-4,2	-32543	-33406
	0,013243	0,434	-17,6	-32489	-33295
	0,015733	0,464	-63,0	-33680	-34425
	0,018589	0,507	-63,2	-34588	-35274
$\text{Sn}_6\text{Sb}_4\text{-Se}$	0,018794	0	—	0	260,89
	0,000713	0,0366	-43.5	-2984	-4320
	0,001275	0,0635	-49.4	-5941	-7239
	0,021911	0	0	0	260,89
	0,000702	0,031	-40.0	-2410	-3754
	0,001358	0,058	-54.0	-5243	-6549
	0,001903	0,080	-48.1	-7615	-8891
0,002487	0,102	-52.1	-10060	-11305	
$\text{Sn}_8\text{Sb}_2\text{-Se}$	0,017656	0	—	0	260,89
	0,000752	0,041	-53,2	-3727	-4571
	0,001575	0,082	-88.0	-9016	-9824
	0,002467	0,122	-85.5	-13769	-14542
	0,003381	0,161	-87.9	-18240	-18979
	0,004381	0,199	-109.8	-23321	-24027
	0,016814	0	0	0	260,89
	0,000745	0,042	-43.8	-3370	-4213
	0,001492	0,081	-62.4	-7480	-8289
	0,002248	0,118	-65.0	-11410	-12186
	0,003007	0,152	-70.0	-15291	-16038
	0,003779	0,184	-73.7	-19071	-19790
	0,004568	0,214	-74.2	-22598	-23290
0,005361	0,242	-75.0	-25911	-26578	

Tab. 9-14: Exzeßenthalpien der Schnitte Se–Sn₂Sb₈ und Se–Sn₄Sb₆.

$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$	
Se–Sn₂Sb₈ 0,027786	0	1	—	0	0	
	0,000421	0,985	-30,4	-1598	-1609	
	0,001205	0,958	-39,2	-3851	-3881	
	0,001868	0,937	-27,5	-5471	-5517	
	0,002878	0,906	-46,1	-7944	-8012	
	0,004443	0,862	-71,3	-11465	-11566	
	0,006369	0,814	-88,1	-15366	-15502	
	0,008346	0,769	-97,4	-19130	-19299	
	0,010315	0,729	-87,4	-22239	-22437	
	0,012090	0,697	-88,5	-25021	-25242	
	0,014127	0,663	-99,8	-27881	-28127	
	0,016468	0,642	-64,5	-29589	-29850	
	0,017154	0,618	-65,0	-31235	-31514	
	0,019397	0,589	54,7	-30250	-30550	
	0,021041	0,574	43,9	-29464	-29775	
	0,022457	0,561	46,2	-28650	-28970	
	0,024813	0,536	95,8	-27086	-27425	
	0,027287	0,511	104,7	-25514	-25871	
	0,024650	0	1	—	0	0
		0,000599	0,976	-36,2	-2263	-2281
0,001290		0,950	-34,6	-4467	-4504	
0,002084		0,922	-36,1	-6722	-6778	
0,002999		0,892	-42,7	-9197	-9276	
0,004008		0,860	-43,1	-11605	-11707	
0,005114		0,828	-45,2	-13990	-14115	
0,006306		0,796	-42,4	-16163	-16312	
0,007649		0,763	-51,3	-18530	-18703	
0,009108		0,730	-58,8	-20978	-21175	
0,010659		0,698	-65,9	-23457	-23677	
0,012364		0,666	-77,2	-26070	-26314	
0,014229		0,634	-81,3	-28583	-28850	
0,016218		0,603	-59,2	-30340	-30629	
0,018300		0,574	63,6	-29080	-29391	
0,020537		0,546	89,1	-27396	-27728	
0,022869		0,519	93,2	-25803	-26155	
0,025281		0,494	97,0	-24299	-24669	
Se–Sn₄Sb₆ 0,024343		0	1	—	0	0
		0,000692	0,972	-45,4	-2737	-2773
	0,001420	0,945	-44,4	-5327	-5399	
	0,002238	0,916	-32,0	-7773	-7884	
	0,003371	0,878	-55,7	-10834	-10993	

Tab. 9-15: Exzeßenthalpien der Schnitte Se–Sn₄Sb₆ und Se–Sn₅Sb₅.

$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$
Se–Sn₄Sb₆					
0,023501	0,004786	0,836	-73,6	-14459	-14675
	0,006217	0,797	-59,8	-17303	-17570
	0,007923	0,754	-65,4	-20184	-20506
	0,009863	0,712	-84,5	-23406	-23784
	0,012218	0,666	-87,6	-26452	-26891
	0,014157	0,632	-31,8	-27628	-28111
	0,015777	0,607	-38,4	-28819	-29335
	0,017400	0,583	-0,4	-29007	-29553
	0	1	—	0	0
	0,000485	0,981	-45,2	-2329	-2355
	0,001223	0,954	-46,9	-4880	-4944
	0,001962	0,928	-42,0	-7119	-7218
	0,002968	0,895	-54,2	-9868	-10013
	0,004054	0,862	-53,8	-12465	-12657
	0,005227	0,829	-62,2	-15198	-15436
	0,006481	0,796	-59,7	-17684	-17966
	0,007840	0,763	-65,0	-20171	-21499
	0,009252	0,732	-66,1	-22508	-22879
	0,010778	0,701	-74,0	-24899	-25313
	0,012404	0,671	-74,2	-27109	-27566
0,014207	0,640	-76,7	-29208	-29706	
0,016177	0,610	-65,0	-30840	-31380	
0,018601	0,576	-17,6	-31224	-31812	
Se–Sn₅Sb₅					
0,022315	0	1	—	0	0
	0,000869	0,963	-63,9	-3891	-3944
	0,001819	0,925	-64,3	-7591	-7698
	0,003158	0,876	-81,9	-11995	-12171
	0,004429	0,834	-64,9	-15287	-15523
	0,005692	0,797	-68,0	-18389	-18678
	0,007353	0,752	-66,8	-21303	-21656
	0,008907	0,715	-59,7	-23660	-24067
	0,010938	0,671	-91,6	-26816	-27285
	0,012570	0,640	-74,2	-29102	-29615
	0,014016	0,614	-53,1	-30610	-31159
	0,016274	0,578	-71,0	-32425	-33026
	0,019104	0,539	-53,7	-33572	-34228
	0,025245	0	1	—	0
0,000634		0,976	-41,1	-2243	-2277
0,001663		0,940	-66,4	-5655	-5739
0,002959		0,899	-82,8	-9581	-9725

Tab. 9-16: Exzeßenthalpien der Schnitte Se–Sn₅Sb₅ und Se–Sn₅Sb₅ bei 650 °C.

$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$	
Se–Sn₅Sb₅	0,004517	0,853	-82,1	-13297	-13506	
	0,006134	0,811	-71,8	-16358	-16628	
	0,007952	0,767	-78,7	-19397	-19728	
	0,009619	0,732	-69,7	-21843	-22225	
	0,011420	0,697	-67,4	-24032	-24464	
	0,013473	0,661	-85,2	-26498	-26981	
	0,015633	0,627	-43,3	-27725	-28256	
	0,017863	0,595	-26,2	-28444	-29021	
	0,019969	0,568	-69,5	-30029	-30644	
	0,022332	0,540	-17,1	-30391	-31045	
	0,025274	0,509	8,9	-30208	-30907	
Se–Sn₅Sb₅ (650 °C) 0,025893	0	1	—	0	0	
	0,000772	0,971	-133,9	-5985	-6026	
	0,001738	0,937	-82,7	-9930	-10020	
	0,002864	0,900	-80,3	-13636	-13778	
	0,004066	0,864	-106,3	-17970	-18163	
	0,005501	0,825	-107,4	-22089	-22338	
	0,007123	0,784	-115,6	-26140	-26447	
	0,009152	0,739	-126,4	-30159	-30531	
	0,011462	0,693	-170,2	-34906	-30534	
	0,013883	0,651	-141,2	-38357	-38854	
	0,016352	0,613	-111,7	-40703	-41254	
	0,018797	0,579	-41,2	-41217	-41816	
	0,021221	0,550	-1,7	-40845	-41486	
	0,023161	0	1	—	0	0
		0,000514	0,978	-75,9	-3924	-3955
0,001343		0,945	-62,8	-7471	-7549	
0,002666		0,897	-96,9	-12535	-12682	
0,004171		0,847	-123,4	-18180	-18397	
0,019026	0,005831	0,799	-1131,8	-58072	-58358	
	0	1	—	0	0	
	0,000976	0,951	-125,5	-7889	-7958	
	0,002035	0,903	-78,1	-12864	-13002	
	0,003384	0,849	-90,4	-18113	-18328	
	0,004997	0,792	-103,5	-23426	-23722	
	0,006674	0,714	-95,3	-27765	-28135	
	0,008365	0,671	-91,2	-31421	-31856	
	0,010084	0,633	-77,4	-34178	-34671	
	0,011964	0,595	-68,0	-36305	-36855	
	0,013898	0,561	-26,8	-36929	-37530	
	0,016137	0,541	-9,1	-36942	-37595	
	0,018468	0,507	-10,5	-36421	-37122	
	0,020860	0,477	-13,5	-35882	-36627	

Tab. 9-17: Exzeßenthalpien der Schnitte Se–Sn₆Sb₄ und Se–Sn₈Sb₂.

$n_{\text{Se}} / \text{mol}$	$n(\text{Sn}_y\text{Sb}_{1-y}) / \text{mol}$	x_{Se}	$\Delta Q / \text{J}$	$H_{\text{exp}}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H^E / \text{J mol}^{-1}$
Se–Sn₆Sb₄					
0,018940	0	1	—	0	0
	0,000645	0,9670	-44,5	-3168	-3214
	0,001526	0,9254	-54,7	-6877	-6980
	0,002112	0,8997	-35,3	-9121	-9260
	0,003081	0,8601	-64,1	-12830	-13024
	0,003615	0,8397	-29,4	-14474	-14697
	0,004442	0,8100	-41,6	-16705	-16968
	0,005538	0,7737	-56,1	-19470	-19784
	0,006914	0,7326	-59,4	-22569	-22940
	0,008155	0,6990	-55,1	-24816	-25234
	0,009187	0,6734	-54,9	-26859	-27312
	0,010284	0,6481	-56,3	-28801	-29289
	0,011686	0,6184	-47,8	-30292	-30821
	0,013132	0,5905	-74,3	-32473	-33041
	0,014296	0,5699	-63,4	-34197	-34794
	0,015490	0,5501	-21,3	-34574	-35198
	0,015814	0,5450	-5,7	-34670	-35301
0,023121	0	1	—	0	0
	0,000756	0,9683	-58,9	-3354	-3398
	0,001735	0,9302	-73,7	-7289	-7385
	0,003009	0,8849	-75,1	-11171	-11331
	0,004440	0,8389	-76,1	-14806	-15029
	0,006180	0,7891	-74,6	-18132	-18425
	0,008180	0,7387	-73,5	-21108	-21471
	0,010599	0,6857	-75,7	-23847	-24283
	0,013473	0,6319	-90,1	-26633	-27144
	0,015319	0,6015	-76,5	-28687	-29239
	0,017064	0,5754	-57,3	-30083	-30672
	0,018359	0,5574	-42,8	-31049	-31663
	0,019804	0,5387	-72,1	-32626	-33266
	0,021667	0,5163	-16,7	-32807	-33478
	0,023448	0,4965	-14,8	-32940	-33634
	0,024935	0,4811	3,4	-32716	-33436
Se–Sn₈Sb₂					
0,026697	0	1	—	0	0
	0,000671	0,975	-79,1	-3598	-3620
	0,001572	0,944	-90,4	-7600	-7649
	0,002565	0,912	-95,7	-11594	-11671
	0,003608	0,881	-98,2	-15429	-15534
	0,004697	0,850	-88,5	-18713	-18845
	0,005985	0,817	-105,5	-22342	-22503
	0,007500	0,781	-113,7	-25957	-26150

9.2.2 DTA-Messergebnisse

Tab. 9-19: Zusammensetzungen und Einwaagen des Schnittes SnSe-Sb₂Se₃.

Proben-Nr.	Zusammensetzung			Einwaage /g			
	X _{Sn}	X _{Sb}	X _{Se}	m _{Sn}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{ges}
1	0,5000	0,0000	0,5000	2,4020		1,5980	4,0000
15	0,4750	0,0200	0,5050	0,5713	0,0247	0,4041	1,0000
2	0,4500	0,0400	0,5100	0,5420	0,0494	0,4086	1,0000
16	0,4250	0,0600	0,5150	0,5126	0,0742	0,4132	1,0000
3	0,4000	0,0800	0,5200	0,4831	0,0991	0,4178	1,0000
4	0,3500	0,1200	0,5300	0,4239	0,1491	0,4270	1,0000
5	0,3000	0,1600	0,5400	0,3644	0,1993	0,4363	1,0000
6	0,2500	0,2000	0,5500	0,3045	0,2499	0,4456	1,0000
7*	0,2223	0,2222	0,5556	0,2586	0,7956	0,9458	2,0000
8	0,2000	0,2400	0,5600	0,2443	0,3007	0,4550	1,0000
17	0,1750	0,2600	0,5650	0,2140	0,3262	0,4594	1,0000
18	0,1500	0,2800	0,5700	0,1837	0,3518	0,4645	1,0000
9*	0,1429	0,2857	0,5714	0,1751	0,3591	0,4658	1,0000
19	0,1250	0,3000	0,5750	0,1533	0,3755	0,4692	1,0000
20	0,1125	0,3100	0,5775	0,1381	0,3903	0,4716	1,0000
14*	0,1053	0,3158	0,5789	0,1293	0,3978	0,4729	1,0000
10	0,1000	0,3200	0,5800	0,1228	0,4032	0,4740	1,0000
21	0,0875	0,3300	0,5825	0,1076	0,4161	0,4763	1,0000
22	0,0750	0,3400	0,5850	0,0923	0,04290	0,4787	1,0000
11	0,0603	0,3518	0,5880	0,0742	0,4443	0,4815	1,0000
12	0,0500	0,3600	0,5900	0,0616	0,4549	0,4835	1,0000
23	0,0375	0,3700	0,5925	0,0462	0,4679	0,4859	1,0000
24	0,0250	0,3800	0,5950	0,0308	0,4809	0,4883	1,0000
25	0,0125	0,3900	0,5975	0,0154	0,4939	0,4907	1,0000
13	0,0000	0,4000	0,6000		2,0276	1,9724	4,0000

Tab. 9-20: Endotherme Effekte der getemperten Proben im System SnSe-Sb₂Se₃.

Proben-Nr.	x _{Se}	Thermische Effekte /°C (Tempern bei 500 °C)			Thermische Effekte /°C (Tempern bei 300 °C)			
		P ₁	P ₂	P ₃	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
		1 (SnSe)	0,5000	522,5		878,5		517,7
15	0,5050	566,2						
2	0,5100	607,6		857,4 ^h	247,7	505,5	589,2	854,8 ^h
16	0,5150	304,0		845,1 ^h				
3	0,5200	600,3	721,8	836,1 ^h		590,8	623,1	846,6 ^h
					577,0	589,3	619,7	816,3
4	0,5300	601,5	611,8	798,3 ^h	574,3	602,0		809,3 ^h
5	0,5400	556,5	598,7	730,8 ^h	571,2	599,6		755,2 ^h
6	0,5500	571,7	601,4	695,7 ^h	574,5	602,9		711,1 ^h
7*	0,5556	569,1	597,9	664,8 ^h	572,9	602,9		684,9 ^h
8	0,5600	572,0	601,0	640,1 ^h	574,2	604,1		650,7 ^h
17	0,5650	571,8	609,1 ^h					
18	0,5700	566,0	593,8 ^h					
9* (SnSb ₂ Se ₄)	0,5714	571,9	600,5 ^h		543,9	571,5		599,0 ^h
		569,6						
19	0,5750	571,3	596,8 ^h					
20	0,5775		610,7	652,7 ^h				
14* (Sn ₂ Sb ₆ Se ₁₁)	0,5789	561,1	566,2		501,1	525,5	562,6	569,3 ^h
		571,1	596,7 ^h		504,5	527,9	561,4 ^h	
					507,0	562,5	603,2 ^h	
10	0,5800	564,9	588,0 ^h			568,1	588,3 ^h	
21	0,5825	554,1	626,1 ^h					
22	0,5850	560,5	605,5 ^h					
11	0,5880	564,7	595,2 ^h			569,3	584,9 ^h	
12	0,5900	562,5	601,4 ^h			565,9	598,8 ^h	
23	0,5925	561,7	605,8 ^h					
24	0,5950		618,5	640,7 ^h				
25	0,5975	564,1	626,1 ^h					
13 (Sb ₂ Se ₃)	0,6000	532,8	611,2	632,3 ^h	534,7		625,5 ^h	
		615,3						

*: Diese Probe wurde wiederholt präpariert.

^h: Auswertung ausgehend von der Spitze des Schmelzpeaks.

Felde mit Schattierung: Probe wurde ohne Tempern gemessen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ein früherer Promotionsversuch an einer deutschen Hochschule hat nicht stattgefunden.

19. Dezember 2001

Jun Shen

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jun Shen
Anschrift: Weidenstr. 27, 49080 Osnabrück
Geburtsdatum: 04. März 1969
Geburtsort: Beijing, VR China
Nationalität: chinesisch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975-1981 Grundsschule in Beijing
1981-1984 Mittelschule in Beijing
1984-1987 Mitteloberschule in Beijing
Abschluß: allgemeine Hochschulreife

Berufsausbildung

1987-1990 Studium Chemieingenieurwesen über sechs Semester in Beijing
1991-1995 Studium der Chemietechnik/Chemieingenieurwesen an der FH Ostfriesland in Emden
Abschluß: Dipl.-Ing. (FH) mit einem Studienabschlußstipendium des Carl-Duisburg-Förderkeises
1996-1998 Studium der Chemie an der Universität Osnabrück
Abschluß: Dipl.-Chem.
1998- Promotionsstudium an der Universität Osnabrück

Berufstätigkeit

1996-1999 Studentische Hilfskraft an der Universität Osnabrück in der Biologie/Ökonomie (Atomabsorptionsspektrometer)
1998- Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Chemie der Universität Osnabrück