

## Zur Kinetik der Spinellbildung von $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit zweiwertigen Oxiden. IV. Reaktionen 2. Art im System $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

W. LAQUA, B. KÜTER UND B. REUTER

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin, Germany*

Received September 29, 1975

The solid-state reaction of the second kind in a sandwich type diffusion couple of  $\text{Co}_{1-z}\text{Ga}_{2z/3}\text{O}$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  has been investigated between 1249 and 1550°C in air. The quantity  $z$ , which corresponds to the saturation concentration of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  in  $\text{CoO}$ , was determined as a function of temperature by X-ray methods and the optical microscope; the homogeneity range of the spinel phase  $\text{Co}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$  was investigated also. The growth of the thickness of the reaction layer follows a parabolic rate law; the activation energy is 71.6 kcal/mole. A comparison of reaction rate constants of the first and second kind in connection with experimental results, achieved with a modified marker technique, leads to confirmation of the Wagner mechanism for the formation of  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  spinel as supposed before by Laqua. Reaction rate constants of the second kind, calculated from interdiffusion profiles in  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  diffusion couples, are in good agreement with experimental values. Presented data are used for estimating interdiffusion coefficients for the  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  system according to theoretical aspects developed by Pelton, Schmalzried, and Greskovich.

### Einleitung

Werden zur Reaktion von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CoO}$  plangeschliffene Sintertabletten in "Sandwich"-Anordnung eingesetzt, so kommt es im Verlauf der zum Spinell  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$  führenden Reaktion—falls ungestörter Kontakt zwischen den Ausgangsoxiden gewährleistet ist—zu einer Verschiebung der Phasengrenze Reaktionsprodukt/ $\text{CoO}$  in Richtung  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (1), die insofern überrascht, als sie der für einen Wagner-Mechanismus zu erwartenden Wanderungsrichtung gerade entgegengesetzt ist. Als Folge davon findet sich das Reaktionsprodukt in einem linear mit  $t^{1/2}$  ( $t$  = Reaktionszeit) wachsenden Abstand  $x_1$  von der Ausgangsphasengrenze wieder, die mit Hilfe dünner Platinflitter eindeutig markiert werden kann (Abb. 1).

Eine solche anomale Grenzflächenwanderung bei  $\text{AB}_2\text{O}_4$ -Spinellbildungsreaktionen ist von Pelton, Schmalzried und Greskovich (2)

für den Fall hoher Diffusionsgeschwindigkeiten des dreiwertigen Kations B in der AO-Randphase bei gleichzeitig vorhandener, ausreichender Löslichkeit des Ausgangsoxids  $\text{B}_2\text{O}_3$  in dieser Phase vorausgesagt worden; so wird nicht nur sämtliches an der Phasengrenze Reaktionsprodukt/AO ankommende Gallium der Spinellbildung durch Eindiffundieren in das benachbarte AO entzogen, sondern es kommt zusätzlich auch zu einem Abbau von bereits gebildetem Spinell an dessen AO-seitiger Phasengrenze, wodurch diese in Richtung  $\text{B}_2\text{O}_3$  beweglich wird.

Festkörperreaktionen, in deren Verlauf Transportvorgänge auch innerhalb der Randphasen eine Rolle spielen, sind nach Wagner (3) Reaktionen 1. Art; die in (1) beschriebene  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ -Bildung ist eine derartige Reaktion.

Sollen Transportvorgänge in den Randphasen unterbunden werden, müssen an Stelle der reinen Oxide AO und  $\text{B}_2\text{O}_3$  Mischphasen

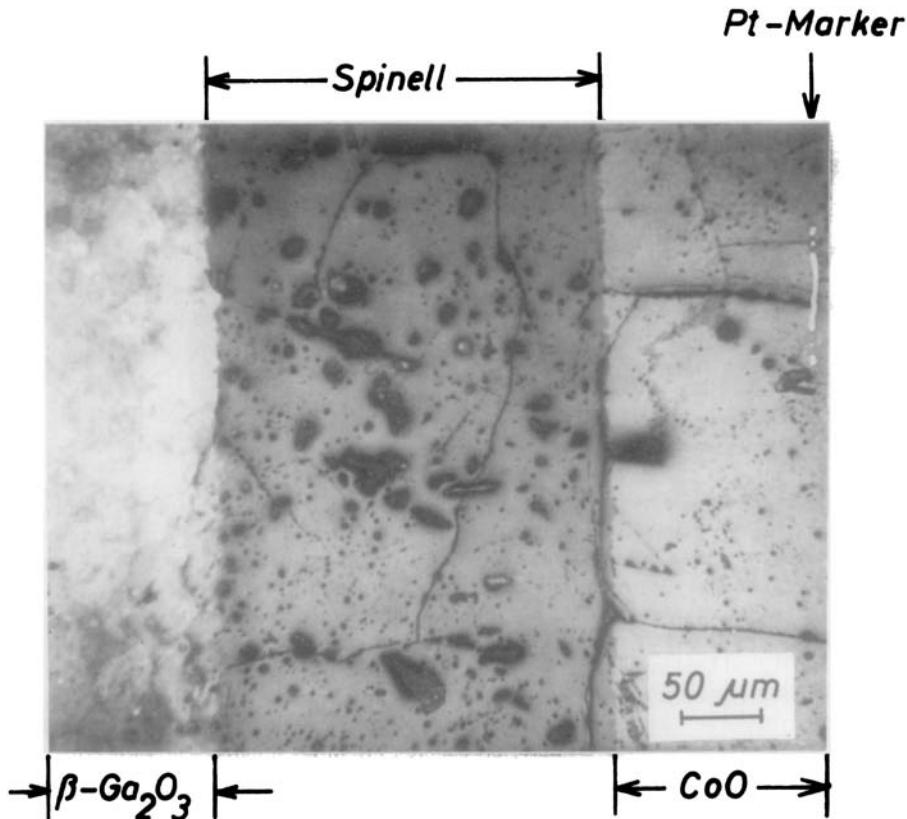


ABB. 1. Ergebnis einer Reaktion 1. Art zwischen CoO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  bei  $1450^\circ\text{C}$  an Luft.

der allgemeinen Zusammensetzung  $A_{1-z}B_{2z/3}O$  bzw.  $B_{2-2v/3}A_vO_3$  zur Reaktion gebracht werden, deren Parameter  $z$  bzw.  $v$  die Sättigungslöslichkeiten der beiden Randphasen ineinander berücksichtigen. Ein solches Vorgehen setzt die Kenntnis der den Reaktionstemperaturen entsprechenden isothermen Schnitte des AO- $B_2O_3$ -Phasendiagramms voraus; da Literaturdaten hierzu nicht verfügbar sind, mußte der interessierende Ausschnitt des CoO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms experimentell erstellt werden.

Die auf dieser Basis untersuchten Reaktionen im System CoO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  liefern Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Art, die nach den Ansätzen von Pelton, Schmalzried und Greskovich (2) zusammen mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Art (1) eine Abschätzung der Interdiffusionskoeffizienten für die mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  gesättigte CoO-Randphase erlauben.

#### Experimenteller Teil

Die zur Untersuchung des CoO- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms benötigten Mischphasen der allgemeinen Zusammensetzung  $Co_{1-u}\text{-Ga}_{2+2u/3}O_4$  ( $-3 < u < +1$ ) wurden aus den Oxiden CoO und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  hergestellt. CoO ließ sich aus  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (z.A., Merck) gewinnen, das zuvor in 0.1 M wäßriger Lösung durch Versetzen mit einer äquimolaren Menge einer ebenfalls 0.1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (z.A., Merck) in das Kobalt(II)-hydroxidcarbonat umgewandelt worden war. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen im Vakuumexsikkator wurde das zu Tabletten von 15 mm Durchmesser und 20 mm Höhe verpreßte Kobalt(II)-hydroxidcarbonat 24 h lang bei  $1100^\circ\text{C}$  in strömendem Stickstoff, der über Oxisorb (Messer-Griessheim) gereinigt worden war, zersetzt.

Das auf diese Weise erhaltene CoO war

von bräunlichem, schwach grünstichigem Aussehen und enthielt nach den Ergebnissen der Bunsen-Analyse zur Bestimmung des  $\text{Co}^{3+}$ -Gehaltes weniger als 0.3 Mol-%  $\text{Co(III)}$ -Ionen.

Die Darstellung von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist in (4) beschrieben. Das mechanische Homogenisieren der Oxidgemische erfolgte durch 24-stündiges Vermahlen in der Achatkugelmühle unter Aceton; nach Verpressen der Acetonfreien Pulver zu zylindrischen Tabletten wurde 48 h bei  $1150^\circ\text{C}$  an Luft erhitzt, abgeschreckt und ein zweites Mal—wie angegeben—vermahlen. Die Homogenisierungsdauer der erneut zu Tabletten von 8 mm Durchmesser und 1–2 mm Dicke mit einem Druck von  $8\text{ t/cm}^2$  verpreßten und mit Platin-Folie umhüllten Proben richtete sich nach der Lage des isothermen Schnittes im Phasendiagramm; sie lag bei 144 h für die niedrigste ( $1240^\circ\text{C}$ ) und bei 24 h für die höchste ( $1556^\circ\text{C}$ ) Temperatur. Anschließend wurde in flüssigem Stickstoff abgeschreckt; der Abschreckvorgang dauerte etwa 1 sec.

Als Heizquelle stand ein mit einem Alsintschutzrohr ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik) ausgekleideter Silit-Rohröfen zur Verfügung, dessen Steuerungseinheit eine Temperaturkonstanz der Heizzone von  $\pm 2^\circ$  gewährleistete. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt-Pt10%Rh-Thermoelement, dessen Thermospannung an einem Digitalvoltmeter abgelesen wurde.

Zum Auffinden von Phasenausscheidungen und zur Messung von Reaktionsschichtdicken diente ein Aufrichtmikroskop mit Polarisations-einrichtung. Parallel dazu wurden Guinier-Aufnahmen mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung angefertigt; aus den indizierten Reflexen wurde auf die in den abgeschreckten Proben vorkommenden Phasen geschlossen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Goniometeraufnahmen herangezogen; als Aufnahmegerät diente das Philips-Röntgeninterferenz-Goniometer. Aufgezeichnet wurde der (220)-Reflex eines Gold-Eichpräparates zusammen mit dem (440)-Reflex des Spinellgitters bzw. mit dem (220)-Reflex von  $\text{CoO}$ ; die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei aufeinanderfolgenden Messungen mit dem gleichen Präparat.

Die Herstellung der für die reaktions-

kinetischen Untersuchungen benötigten Mischphasen  $\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_{2x/3}\text{O}$  erfolgte wie oben angegeben; um jedoch möglichst dichte Sinterkörper zu erhalten, wurden die Proben vor dem eigentlichen, zur Gleichgewichtseinstellung dienenden Austempeln bei der jeweiligen Reaktionstemperatur vorab über 120 h bei  $1560^\circ\text{C}$  an Luft vorgesintert. Die so erzielte Probendichte betrug durchschnittlich 90% der Röntgendichte. Hinsichtlich aller weiteren experimentellen Einzelheiten sei auf die vorangegangenen Mitteilungen (1, 4) verwiesen.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Beitrag zum $\text{CoO}$ - $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramm*

Den für den Temperaturbereich von  $1240$  bis  $1556^\circ\text{C}$  erstellten Ausschnitt des  $\text{CoO}$ - $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms an Luft zeigt Abb. 2; röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen führten zu identischen Ergebnissen.

Danach sind beide Randphasen im Spinellgitter löslich, wobei das Lösungsvermögen für  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  mit steigender Temperatur schneller zunimmt als das für  $\text{CoO}$ .

Auch die  $\text{CoO}$ -Phase besitzt einen mit der Temperatur größer werdenden Homogenitätsbereich, während eine merkliche Löslichkeit von  $\text{CoO}$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  nicht beobachtet werden konnte.

Den typischen Gang der Gitterkonstanten innerhalb des Einphasengebietes der Spinellphase  $\text{Co}_{1-y}\text{Ga}_{2+2y/3}\text{O}_4$  zeigt Abb. 3.

Die mit steigenden Gallium-Gehalten einhergehende Schrumpfung des Spinellgitters läßt sich aus der Sicht der unterschiedlichen Ionenradien von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.735\text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.620\text{ \AA}$ ; beide Werte bezogen auf  $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40\text{ \AA}$  und die Koordinationszahl 6 nach (5)) unter Berücksichtigung der Tatsache, daß beim Ersatz von 3 Kobalt(II)-Ionen durch 2 Gallium(III)-Ionen gleichzeitig auch eine Gitterleerstelle geschaffen wird, verstehen. Dagegen überrascht, daß steigende Anteile von Kobalt nicht zu der erwarteten Aufweitung des Spinellgitters, sondern ebenfalls zu einer Schrumpfung führen. Innerhalb der Zweiphasengebiete lassen sich Änderungen der Gitterkonstanten nicht mehr beobachten.

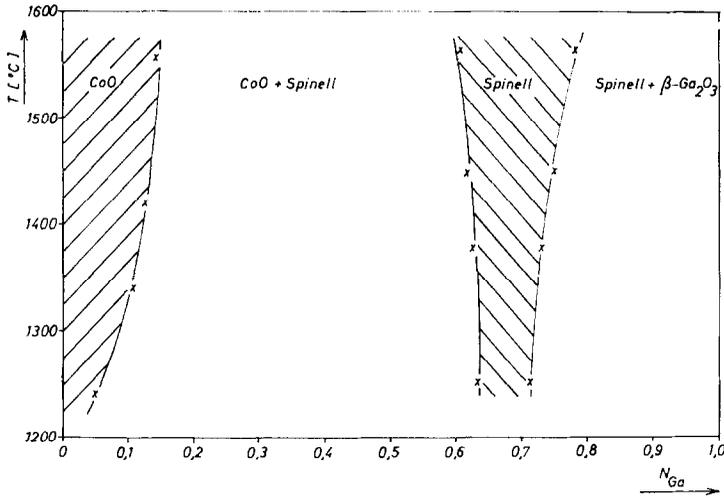


ABB. 2. Ausschnitt aus dem CoO-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramm an Luft ( $N_{Ga}$  = Gallium-Molenbruch in System  $Co_{1-y}Ga_{2+2y/3}O_4$ ).

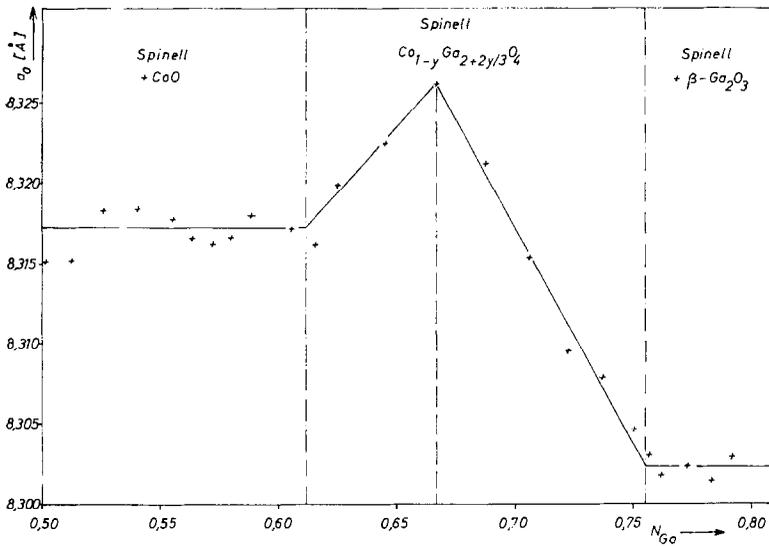


ABB. 3. Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung ( $N_{Ga}$  = Gallium-Molenbruch) im System  $Co_{1-y}Ga_{2+2y/3}O_4$  bei 1464 °C an Luft.

Die für die Phasengrenzen der homogenen Spinellphase ermittelten Sättigungsmolenbrüche des Galliums sind in Tabelle I enthalten.

In Analogie zur Abnahme der Gitterkonstanten der Spinellphase mit steigendem Einbau von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ist eine Abnahme der Gitterkonstanten mit größer werdendem Gallium-Gehalt auch für die CoO-Phase zu verzeichnen; die Werte ändern sich bei 1420 °C zwischen  $a_0 = 4.259 \text{ \AA}$  (reines CoO) und  $a_0 = 4.246 \text{ \AA}$  (mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  gesättigtes CoO, siehe

TABELLE I  
SÄTTIGUNGSMOLENBRÜCHE DES GALLIUMS IN DEN HOMOGENEN PHASEN DES CoO-β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PHASENDIAGRAMMS (INDEX ' BZW. '' = GLEICHGEWICHT MIT CoO BZW. β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

T (°C)	Spinell-Phase		T (°C)	CoO-Phase, $N_{Ga}$
	$N_{Ga}''$	$N_{Ga}'$		
1250	0.714	0.631	1240	0.058
1380	0.733	0.622	1340	0.105
1464	0.751	0.616	1420	0.124
1567	0.783	0.606	1556	0.143

Tabelle I) entsprechend der Vegardschen Regel.

### Reaktionskinetische Untersuchungen

Da der erstellte Ausschnitt des CoO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasendiagramms keinen Hinweis auf eine Löslichkeit von CoO in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibt, ließen sich zur Untersuchung der CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung nach einer Reaktion 2. Art reine  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sintertabletten einsetzen. Das zur Reaktion kommende CoO dagegen mußte—entsprechend der jeweiligen Reaktionstemperatur—mit  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesättigt werden; um sicherzustellen, daß die angestrebte Sättigung auch tatsächlich erreicht wird, wurden zur Präparation der Co<sub>1-2</sub>Ga<sub>2z/3</sub>O-Mischphasen Zusammensetzungen gewählt, die wesentlich über den aus dem Phasendiagramm folgenden Grenzwerten lagen (Tabelle II).

Das typische Ergebnis einer Reaktion 2. Art zeigt Abb. 4. Danach läßt sich eine deutliche Unterteilung der—dunkelblau gefärbten, im Röntgendiagramm ausschließlich Spinellreflexe liefernden—Reaktionszone in zwei Bereiche erkennen, wobei sich die schmale, CoO-seitige Randzone durch ihre Porenarmut deutlich vom übrigen Reaktionsprodukt abhebt, dessen morphologische Ähnlichkeit zum angrenzenden  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unverkennbar ist. Der zwischen Reaktionsprodukt und CoO vorhandene Spalt ist—zumindest in

dieser Größe von einigen 10  $\mu$ m—auf thermische Spannungen während des Abkühlens zurückzuführen. Unabhängig davon scheint der Kontakt zwischen Reaktionsprodukt und CoO aber auch schon während der Reaktion gestört zu sein, so daß der Antransport des CoO zur CoO-seitigen Spinell-Phasengrenze über die Gasphase erfolgen muß. Dafür spricht der Befund, daß sich lückenlose Übergänge an dieser Seite der Reaktionsschicht auch bei äußerst langsamer Abkühlung nur in Ausnahmefällen und auch dann nur innerhalb sehr begrenzter Bereiche beobachten lassen; auch erbrachten Reaktionsversuche mit direkter Trennung der Ausgangsoxide im Abstand von 25  $\mu$ m das gleiche Ergebnis wie Versuche mit direkter Berührung der beiden Oxide.

Platin-Flitter von 2.5  $\mu$ m Dicke, die zur Markierung der Ausgangsphasengrenze zwischen die Reaktanden gebracht werden, finden sich nach der Reaktion häufig—wie auch in Abb. 4 zu sehen—an der Grenze zwischen dem CoO-seitigen Randbereich und dem übrigen Reaktionsprodukt wieder; gleichzeitig ist aber auch zu erkennen, daß sich kleine Platin-Teilchen, die sich von den größeren Markern gelöst haben, innerhalb des Reaktionsproduktes in Richtung auf die CoO-Phase bewegt haben, was einmal mehr zeigt, welche Vorsicht bei der Interpretation

TABELLE II

GALLIUM-MOLENBRUCH DER ZUR REAKTION MIT  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EINGESETZTEN Co<sub>1-2</sub>Ga<sub>2z/3</sub>O-MISCHPHASEN UND DABEI ERMITTELTE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN 2. ART DER CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BILDUNG SOWIE EXPERIMENTELLE UND FÜR EINEN WAGNER-MECHANISMUS BERECHNETE REAKTIONSSCHICHTDICKENVERHÄLTNISS

<i>T</i> (°C)	<i>N</i> <sub>Ga</sub>	<i>k</i> <sup>(2)</sup> (cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> )	( $\Delta x_{Ga}/\Delta x_{Co}$ ) exp.	( $\Delta x_{Ga}/\Delta x_{Co}$ ) ber. <sup>(a)</sup>	( $\Delta x_{Ga}/\Delta x_{Co}$ ) ber. <sup>(b)</sup>
1249	0.113	4.10 · 10 <sup>-10</sup>	3.15:1	3.05:1	2.75:1
1323	0.124	1.13 · 10 <sup>-9</sup>	—	2.91:1	—
1395	0.143	2.86 · 10 <sup>-9</sup>	2.75:1	2.80:1	2.64:1
1455	0.162	6.35 · 10 <sup>-9</sup>	2.55:1	2.86:1	2.64:1
1495	0.182	1.16 · 10 <sup>-8</sup>	—	2.91:1	—
1555	0.222	2.45 · 10 <sup>-8</sup>	2.45:1	3.07:1	2.47:1

<sup>a</sup> Berechnet mit den Sättigungsmolenbrüchen des Galliums in den Co<sub>1-2</sub>Ga<sub>2z/3</sub>O-Mischphasen entsprechend den Werten des Phasendiagramms.

<sup>b</sup> Berechnet unter Zugrundelegung der Gallium-Molenbrüche der zur Reaktion eingesetzten Co<sub>1-2</sub>Ga<sub>2z/3</sub>O-Mischphasen.

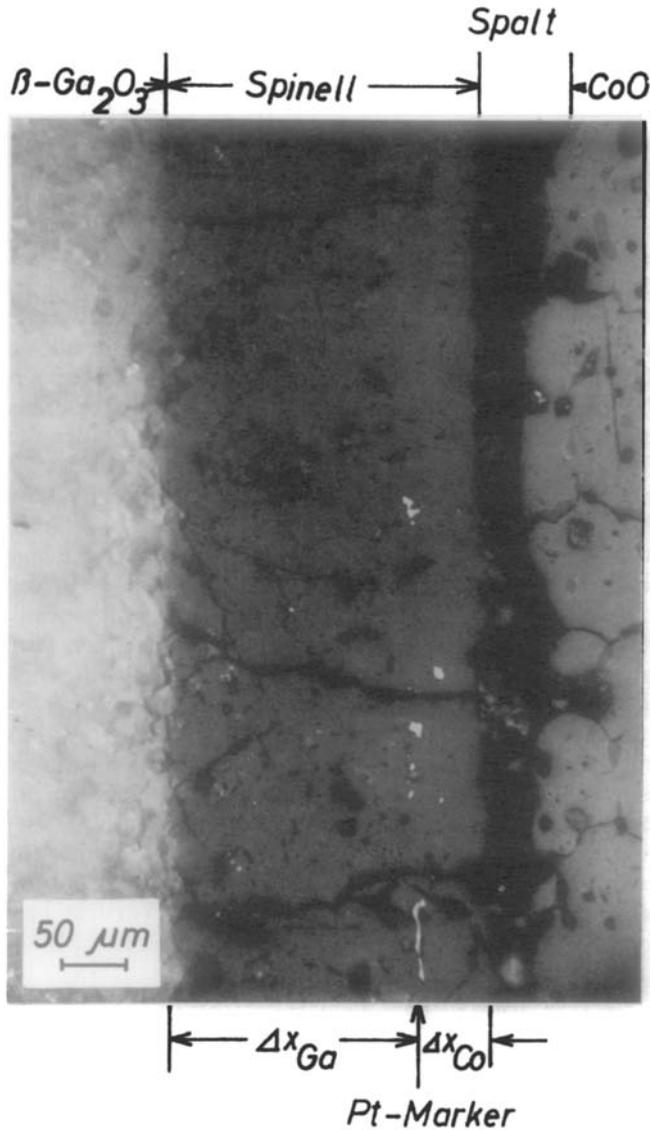


ABB. 4. Ergebnis einer Reaktion 2. Art zwischen  $\text{Co}_{1-z}\text{Ga}_{2z/3}\text{O}$  und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  bei  $1455^\circ\text{C}$  an Luft.

von Versuchen mit inerten Fremdmarkierungen geboten ist (6).

Trotzdem lag die Annahme nahe, den Verlauf der Ausgangsphasengrenze mit dem Übergang zwischen porenreicher und porenarmer Spinellzone gleichzusetzen.

Die Berechtigung eines solchen Vorgehens beweisen Reaktionsversuche mit "fixierter" Ausgangsphasengrenze; eine solche Fixierung wird dadurch möglich, daß die zum Wieder-

auffinden dieser Grenze verwendeten Inertmarker nicht mehr innerhalb, sondern unmittelbar neben der Reaktionsfläche angebracht werden; die schematische Darstellung dieser Anordnung findet sich in Abb. 5.

Eine mit einer zentralen Bohrung von 3 mm versehene  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Sintertablette wird auf eine zweite, nicht durchbohrte Tablette gelegt, nachdem zuvor zwischen beide eine  $2.5\ \mu\text{m}$  dicke Platinfolie gebracht worden ist, die

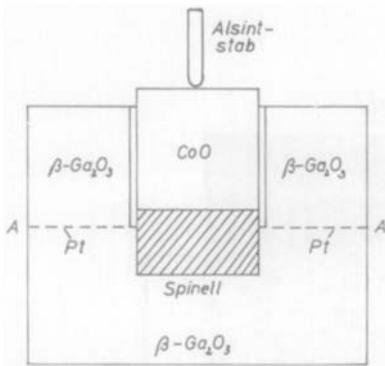


ABB. 5. Schematische Darstellung der Probenanordnung für eine CoO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Reaktion mit fixierter Ausgangsphasengrenze.

ebenfalls eine zentrale 3 mm—Bohrung besitzt. In die Öffnung der oberen Tablette wird eine Co<sub>1-z</sub>Ga<sub>2z/3</sub>O-Sintertablette eingesetzt, deren Seitenfläche zur Verhinderung einer Reaktion mit dem umgebenden  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dünnem Platinblech umhüllt werden kann. Die Lage der 2.5  $\mu$ m-Platin-Folie ist—da sie zwischen identischen, gleich vorbehandelten Proben liegt, deren Gefüge sich während der Reaktion nicht mehr ändert—eindeutig festgelegt.

Diese Anordnung besitzt den Vorteil, daß die Ausgangsphasengrenze an zwei räumlich voneinander getrennten Stellen markiert wird und dadurch der Verlauf der Verbindungsgeraden zwischen beiden, der ja zum Auffinden der Ausgangsphasengrenze innerhalb des Reaktionsproduktes dienen soll, wesentlich genauer verfolgt werden kann als im Falle nur eines Referenzpunktes, wie ihn die zuvor benutzte "Halbtabletten-Anordnung" (4) lieferte.

Ein Beispiel für eine Reaktion mit fixierter Ausgangsphasengrenze findet sich in Abb. 6a und b. Danach entspricht—wie bereits vermutet—der Übergang zwischen porenreicher und porenarmer Reaktionszone der ursprünglichen Kontaktfläche der beiden zur Reaktion gekommenen Oxide. Die Porenarmut der CoO-seitigen Randzone läßt sich nun zwanglos deuten; im Gegensatz zur  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Seite, an der das Sauerstoffionengitter während der Reaktion erhalten bleibt (7) und dadurch die charakteristischen Merkmale der  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sintertablette auf das Reaktionspro-

dukt übertragen werden, liegt der Bildung der CoO-seitigen Spinellschicht eine Reaktion von Ga<sup>3+</sup>-Ionen mit über die Gasphase antransportiertem CoO zugrunde, die bedingt, daß es an dieser Reaktionsfläche zu einem völligen Neuaufbau des Spinellgitters kommen muß.

Demnach findet die CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung bei einer Reaktion 2. Art—in Übereinstimmung mit der Erwartung—auch an der Phasengrenze Spinell/CoO statt, da den dort entsprechend dem Wagner-Mechanismus der entgegengesetzten Kationendiffusion ankommenden Gallium-Ionen die Möglichkeit genommen ist, unter Mischkristallbildung in die benachbarte Co<sub>1-z</sub>Ga<sub>2z/3</sub>O-Phase einzuwandern.

Die aus Reaktionsversuchen mit fixierter Ausgangsphasengrenze bestimmten Verhältnisse  $\Delta x_{\text{Ga}}/\Delta x_{\text{Co}}$  von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-seitiger zu CoO-seitiger Reaktionsschichtdicke, die dem Anteil der an jeder der beiden Phasengrenzen ablaufenden Reaktion am Gesamtumsatz entsprechen, sind in Tabelle II enthalten.

Zum besseren Verständnis sind die für die CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Bildung bei einer Reaktion 1. bzw. 2. Art geltenden Konzentrationsverhältnisse in Abb. 7 noch einmal schematisch dargestellt.

Das Wachstum der Spinellreaktionsschichten gehorcht, wie das Beispiel in Abb. 8 zeigt, dem parabolischen Zeitgesetz

$$\Delta x^2 = 2 \cdot k^{(2)} \cdot t$$

( $\Delta x$  = Reaktionsschichtdicke in cm,  $t$  = Reaktionszeit in sec;  $k^{(2)}$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Art); Zahlenwerte für  $k^{(2)}$  finden sich in Tabelle II.

Schreibt man die für das Wachstum der Reaktionsschichtdicke  $\Delta x = x_1 - x_2$  (siehe Abb. 7) bzw. für die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Phasengrenzen  $x_1$  und  $x_2$  der Reaktionsschicht gültigen parabolischen Zeitgesetze für eine Reaktion 2. Art in der Form

$$\begin{aligned} \Delta x &= \beta \cdot t^{1/2} \\ x_1 &= \beta_1 \cdot t^{1/2} \\ x_2 &= -\beta_2 \cdot t^{1/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

so folgt mit der in Abb. 7 angegebenen Nomenklatur für das Verhältnis der Konstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$ , das den Anteil der an der CoO-

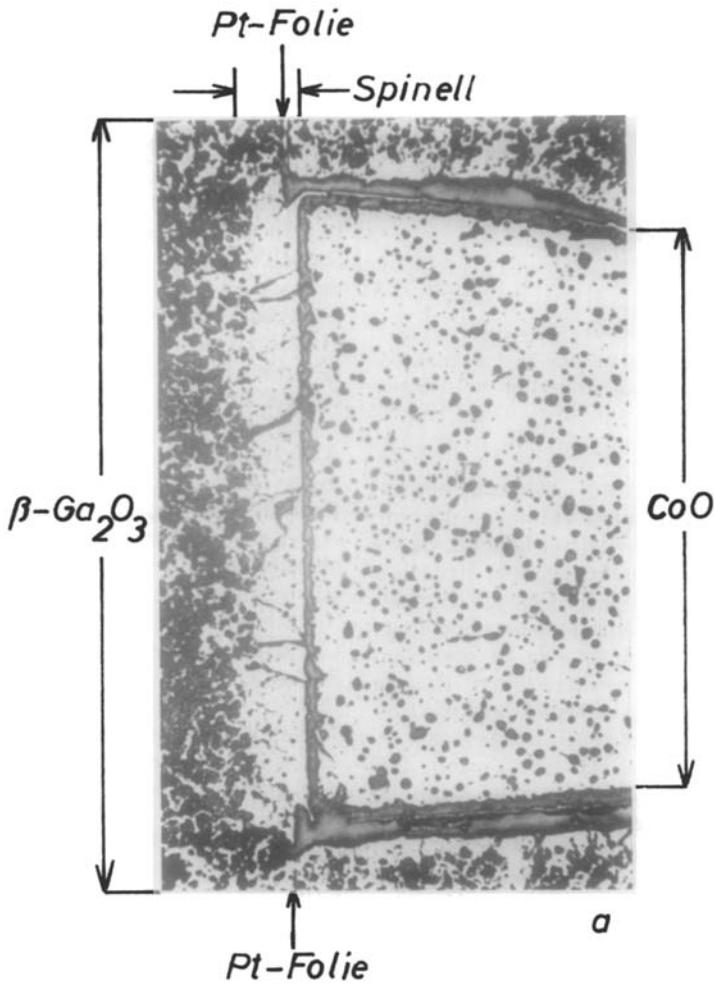


Abb. 6. Ergebnis einer  $\text{Co}_{1-2}\text{Ga}_{22/3}\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Reaktion 2. Art mit fixierter Ausgangsphasengrenze bei  $1395^\circ\text{C}$  an Luft ( $b$  = vergrößerter Ausschnitt von a).

Seite der Reaktionsschicht ablaufenden Spinnellbildung zur Gesamtspinnellbildung wiedergibt, nach (2);

$$\frac{\beta_1}{\beta} = \left[ \frac{c_{\text{Ga}}^{\text{II}}(1) \cdot (1 + 1/F^{\text{II}}) \cdot (c_{\text{Co}}^{\text{III}}(2)/c_{\text{Ga}}^{\text{III}}(2)) \times (1 - (c_{\text{Co}}^{\text{II}}(1)/c_{\text{Ga}}^{\text{II}}(2)) \times (c_{\text{Ga}}^{\text{I}}(1)/c_{\text{Co}}^{\text{I}}(1))}{c_{\text{Co}}^{\text{II}}(2) \cdot (1 + F^{\text{II}}) \cdot (c_{\text{Ga}}^{\text{I}}(1)/c_{\text{Co}}^{\text{I}}(1)) \times (1 - (c_{\text{Ga}}^{\text{II}}(2)/c_{\text{Co}}^{\text{II}}(2)) \times (c_{\text{Co}}^{\text{III}}(2)/c_{\text{Ga}}^{\text{III}}(2))} \right]^{-1} \quad (2)$$

( $F^{\text{II}}$  = Verhältnis der Ionenströme  $-j_{\text{Co}^{2+}}/j_{\text{Ga}^{3+}}$  innerhalb der Phase II (Spinnellphase)).

Unter Berücksichtigung der fehlenden Löslichkeit von CoO in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $c_{\text{Co}}^{\text{III}}(2) = 0$ ) und mit  $\beta_1 + \beta_2 = \beta$  ergibt sich das für einen Wagner-Mechanismus ( $F^{\text{II}} = 3/2$ ) zu erwartende Verhältnis von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -seitiger ( $\Delta x_{\text{Ga}} = -x_2$ ) zu CoO-seitiger ( $\Delta x_{\text{Co}} = x_1$ ) Reaktionsschichtdicke zu:

$$\frac{\Delta x_{\text{Ga}}}{\Delta x_{\text{Co}}} = \frac{3}{2} \times \frac{c_{\text{Ga}}^{\text{II}}(1) [1 - (c_{\text{Co}}^{\text{II}}(1)/c_{\text{Ga}}^{\text{II}}(1)) \cdot (c_{\text{Ga}}^{\text{I}}(1)/c_{\text{Co}}^{\text{I}}(1))]}{c_{\text{Co}}^{\text{II}}(2) [1 + (3/2) (c_{\text{Ga}}^{\text{I}}(1)/c_{\text{Co}}^{\text{I}}(1))]} \quad (3)$$

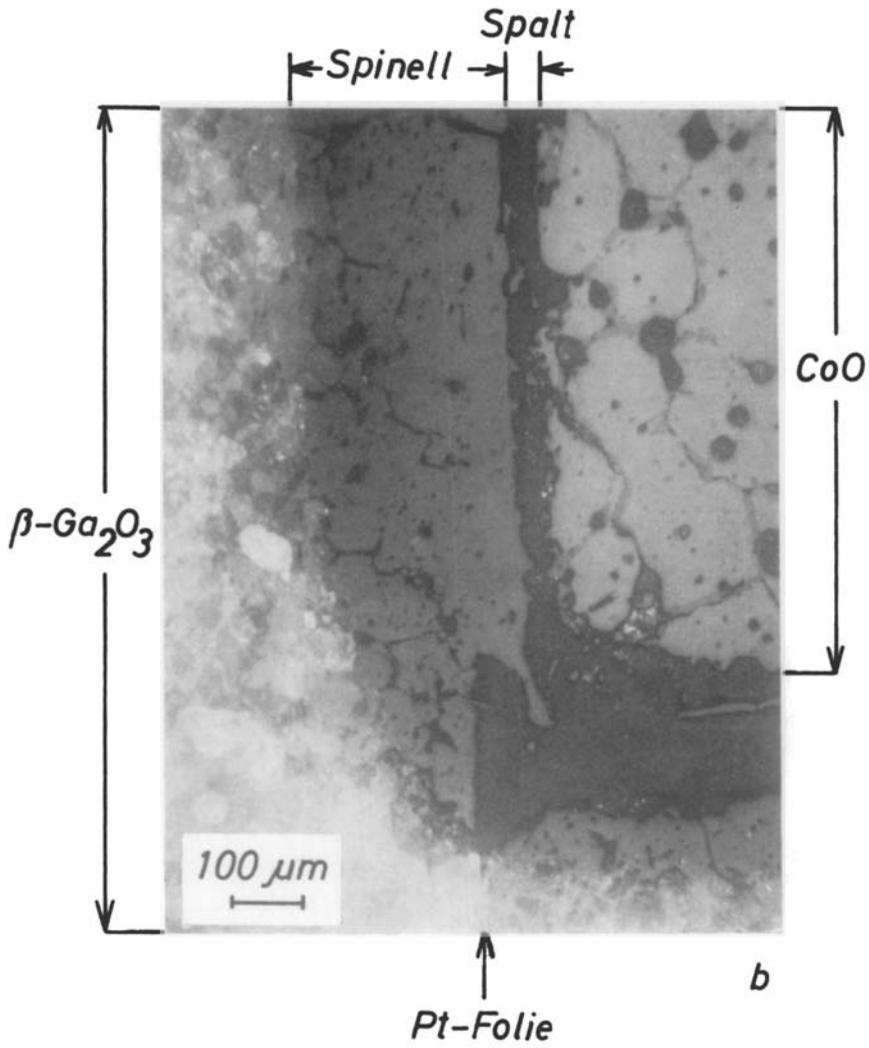


ABB. 6. Continued.

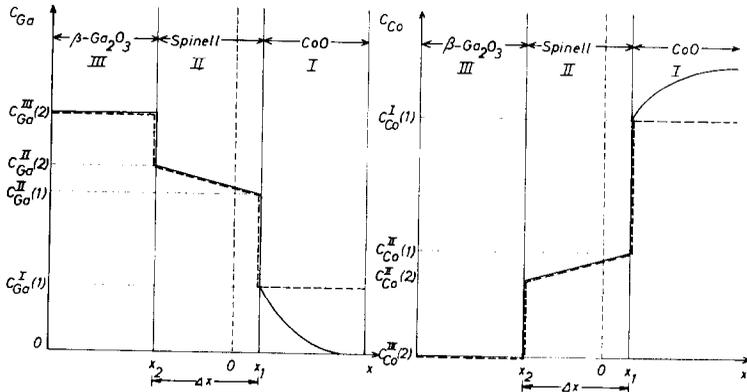


ABB. 7. Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs für eine Reaktion 1. Art (—) bzw. 2. Art (----) im System  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

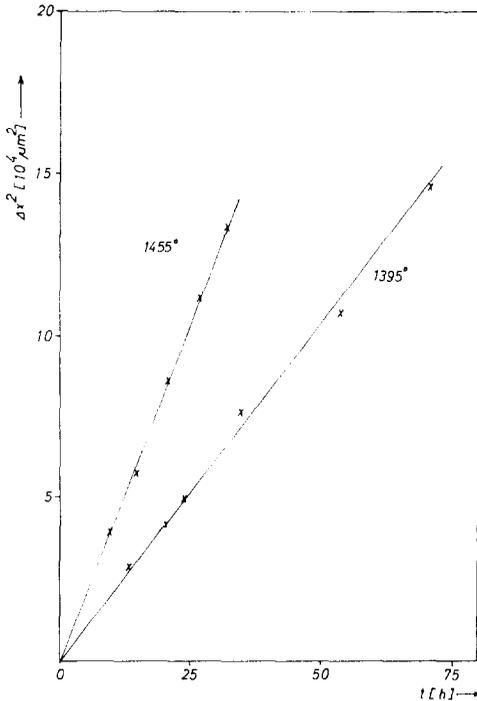


ABB. 8. Zeitabhängigkeit des Schichtdickenwachstums von  $\text{Co}_{1-2}\text{Ga}_{2z/3}\text{O}/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Reaktionssystemen an Luft.

Die nach dieser Beziehung auf der Basis des  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms berechneten Werte finden sich in Tabelle II (Spalte 5); in der letzten Spalte von Tabelle II sind diejenigen Reaktionsschichtdickenverhältnisse eingetragen, die man erhält, wenn der Rechnung die Gallium-Molenbrüche der zur Reaktion eingesetzten  $\text{Co}_{1-2}\text{Ga}_{2z/3}\text{O}$ -Mischphasen zugrundegelegt werden, die (siehe "Experimenteller Teil") um einiges größer sind als die aus dem Phasendiagramm folgenden Sättigungswerte. Während die experimentellen Schichtdickenverhältnisse im unteren Temperaturbereich in der Nähe der aus dem Phasendiagramm folgenden Werte liegen, stimmen sie bei höheren Temperaturen gut mit den aus den Gallium-Gehalten der eingesetzten Proben berechneten Werten überein; die Ursache scheint darin zu liegen, daß das in den Mischphasen vorgegebene Gallium bei niedrigen Temperaturen auf Grund des gestörten Kontaktes zwischen Spinell- und  $\text{CoO}$ -Phase nicht in dem Maße zur

Reaktion beiträgt, wie es die Beziehungen (2) bzw. (3) voraussetzen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Art verläuft entsprechend der Arrhenius-Beziehung

$$k^{(2)} = (12)$$

$$\times \exp[-(73\,000 \pm 4000) \text{ cal}/RT] \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Die Zahlenwerte sind im Durchschnitt um den Faktor 2.45 größer als die der Geschwindigkeitskonstanten 1. Art (Abb. 9); die Aktivierungsenergie wird—im Rahmen der Fehlerbreite der Messungen—unabhängig davon gefunden, ob eine Reaktion 1. oder 2. Art vorliegt. Wie aus Abb. 9 weiter hervorgeht (siehe auch Tabelle III), liegen die aus Interdiffusionsprofilen und Geschwindigkeitskonstanten 1. Art nach Beziehungen von Wagner bzw. Schmalzried berechneten (1) Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Art im Mittel

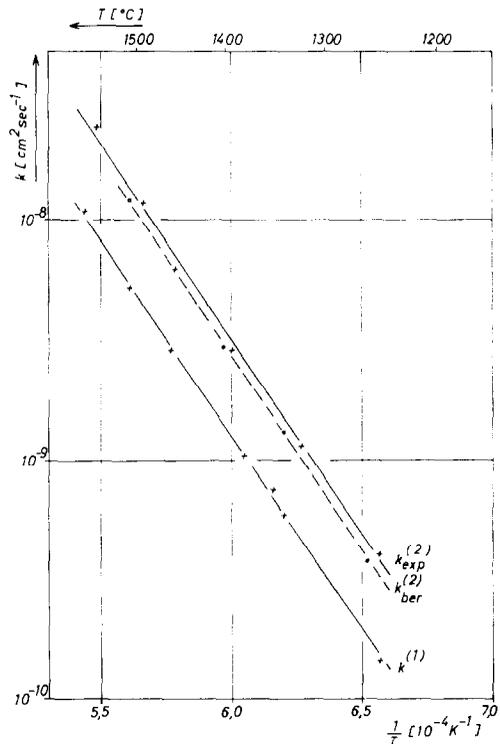


ABB. 9. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. bzw. 2. Art im System  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  an Luft.

TABELLE III

VERGLEICH DER AUS INTERDIFFUSIONSPROFILIEN BERECHNETEN MIT EXPERIMENTELL ERMITTELTEN REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN 2. ART DER  $\text{CoGa}_2\text{O}_4$ -BILDUNG SOWIE AUS KINETISCHEN DATEN BERECHNETE INTERDIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN DES SYSTEMS  $\text{CoO}-\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

$T$ (°C)	$k_{\text{ber}}^{(2)}$ ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )	$k_{\text{exp}}^{(2)}$ ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )	$D^I(1)^a$ ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )	$D^I(1)^b$ ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )
1260	$3.83 \cdot 10^{-10}$	$4.61 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$
1340	$1.31 \cdot 10^{-9}$	$1.52 \cdot 10^{-9}$	$3.8 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
1402	$3.01 \cdot 10^{-9}$	$3.56 \cdot 10^{-9}$	$6.4 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
1510	$1.21 \cdot 10^{-8}$	$1.33 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$

<sup>a</sup> Konzentrationsunabhängige Interdiffusion.

<sup>b</sup> Linear von der Konzentration abhängige Interdiffusion ( $N_{\text{Ga}} = 0.05$ ).

nur um etwa 15% unter den experimentellen Werten. Dieser—geringfügige—Unterschied dürfte seine Ursache darin haben, daß die Reaktionen 2. Art mit  $\text{Co}_{1-z}\text{Ga}_{2z/3}\text{O}$ -Mischphasen durchgeführt worden sind, deren Gallium-Gehalt größer war als der jeweilige, aus dem Phasendiagramm folgende Sättigungswert; der Berechnung dagegen lagen mit der Elektronenstrahlmikrosonde (1) ermittelte Phasengrenz-Konzentrationen zugrunde, die in etwa mit den Sättigungswerten des Phasendiagramms vergleichbar und somit gegenüber den Gallium-Gehalten der zur Reaktion eingesetzten Mischphasen zu klein sind. Unter diesem Aspekt kann die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Konstanten als zufriedenstellend bezeichnet werden.

#### Abschätzung der Interdiffusionskoeffizienten

Die beträchtlichen Unterschiede zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. und 2. Art lassen hohe Diffusionsgeschwindigkeiten der  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen in der  $\text{CoO}$ -Randphase vermuten; nach den Ansätzen von Pelton, Schmalzried und Greskovich (2) ist eine Berechnung der Interdiffusionskoeffizienten für die mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -gesättigte  $\text{CoO}$ -Mischphase aus den vorhandenen kinetischen Daten in Verbindung mit den Grenzkonzentrationen des Phasendiagramms möglich, die im Folgenden vorgenommen werden soll.

Für das Verhältnis  $R$  der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. und 2. Art gilt nach (2) die Beziehung

$$R \equiv \left( \frac{2k^{(1)}}{2k^{(2)}} \right)^{1/2} = \frac{\alpha}{\beta} = \left[ 1 + \frac{1}{\alpha} (r_1 f_1 + r_2 f_2) \right]^{-1,2}, \quad (4)$$

deren Größe  $r_1$  die Bedeutung

$$r_1 = \frac{c_{\text{Ga}}^I(1)}{c_{\text{Ga}}^{II}(1)} \cdot Q_1 \cdot (D^I(1))^{1/2} \quad (5)$$

besitzt (Nomenklatur siehe Abb. 7) und worin

$$Q_1 = \frac{1 + (3/2) \cdot (c_{\text{Ga}}^I(1)/c_{\text{Co}}^I(1))}{1 - (c_{\text{Co}}^{II}(1) \cdot c_{\text{Ga}}^I(1)/c_{\text{Ga}}^{II}(1) \cdot c_{\text{Co}}^I(1))} \quad (6)$$

und  $D^I(1)$  der Interdiffusionskoeffizient in der mit  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  gesättigten  $\text{CoO}$ -Phase ist.

Entsprechend den durch die Gleichungen (1) definierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Art  $\beta$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  sind die dazu analogen Geschwindigkeitskonstanten 1. Art  $\alpha$ ,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  definiert. Auf Grund der fehlenden Löslichkeit von  $\text{CoO}$  in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  braucht der Term  $r_2 f_2$  nicht weiter berücksichtigt zu werden ( $r_2 f_2 = 0$ ). Geht man von der Annahme aus, daß die Interdiffusion in der  $\text{Co}_{1-z}\text{Ga}_{2z/3}\text{O}$ -Mischphase konzentrationsunabhängig (Gleichung 7a) bzw. linear von der Konzentration abhängig (Gleichung 7b) ist, so ergibt sich  $f_1$  in Näherung zu

$$f_1 = 1.1284 + 1.4\eta_1 \quad (7a)$$

bzw.

$$f_1 = 1.23 + 0.76\eta_1 \quad (7b)$$

mit

$$\eta_1 = x_1/2(D^1(1) \cdot t)^{1/2} = x_1/2(D^1(1))^{1/2} \quad (8)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $\alpha_1$  der CoO-seitigen Phasengrenze der Spinellreaktionsschicht für eine Reaktion 1. Art werden aus den experimentell ermittelten ( $I$ )  $k_1^{(1)}$ -Werten nach  $\alpha_1 = (2k_1^{(1)})^{1/2}$  erhalten; da die Phasengrenze Spinell/CoO in Richtung  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wandert, ist das Vorzeichen von  $\alpha_1$  negativ (Abb. 7 und Definitionsgleichung von  $\alpha_1$ ).

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle III zu finden. Wählt man zur Kontrolle der inneren Konsistenz der Werte die Auftragung im  $1/T$ -Diagramm (Abb. 10), so zeigt sich, daß die Arrhenius-Beziehung von den konzentrationsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten relativ gut befolgt wird, obgleich sich im unteren Temperaturbereich eine Abweichung nach oben abzuzeichnen beginnt, die bei den konzentrationsabhängigen Inter-

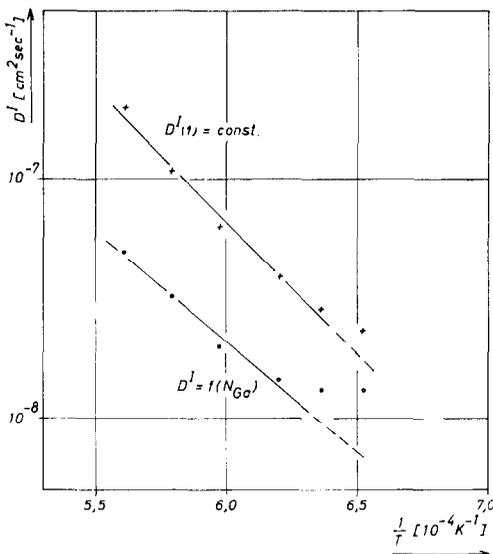


Abb. 10. Arrhenius-Auftragung der aus kinetischen Daten berechneten Interdiffusionskoeffizienten im System CoO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für konzentrationsunabhängige bzw. linear von der Konzentration abhängige ( $N_{Ga} = 0.05$ ) Interdiffusion.

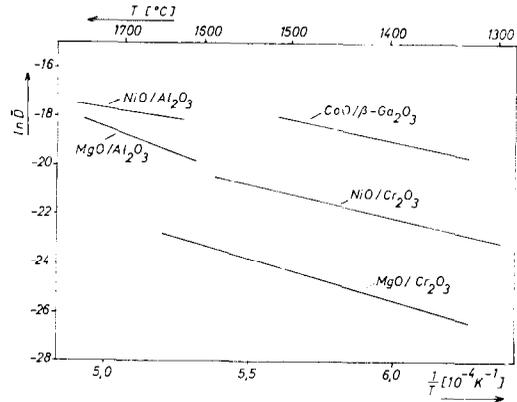


Abb. 11. Vergleich der aus kinetischen Daten berechneten Interdiffusionskoeffizienten im System CoO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Interdiffusionskoeffizienten ähnlicher Systeme für einen Molbruch  $N_B = 0.01$  des dreiwertigen Kations B (Literaturzitate im Text).

diffusionskoeffizienten besonders deutlich hervortritt. Diese Abweichung dürfte ihre Ursache darin haben, daß sich Fehler in der Bestimmung der Phasengrenzwerte ( $z$  bzw.  $y$ ) auf den Gallium-Gehalt der CoO-Mischphase ( $N_{Ga} = 2z/3-z$ ) viel stärker auswirken als auf den der Spinellphase ( $N_{Ga} = 6 + 2y/9 - y$ ), was um so mehr für niedrige Temperaturen gilt, bei denen der Homogenitätsbereich der CoO-Phase sehr schmal ist.

Vergleichbare Zahlenwerte, die durch direkte Interdiffusionsmessungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde erhalten wurden, existieren für die Systeme MgO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8), MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9), NiO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10) und NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11); eine Gegenüberstellung mit den hier berechneten Interdiffusionskoeffizienten für die gleiche Konzentration an dreiwertigem Kation B der AO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischphase enthält Abb. 11.

Über Inter- und Tracerdiffusionsmessungen im System CoO- $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird in einer der nächsten Arbeiten berichtet werden; diese Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit den aus rein kinetischen Daten nach den Ansätzen von Pelton, Schmalzried und Greskovich berechneten Interdiffusionskoeffizienten reale Bedeutung zukommt und welche atomistische Interpretation ihnen zugrundegelegt werden kann.

### Danksagung

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Schmalzried (TU Clausthal-Zellerfeld) möchten wir für wertvolle Hinweise herzlich danken.

### Literatur-Verzeichnis

1. W. LAQUA, III. Mitteilung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
2. A. D. PELTON, H. SCHMALZRIED UND C. D. GRESKOVICH, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **76**, 543 (1972).
3. C. WAGNER, *Acta Met.* **17**, 99 (1969).
4. W. LAQUA UND B. REUTER, *J. Solid State Chem.* **9**, 24 (1974).
5. R. D. SHANNON UND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. (Copenhagen)* **B25**, 925 (1969).
6. H. SCHMALZRIED, in "Defects and Transport in Oxides, Battelle Inst. Mater. Sci. Colloquia", (M. S. Seltzer et al., eds.), S. 92, Plenum Press, New York/London (1974).
7. H. G. SOCKEL UND H. SCHMALZRIED, "Materials Science Research" (W. W. Kriegel und H. Palmour, Eds.), S. 61, Plenum, New York (1966).
8. C. GRESKOVICH UND V. S. STUBICAN, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 909 (1969).
9. W. P. WHITNEY UND V. S. STUBICAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 349 (1971).
10. C. GRESKOVICH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 498 (1970).
11. W. J. MINFORD UND V. S. STUBICAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **57**, 363 (1974).