

Methods and Equipments

ZUSTANDSBAROGRAMME – ZUSTANDSDIAGRAMME DURCH GESAMTDRUCKMESSUNGEN

H. Oppermann, H. Göbel und U. Petasch

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13,
01069 Dresden, Deutschland

Herrn Prof. Dr. H. J. Seifert, Kassel, zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract

From phasebarograms it is possible to construct phase diagrams. We show on example of the system Bi/Se/O how follow ternary sections from the total pressure measurements in equilibrium and how we can attribute the barogram of the ternary region $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{Se}$ to the binary system $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Se}$. The knowledge of the ternary system Bi/Se/I and its coexistent pressure courses allow to follow T - p - x conditions for the chemical transport of phases from this system.

Keywords: Bi/Se/I, Bi/Se/O, chemical transport, phase bragrams, phase diagrams, total pressure measurements

Einleitung

Dreiphasengleichgewichte fest-flüssig-gasförmig werden in der Literatur nur in einzelnen Arbeiten behandelt. Ihre Kenntnis ist für Prozesse der epitaktischen Schichtabscheidung und der Einkristallzüchtung durch Nutzung des Gleichgewichtes gasförmig-flüssig-fest sehr wichtig. Der Gesamtdruck wird für solche Systeme eindeutig durch die Temperatur und die Gesamtzusammensetzung bestimmt und verläuft sowohl für binäre als auch ternäre Systeme in Abhängigkeit von der Art der Systeme in ganz charakteristischer Weise. Eine sehr systematische Darstellung der Zusammenhänge für binäre Systeme hat Petrov [1] auf der Basis der grundlegenden Ableitung von Roozeboom [2] gegeben.

Die Kenntnis der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung und der Temperatur ist nicht nur für die Stoffdarstellung, Reinigung

und definierte Abscheidung und damit Ausarbeitung technologischer Prozesse von Bedeutung, sie kann auch zur Aufstellung von Zustandsdiagrammen binärer und ternärer Systeme mit Erfolg genutzt werden.

Die Bestimmung des Sättigungsgesamtdruckes im System wird unter Gleichgewichtsbedingungen ausgeführt, wodurch die Temperaturen der Phasenübergänge und die Liquidus- und Soliduslinien genau erfaßbar sind. Ihre Bestimmung durch DTA ist in vielen Fällen kinetisch dominiert mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Da die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdruckes sehr empfindlich auf die Enthalpieänderungen an Phasenübergängen reagiert, können durch präzise Gesamtdruckmessungen Feinheiten der Systeme, wie energiearme Prozesse der Phasenumwandlungen und Beginn oder Ende von Existenz- und Koexistenzbereichen abgebildet werden. Die Gesamtdruckmessung von binären und ternären Systemen kann so oft zur Entscheidung von uneindeutigen Fällen bei der Systembeschreibung und in Ergänzung der DTA bzw. DSC, aber auch der Hochtemperaturröntgendiffraktometrie, herangezogen werden.

Zur Beschreibung der Gesamtdruckmessung mit Hilfe eines Membrannullmanometers sei auf frühere Arbeiten verwiesen [3, 4], die Anordnung des Meßteiles des Manometers ist in Abb. 1 dargestellt. In mehreren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die Gesamtdruckmessung in binären und quasibinären Systemen immer dann sehr gut einsetzbar ist, wenn der Gesamtdruck vorwiegend von einer Komponente gebildet wird [5, 6]. Im binären System Hg-I sind drei Arten von Teilsystemen und Barogrammen vereinigt, Abb. 2 [7, 8].

Zwei eutektische Teilsysteme sind über die dystektisch schmelzende Verbindung HgI_2 verbunden, und oberhalb 300°C dehnt sich eine breite Mischungslücke von Hg bis knapp 60 At%I aus. Die Kalomelverbindung Hg_2I_2 zersetzt sich nahe 300°C in zwei Flüssigphasenanteile, eine I-reiche und eine Hg-reiche

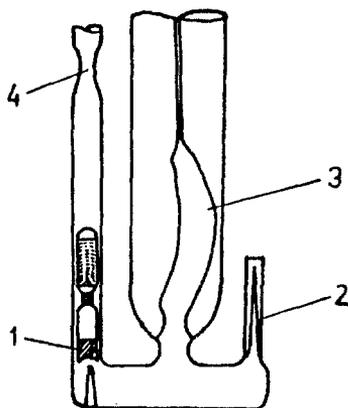


Abb. 1 Membrannullmanometer; 1 Substanzampulle mit angeschmolzenem Magnet, 2 Aufbrechkapillare, 3 Membran, 4 Abschmelzstelle nach dem Evakuieren

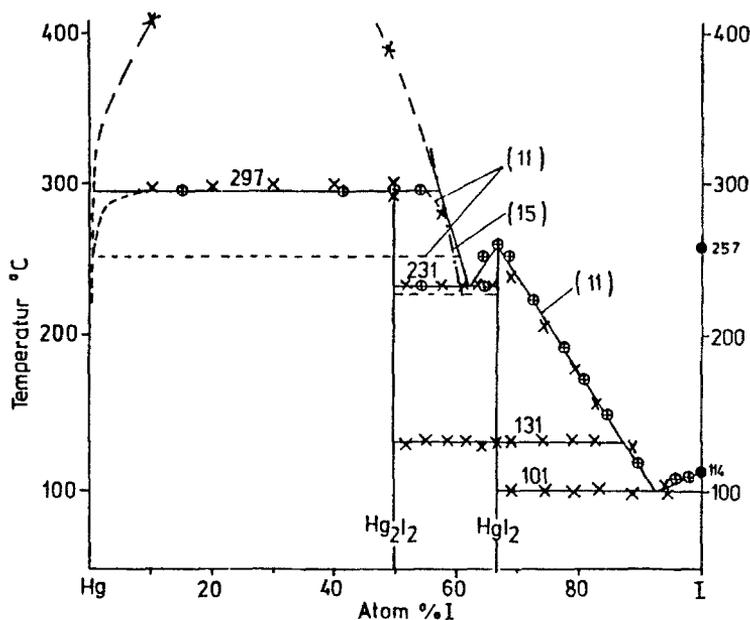


Abb. 2 Zustandsdiagramm des Gesamtsystems Hg-I [8]; x - Differenzthermoanalyse; o - aus Gesamtdruckmessungen

Schmelze. Die Existenz und Lage dieser Mischungslücke wurde eben durch Gesamtdruckmessungen eindeutig belegt [8]. In Abb. 3 ist das Barogramm des Teilsystems HgI_2 -I dargestellt, aus dem sehr anschaulich der systematische Gesamtdruckverlauf in einem eutektischen System hervorgeht, die daraus abgeleiteten Liquiduspunkte sind mit den durch DTA hergeleiteten Punkten in sehr guter Übereinstimmung [7].

In der vorliegenden Arbeit soll die Gesamtdruckmessung zur Aufklärung der Zustandssysteme Bi/Se/O und Bi/Se/X herangezogen werden und so die Möglichkeiten der Methode demonstriert werden.

Zum ternären System Bi/Se/O

Im ternären System Bi/Se/O sind eine Reihe von ternären Phasen bekannt, vgl. Abb. 4, die von uns erstmals auch in ihrem thermischen Verhalten beschrieben wurden [9, 10]. Die beschriebenen ternären Phasen liegen auf den quasibinären Schnitten Bi_2O_3 - SeO_2 und Bi_2O_3 - Bi_2Se_3 .

Es sollte durch Druckmessungen geklärt werden, ob im ternären Gebiet Bi_2O_3 - Bi_2Se_3 - Se - SeO_2 weitere und welche ternären Phasen existieren. Insbesondere sollte geklärt werden, ob die von Vassilev *et al.* [11] aus DTA-Messungen postulierte Zusammensetzung $Bi_2Se_3:SeO_2=2:1$, vgl. Abb. 4, eine diskrete ternäre Phase im System darstellt.

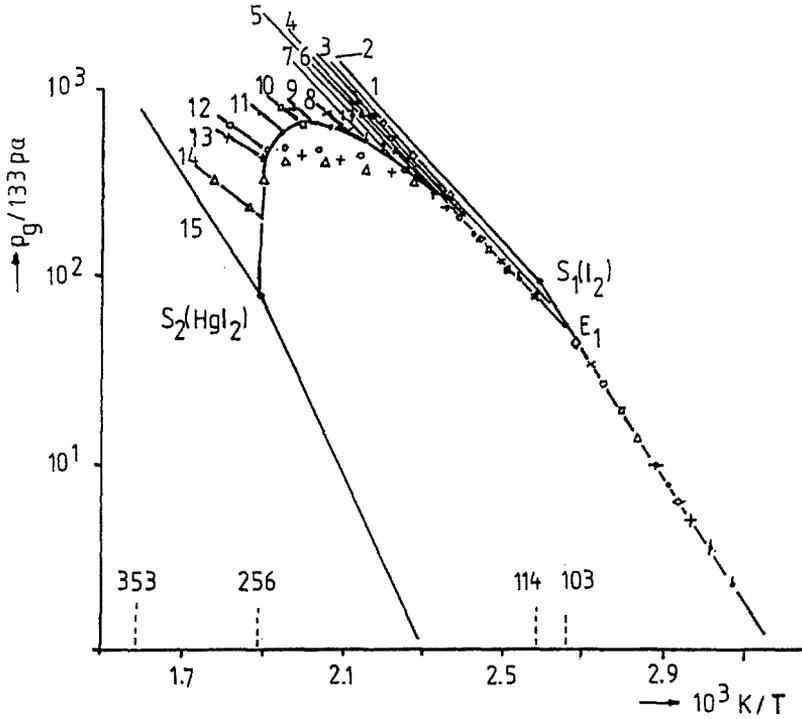


Abb. 3 Zustandsbarogramm des Systems $\text{HgI}_2\text{-I}_2$; Verlauf des Gesamtdruckes über Bodenkörper variierender Zusammensetzung;
Angaben in Mol-% I_2 [7]; 1 — 100; 2 \diamond — 94; 3 \diamond — 88; 4 Δ — 80; 5 ϕ — 67; 6 ρ — 54;
7 δ — 43; 8* — 43; 9 \bullet — 15; 10 \square — 22; 11 ∇ — 15; 12 \circ — 7; 13 + — 6; 14 Δ — 3,5; 15 — HgI_2

Werden in ein Membrannullmanometer Gesamtzusammensetzungen aus dem ternären Teilbereich $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se-Se}$, vgl. Abb. 4, eingebracht, z.B. als $\text{Bi}_2\text{Se}_3 : \text{SeO}_2$ wie 10:1, 4:1, 2:1, 1:1 und 1:2, so werden die Druckverläufe erhalten, die in Abb. 5 dargestellt sind.

Die Gesamtdrücke der Ausgangsgemenge 10:1, 4:1 und 2:1 (Nr. 1, 2, 3 in Abb. 5) verlaufen entlang der Geraden 7, die die Sättigungsdruckgerade des flüssigen Selens darstellt, bis zum Punkt M. Oberhalb der Temperatur dieses Punktes fallen die Gesamtdrücke bei weiterer Temperaturerhöhung und verlaufen entlang der Linie M-D bis zu einer Temperatur, bei der die Drücke wieder steil ansteigen.

Die Gesamtdrücke der Ausgangszusammensetzungen 1:1 und 1:2 (Nr. 4 und 5 in Abb. 5) befolgen weiter die Sättigungsdruckgerade des Se (7). Der gefundene Druckverlauf ist charakteristisch für ein eutektisches oder monotektisches System. Das Barogramm des ternären Bereiches ist dem Barogramm des qua-

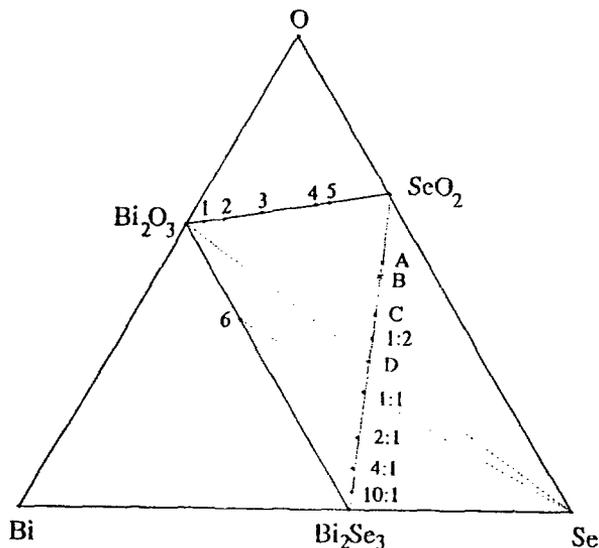


Abb. 4 Ternäres System Bi/Se/O, bekannte und beschriebene Phasen nach [9, 10]; (1 - $\text{Bi}_{12}\text{SeO}_{20}$, 2 - $\text{Bi}_{10}\text{Se}_2\text{O}_{19}$, 3 - Bi_2SeO_5 , 4 - $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{O}_9$, 5 - $\text{Bi}_2\text{Se}_4\text{O}_{11}$, 6 - $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$) und Ausgangszusammensetzungen für Gesamtdruckmessungen

sibinären Schnittes Bi_2Se_3 -Se gleich, vgl. [12]. Die Ausgangsgemenge $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SeO}_2$ reagieren zu den Gleichgewichtsphasen $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Se}$ und bilden den Gesamtdruckverlauf des Teilsystems $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Se}$ ab. Die Gleichgewichtsphase $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nimmt am Gesamtdruck nicht teil, vgl. [10 und 12], diese Phase beginnt erst oberhalb 800°C zu sublimieren. Das heißt aber, das ternäre Eck $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Se}$ stellt ein Gleichgewichtsdreieck dar, in dem bis 700°C festes $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ neben festem Bi_2Se_3 und flüssigem Se, bzw. festes $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ neben festem Bi_2Se_3 und Schmelze vorliegen. Oberhalb 706°C bis zum Schmelzpunkt des $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ nahe 960°C liegt neben festem $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ die jeweilige Schmelzzusammensetzung Bi_2Se_3 -Se vor. Das Barogramm des ternären Gleichgewichtsdreieckes Bi_2Se_3 - $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ -Se wird so auf das des binären Schnittes Bi_2Se_3 -Se reduziert und projiziert.

Zum ternären System Bi/Se/I

Bei dem Versuch, Bi_2Se_3 mit Halogenen I_2 , Br_2 , Cl_2 chemisch zu transportieren, sei es allein oder in Koexistenz mit BiSe oder $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, kondensiert bei den Transporttemperaturen die Gasphase aus und im Bodenkörper werden Bismutchalkogenidhalogenide BiSeX gefunden. Zur Beschreibung des Gesamtsystems, einschließlich des chemischen Transportverhaltens der Bodenkörperphasen, ist die Kenntnis des Zersetzungsverhaltens der BiSeX -Phasen und deren

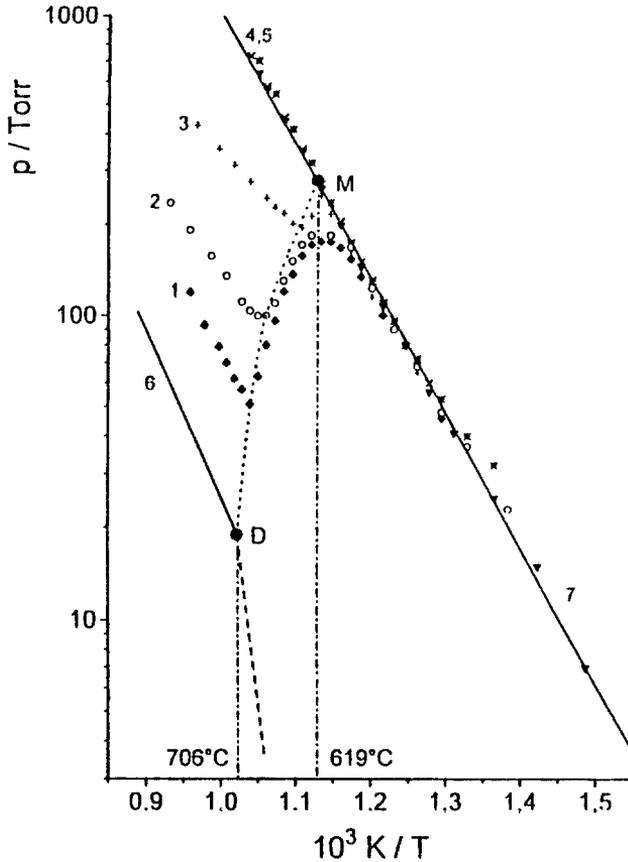


Abb. 5 Zustandsbarogramm des ternären Teilsystems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se-Se}$;
 Ausgangseinwaagen $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SeO}_2$: 1 - (10:1); 2 - (4:1); 3 - (2:1); 4 - (1:1);
 5 - (1:2); 6 - Bi_2Se_3 ; 7 - Se; Berechnete Anteile $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ am Liquiduspunkt in
 At % Se: 1 - 62,2; 2 - 65,4; 3 - 72,8

Einordnung in die quasibinären Schnitte und das ternäre Gesamtbild Bi/Se/X erforderlich. Hier soll das Problem am System Bi/Se/I behandelt werden.

Binäre Schnitte $\text{BiI}_3\text{-I}_2$ und $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-BiI}_3$

Das Barogramm des Teilsystems $\text{BiI}_3\text{-I}_2$ ist in einer früheren Arbeit beschrieben worden [5]. BiI_3 bildet mit I_2 ein einfach eutektisches System, die Dreiphasenlinie Eutektikum-Schmelzpunkt durchläuft ein breites Maximum, Abb. 6, das Eutektikum liegt nahe 100 Mol% I_2 bei 110°C .

Auf dem quasibinären Schnitt $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-BiI}_3$ existiert eine diskrete ternäre Phase BiSeI , die peritektisch bei 545°C schmilzt, Abb. 7a, vgl. [13]. BiSeI bildet mit BiI_3 ein Eutektikum nahe 8 Mol% Bi_2Se_3 und 400°C . Das Baro-

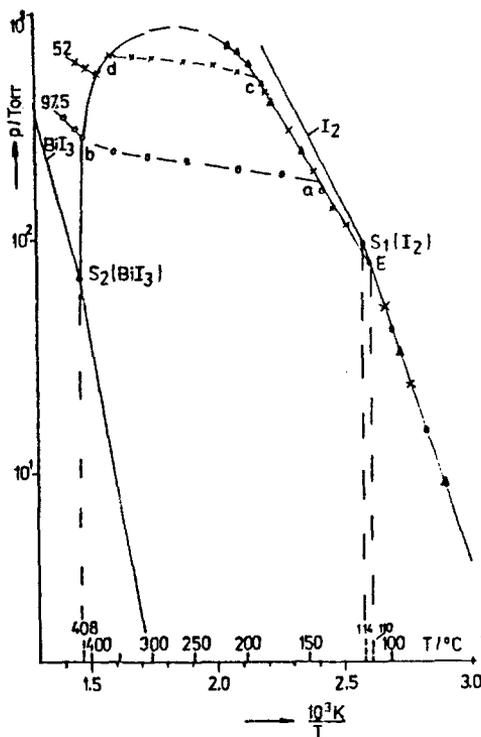


Abb. 6 Zustandsbarogramm des Systems $\text{BiI}_3\text{-I}_2$; Angaben an den Kurven in Mol% BiI_3 , nach [5]

gramm dieses quasibinären Schnittes zeigt den typischen Verlauf eines Systems mit peritektischer Phase nach Petrov [1], Abb. 7b. Die Dreiphasenlinie E-P steigt bei Erhöhung der Temperatur von E aus zunächst monoton an und verläuft etwas flacher als die Sättigungsdampfdrucklinie des BiI_3 und schwingt mit einem kurzen flachen Maximum zum peritektischen Punkt P ein. Diese Kurve befolgen alle Zusammensetzungen von 8 Mol% Bi_2Se_3 bis 50 Mol%. Zusammensetzungen mit 50 Mol% Bi_2Se_3 und höher befolgen den Gesamtdruckverlauf des BiSeI bis zum Punkt P, für BiSeI knickt die Kurve an diesem Punkt ab und verläuft entsprechend der endothermen Enthalpieänderung bei steigender Temperatur mit geringerer Neigung weiter.

Alle Zusammensetzungen mit mehr als 50 Mol% Bi_2Se_3 biegen am Punkt P deutlich ab und verlaufen entlang der Dreiphasenlinie P-S₂ bis zum Steilabknick von dieser am Liquiduspunkt. Die Druckmessungen belegen eindeutig, daß keine weitere Phase auf dem Schnitt existiert. In Abb. 7b ist die Sättigungsdampfdrucklinie von Se mit eingezeichnet. Bei Vorliegen der Phasen BiSeI, f und Se, fl wird die Gesamtdrucklinie leicht erhöht und verläuft oberhalb der des BiSeI auf den peritektischen Punkt.

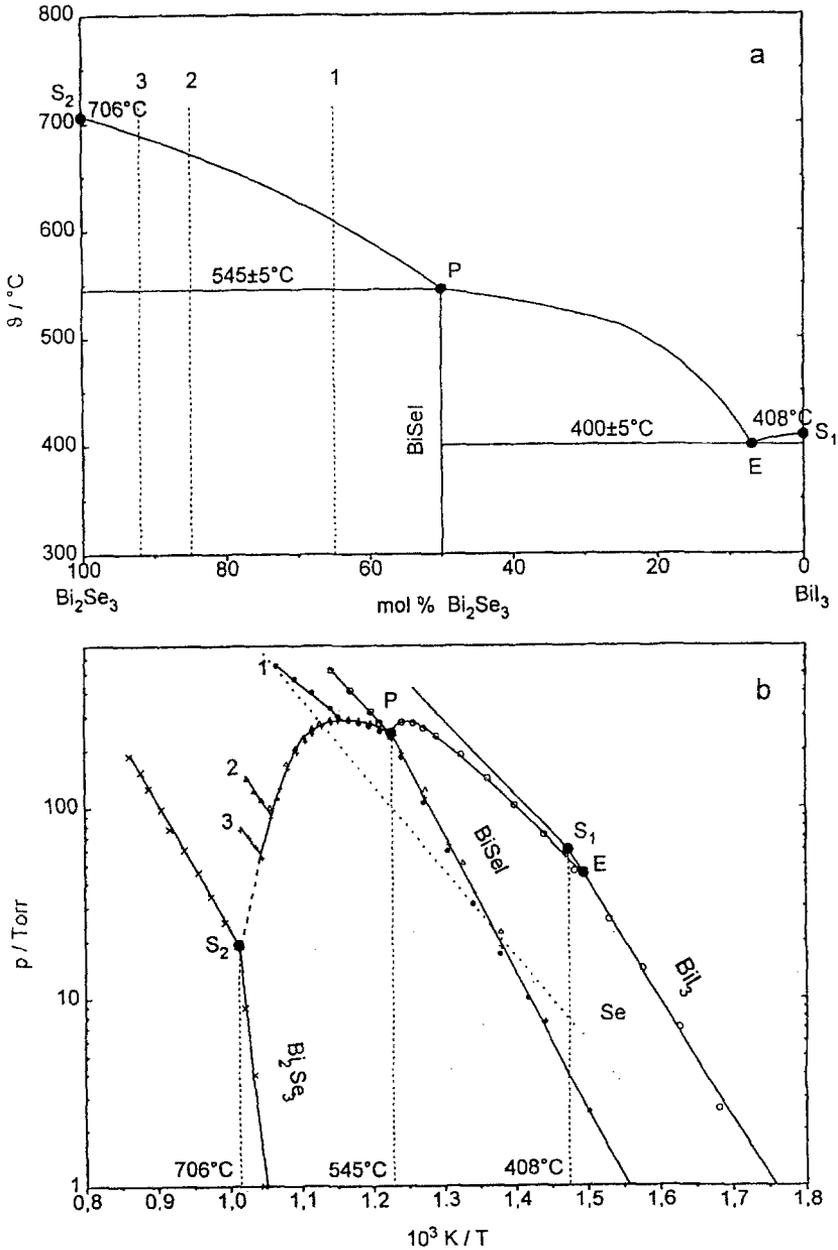


Abb. 7 Zustandsdiagramm (a) und Zustandsbarogramm (b) des quasibinären Schnittes Bi_2Se_3 - BiI_3 ; Zusammensetzung am Liquiduspunkt in Mol% Bi_2Se_3 : 1 - 65; 2 - 85; 3 - 92

Ternäres Gesamtbild Bi/Se/I und Chemischer Transport

Das ternäre Gesamtbild bei 400°C ist in Abb. 8 dargestellt. Die zentrale Phase BiSeI koexistiert mit den Randphasen Bi und Se, die bei 400°C flüssig sind, und mit den Seleniden Bi_4Se_3 , BiSe und Bi_2Se_3 sowie mit BiI_3 . Ein chemischer Transport der BiSeI-Phase mit geringen Mengen I_2 oder im Autotransport (die Phase liefert ihr eigenes Transportmittel durch Zersetzung) ist nur in den ternären Dreiecken I-III möglich, dabei dürfen bei Einstellung des Transportgleichgewichtes die jeweiligen Sättigungsgleichgewichtsdrücke und Koexistenzgesamtdrucklinien nicht geschnitten werden, sonst kondensiert die Gasphase bei T_1 aus oder es wird die halogenidreichere Phase bei T_1 abgeschieden. Das heißt: ein chemischer Transport ist in solchen Fällen nur realisierbar bei Einhaltung eines sehr kleinen Temperaturgradienten bei der maximal möglichen Temperatur des jeweiligen Systems, bei der die Zielphase noch fest ist. Solche Transporte werden im sogenannten Kurzwegtransport ausgeführt.

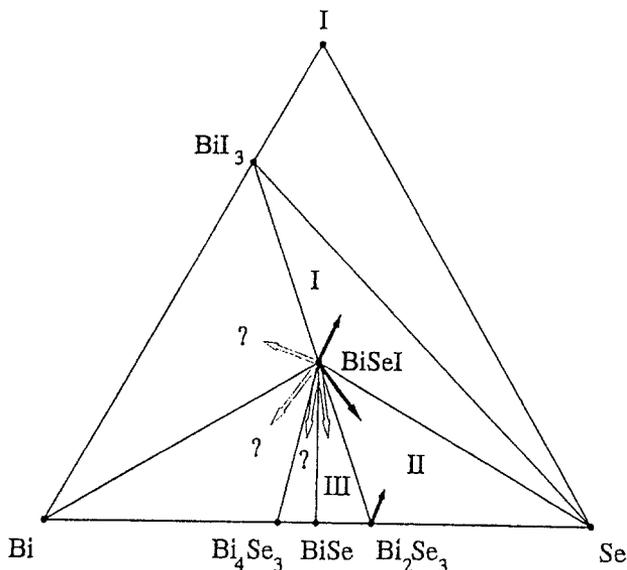
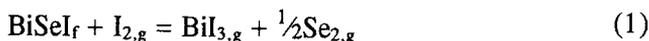


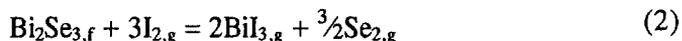
Abb. 8 Ternäres System Bi/Se/I; Teildreiecke I, II, III für den chemischen Transport (Kurzwegtransport) geeignet

Der Transport des BiSeI könnte mit einem unabhängigen Reaktionsgleichgewicht



verstanden werden, wobei der Transport innerhalb der Kondensationslinien von Abb. 7b möglich wäre.

Der Transport von $\text{Bi}_2\text{Se}_{3,f}$ mit Iod nach:



gelingt nur im ternären Dreieck II, Abb. 8, d.h. unterhalb der Dreiphasenlinien f–f–g, bzw. f–fl–g in Abb. 7b.

Der Transport der Bi_2Se_3 -Phase im Dreiphaseneck $\text{BiSeI}/\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{BiSe}$ ist nicht möglich, weil in diesem Bereich der Koexistenzpartialdruck p_{Se_2} der Zersetzung:



bei den Dreiphasen-Koexistenztemperaturen zu niedrig ist und damit nach Gleichung (2) nicht transportwirksam werden kann, vgl. [14].

Literatur

- 1 E. S. Petrov, Reinstoffprobleme V, Teil 1, S 223, Akademieverlag, Berlin 1977.
- 2 B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, Braunschweig 1901.
- 3 H. Oppermann, G. Kunze und W. Reichelt, Z. anorg. allg. Chem., 429 (1977) 18.
- 4 H. Oppermann und A. Toschew, Z. anorg. allg. Chem., 463 (1980) 45.
- 5 H. Oppermann, und K. Witte, Z. anorg. allg. Chem., 593 (1991) 200.
- 6 H. Oppermann, S. Witter und W. Ludwig, J. Thermal Anal., 37 (1991) 1441.
- 7 H. Oppermann, Z. anorg. allg. Chem., 576 (1989) 229.
- 8 H. Oppermann und W. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem., 590 (1991) 161.
- 9 H. Göbel, H. Oppermann, H. Schadow, A. Teresiak und V. Vassilev, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- 10 H. Schadow, H. Göbel und H. Oppermann, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- 11 E. Tzenkova, V. Vassilev, H. Oppermann, H. Schadow und S. Tzaneva, Abstracts IVth European Conference on Solid State Chemistry, Dresden, Sept. 1992.
- 12 H. Oppermann, H. Göbel und H. Schadow, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- 13 U. Petasch, H. Oppermann und H. Göbel, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- 14 H. Oppermann, Solid State Ionics, 39 (1990) 17.