

tierungsglas) kann dann nur das Ergebnis eines Isotopenaustausches sein. Da weiterhin die O¹⁸-Verteilung in der gesamten Dotierungsschicht (also in beiden voneinander unabhängigen 2-Phasensystemen) relativ gut durch einen einzigen Diffusionskoeffizienten darstellbar ist, ist es berechtigt anzunehmen, daß der Isotopenaustausch auch im System (Luft/Dotierungsglas) durch eine Selbstdiffusion

verursacht wird. Der Isotopenaustausch mit dem Luftsauerstoff erfolgt dann lediglich an der Phasengrenze Luft/Dotierungsglas.

Über den Diffusionsmechanismus im einzelnen können aus solchen Messungen allein keine Folgerungen gezogen werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL für sein förderndes Interesse.

Abscheidung der intermetallischen Verbindung Nb₃Sn aus der Gas-Phase

KYONG-MIN KIM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. 25 a, 64—69 [1970]; eingegangen am 22. Oktober 1969)

Thermochemical calculations and experimental investigations were made for the vapor deposition of the superconducting intermetallic compound Nb₃Sn through the reduction of the component halides with hydrogen. The standard free enthalpy Δ*G*_{*T*}⁰, the equilibrium constant *K_p* and the yield α were calculated. The influence of the gas composition and of the temperature on the stoichiometry and the yield of the deposited Nb₃Sn were investigated.

Von HANAK¹ wurde die supraleitende intermetallische Verbindung Nb₃Sn aus der Gas-Phase abgeschieden, wobei die Chloride durch Wasserstoff reduziert wurden. In dieser Arbeit wird an Hand der thermodynamischen Berechnungen und Modellversuche über den Chemismus des Verfahrens berichtet.

Das Hanaksche Verfahren besteht aus zwei Gruppen von chemischen Reaktionen:

- a) Bildung der Chloride durch direkte Chlorierung der Metalle Niob und Zinn mit Chlorgas,
- b) anschließende Reduktion der beiden Chloride mit Wasserstoff zur Nb₃Sn-Bildung auf erhitztes Substrat.

In den folgenden Abschnitten werden die normalen freien Enthalpien der chemischen Reaktionen berechnet und die Modellversuche beschrieben. Die freien Enthalpien wurden mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$$
$$= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1)$$

und der thermochemischen Daten in Tab. 1 berechnet.

Sonderdruckanforderungen an Dr. KYONG-MIN KIM, 205 Walden St., Cambridge/Mass. 02 140, USA.
* Jetzt: Department of Metallurgy and Materials Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA.

	$-H_{298}^0$ Kcal/Mol	S_{298}^0 cal/grad Mol	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T - c \cdot 10^5 T^{-2}$ cal/grad Mol		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
H ₂ (g)	0	31,2	6,52	0,78	0,12
Cl ₂ (g)	0	53,3	8,82	0,06	0,68
HCl(g)	22,0	44,7	6,34	1,10	0,26
Nb(f)	0	8,73	5,66	0,96	0
Sn(f)	0	12,3	4,42	6,30	0
NbCl ₅ (g)	169,9	93,0	31,6	0	3,7
NbCl ₄ (g)	136,6	85,0	25,8	0	2,0
NbCl ₃ (f)	139,0	35,2	23,0	3,9	1,7
NbCl ₂ (f)	98,0	28,0	17,5	3,2	1,2
SnCl ₄ (g)	117,9	87,2	25,57	0,20	1,87
SnCl ₂ (g)	83,6	32,0	16,2	9,26	0

Tab. 1. Thermochemische Daten für die Berechnung von Δ*G*⁰.

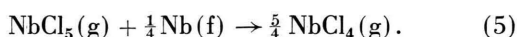
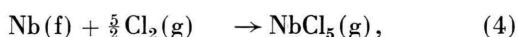
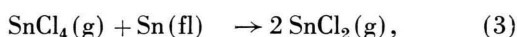
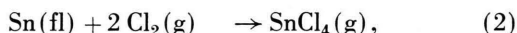
Üblicherweise kann die Gleichgewichtskonstante *K_p* bei einer isobaren Reaktion aus dem Δ*G*_{*T*}⁰-Wert mit Hilfe der Beziehung Δ*G*_{*T*}⁰ = −*R T* ln *K_p* berechnet werden. Andererseits ist *K_p* eine Funktion der Partialdrücke *p_i* bzw. des Umsetzungsgrades oder der Ausbeute α im Gleichgewichtszustand, und dadurch kann α aus den Δ*G*_{*T*}⁰-Werten ermittelt werden. Alle Rechnungen der Ausbeute α wurden mit dem Computer durchgeführt. Alle chemischen Reaktionen in dieser Arbeit wurden bei einem isobaren Gesamtdruck von einer Atmosphäre durchgeführt.

¹ J. J. HANAK, K. STRATER u. G. W. CULLEN, RCA Rev. 25/3, 332 [1964].



1. Chlorierung der Metalle Niob und Zinn

Die Komponentenmetalle Niob und Zinn werden getrennt chloriert. Dadurch kann die für die Stöchiometrie der Nb₃Sn-Bildung gewünschte Gaszusammensetzung der Niob- bzw. Zinnchloride leicht eingestellt werden, während sie bei der Chlorierung des Sintermaterials wegen der unterschiedlichen Chlorierbarkeit der beiden Metalle schwer zu kontrollieren ist. Die bei Chlorierung des Zinns und Niobs auftretenden chemischen Reaktionen sind:



Die nach Gl. (1) berechneten ΔG^0 -Werte für die bei der Chlorierung auftretenden Reaktionen sind in Abb. 1 gegen die Temperaturen aufgetragen. Die thermochemischen Daten von C_p , H_{298}^0 und S_{298}^0 für Niobchloride sind der Arbeit von SCHÄFER und Mit-

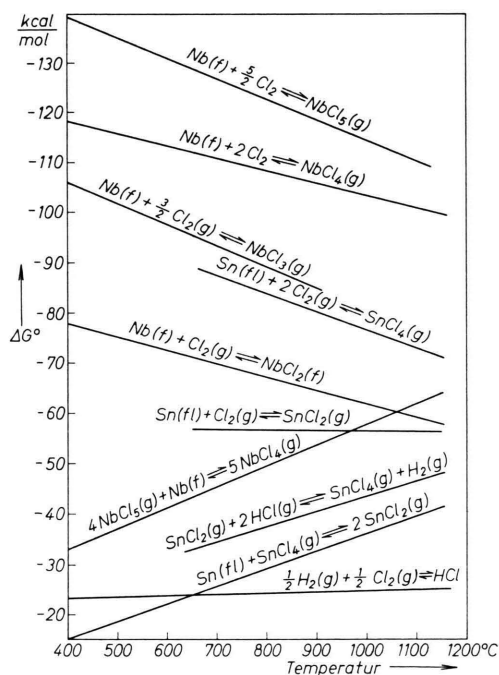


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von ΔG^0 bei der Bildung von Niob- und Zinnchloriden mit Chlor.

arb.² entnommen. Die ΔG_T^0 -Werte für die Zinnchloride und für HCl sind in der Literatur^{3,4} angegeben.

Bei den Zinnchloriden sind SnCl₄ und SnCl₂ beständig. Ihre Bildung aus Sn und Cl₂ ist mit einer Abnahme der freien Enthalpie verbunden ($\Delta G^0 = -84,0$ kcal/Mol für SnCl₄ bzw. $\Delta G^0 = -56,8$ kcal/Mol für SnCl₂ bei 800 °C). Bei genügendem Sn-Überschuß würde das sich bevorzugt bildende SnCl₄ mit der Sn-Schmelze zu SnCl₂ weiter reagieren, mit einem Umsatz von $\Delta G^0 = -29,2$ kcal/Mol bei 800 °C. Deshalb sollte bei genügendem Sn-Überschuß und mäßiger Strömungsgeschwindigkeit des Chlors das Sn-Chlorierungsprodukt am Ende des Chlorinators hauptsächlich SnCl₂ sein.

Bei den Niobchloriden sind bei Temperaturen über 900 °C nur NbCl₅ und NbCl₄ beständig, deren Bildung aus Chlor und Niob mit einer Abnahme der freien Enthalpie verbunden ist ($\Delta G^0 = -116,5$ kcal/Mol für NbCl₅ und $\Delta G^0 = -104,5$ kcal/Mol für NbCl₄ bei 950 °C). Dagegen ist NbCl₃ nur bis 900 °C beständig¹. Beim Nb-Überschuß würde das sich bevorzugt bildende NbCl₅ mit Niob zu NbCl₄ weiter reagieren, mit einer Abnahme der freien Enthalpie $\Delta G^0 = -14$ kcal/Mol bei 950 °C. Bei einer mäßigen Strömungsgeschwindigkeit der Chlors, einem genügenden Nb-Überschuß und bei Temperaturen über 900 °C wird also das Nb-Chlorierungsprodukt am Ende des Chlorinators hauptsächlich NbCl₄ sein. Außerdem wird bei der Zinn- bzw. Niobchloridbildung wegen der hohen negativen ΔG^0 -Werte eine vollständige Umsetzung in die speziellen Chloride NbCl₄ und SnCl₂ erwartet.

In Anschluß an die thermodynamischen Betrachtungen wurden experimentelle Versuche zur getrennten Chlorierung der beiden Metalle Niob und Zinn durchgeführt. Die Zinnchlorierung erfolgte bei den Temperaturen von 700 °C, 800 °C bzw. 900 °C und bei Strömungsgeschwindigkeiten von 4 bzw. 10 Liter pro Stunde; dabei ergab sich eine Umsetzung des Zinns zu SnCl₂, wie es in Tab. 2 wiedergegeben ist. Die Ausbeute ist auf das verbrauchte Zinn bezogen. Es wurde kein freies Chlor nachgewiesen, und der Rest des verbrauchten Zinns ist zum SnCl₄ umgesetzt.

² H. SCHÄFER u. F. KAHLENBERG, Z. Anorg. Allg. Chem. **305**, 291 [1960].

³ A. GLASSNER, Thermochemical properties of oxides, fluorides and chlorides to 2500 °K, Argonne Nat. Lab. Report Nr. 5750.

⁴ O. KUBASCHEWSKI u. E. EVANS, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, New York 1958.

Temperatur, °C	700		800		900	
Cl ₂ -Strömung, l/h	4	10	4	10	4	10
Ausbeute, %	96	93	94	94	98	98

Tab. 2. Ausbeute an SnCl₂ bei Sn-Chlorierung mit Cl₂.

Die Chlorierung des Niobs wurde mit Chlorgas bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 Liter pro Stunde und bei den Temperaturen von 800 °C bzw. 1000 °C durchgeführt; dabei ergab sich eine vollständige Umsetzung des Niobs zu NbCl₄ auf der Basis des verbrauchten Niobs und des am Ende des Reaktionsrohres niedergeschlagenen Gemisches von Niobpenta- und -trichlorid, die durch Disproportionierung des Niobtetrachlorid entstanden sind [siehe Gl. (11)]. Die Ergebnisse der Chlorierungsversuche stimmen mit den thermodynamischen Aussagen überein.

2. Reduktion der Chloride mit H₂ und die Bildung von Nb₃Sn

Die Apparatur für die Nb₃Sn-Abscheidung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Diese Anordnung ist der kontinuierlichen Bandbeschichtungs-Anlage von HANAK¹ und ZIEGLER⁵ ähnlich, so daß analoge Er-

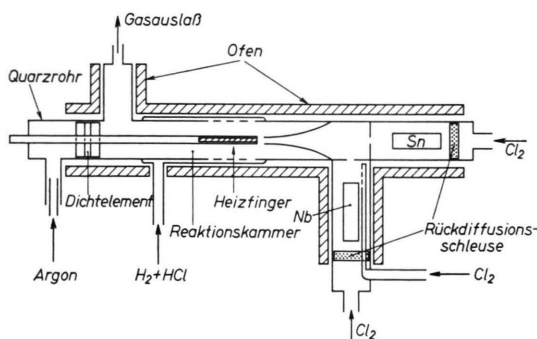
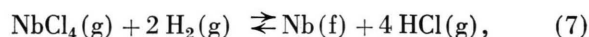
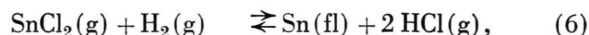


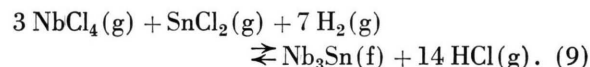
Abb. 2. Schematische Darstellung der Abscheidungsapparatur.

gebnisse erwartet werden können. Der Ofen besteht aus 6 Teilen, wodurch die gewünschte Temperaturverteilung leicht einstellbar ist. Das Reaktionsrohr aus Quarz besteht im wesentlichen aus zwei Chlorinatoren und einer Abscheidungskammer. Die Abscheidung erfolgt auf einem extra erhitzten Heiz-

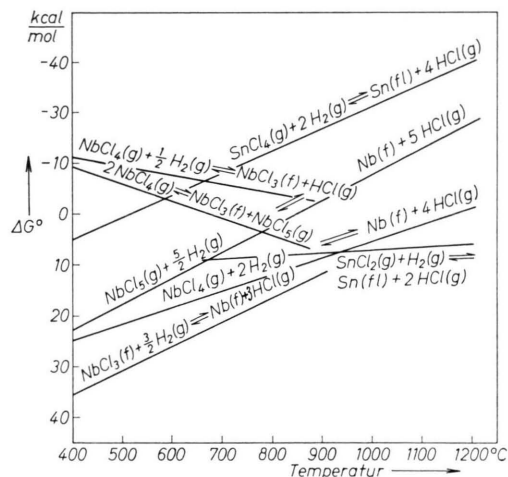
finger in der Mitte der Kammer. Über die Metalle in beiden Chlorinatoren wird Cl₂-Gas eingeleitet. Die gebildeten Chloride strömen in die Abscheidungskammer, wo sie durch den seitlich einströmenden Wasserstoff auf dem Heizfinger reduziert werden und Nb₃Sn gebildet wird. Die Reduktion der Chloride SnCl₂ bzw. NbCl₄⁶ mit H₂ und die Bildung von Nb₃Sn können in folgenden chemischen Reaktionen wiedergegeben werden:



oder



Die Reduktion der beiden Chloride ist bei nicht sehr hohen Temperaturen (bis 1160 °C für NbCl₄ und bis weit über 1200 °C für SnCl₂) mit einer Zunahme der freien Enthalpie verbunden; aber mit zunehmender Temperatur nimmt die Reduzierbarkeit zu, und zwar bei NbCl₄ stärker als bei SnCl₂, wie es der Darstellung der freien Enthalpie gegen die Temperatur in Abb. 3 zu entnehmen ist. Die thermochemischen Daten der Teilreaktion (8) sind noch nicht gemessen worden, und deshalb kann man keine thermodynamische Betrachtung über die Summenreaktion

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von ΔG° bei der Reduktion von Niob- und Zinnchloriden mit Wasserstoff.

⁵ G. ZIEGLER, Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG, persönliche Mitteilung.

⁶ Das sich primär aus NbCl₄ und H₂ bildende NbCl₃ ist bei den Temperaturen über 900 °C nicht beständig. Außerdem ist NbCl₂ bei den Experimenten des präparativen NbCl₃-Abbaus zum Niob nicht nachweisbar².

(9) für die Bildung von Nb₃Sn anstellen. Da sich aber Nb₃Sn in der Nähe von 900 °C leicht aus Nb und Sn bildet⁷, sollte die primäre Reduktion der beiden Chloride maßgebend für die Nb₃Sn-Abscheidung bei den Temperaturen über 900 °C sein. Die Abscheidung nimmt also mit zunehmender Temperatur wegen der zunehmenden Reduzierbarkeit der Chloride zu. Deshalb ist die Abscheidung an der heißen Zone größer als an der kalten Stelle. Um die Abscheidung von Nb₃Sn möglichst auf den Heizfinger bzw. in der kontinuierlichen Bandbeschichtung nur auf das Stahlband zu konzentrieren, wurde die Wandung der Reaktionskammer auf niedriger Temperatur, nämlich 730 °C gehalten. Der Heizfinger wurde dagegen auf 900 °C, 950 °C und 980 °C geheizt. Außerdem wurde dem Wasserstoff noch HCl als Puffermittel zugemischt, damit die Reduktion der Chloride bei niedriger Temperatur an den Wänden der Reaktionskammer stark unterdrückt wird. Zwar wird dabei auch die Reduktion an den Stellen höherer Temperatur, nämlich am Heizfinger, unterdrückt, aber der Effekt ist klein verglichen mit dem Effekt auf die Abscheidung an den kalten Stellen. Die HCl-Zumischung beträgt in der Praxis ca. 20% der H₂-Menge. Bei den drei Versuchsreihen mit Abschei-

dungstemperaturen von 900 °C, 950 °C und 980 °C wurde die Menge von HCl, H₂, NbCl₄ und SnCl₂ den Verhältnissen in der Praxis angeglichen, um deren Auswirkungen auf die Stöchiometrie und Ausbeute der Nb₃Sn-Abscheidung zu studieren. Darüber wird im nächsten Abschnitt berichtet. Bei einem Gasgemisch von H₂:HCl:SnCl₂:NbCl₄ = 10:2:10:2 Liter pro Stunde könnte man nach den aus Abb. 4 b und Abb. 5 b thermodynamisch berechneten α -Werten bei

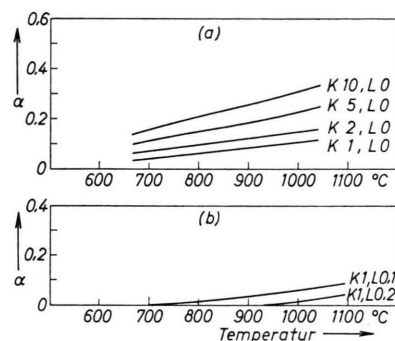


Abb. 5. Umsetzungsgrad α von SnCl₂ bei der Reduktion
 $\text{SnCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{fl}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$.

α wurde mit Hilfe der Beziehung
 $K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) = (p_{\text{HCl}})^2 / (p_{\text{SnCl}_2}) (p_{\text{H}_2})$
 $= (L + 2\alpha)^2 / (1 - \alpha)(K - \alpha)$
 ermittelt. K und L sind die Molverhältnisse am Reaktionsbeginn, $K = n_{\text{H}_2}/n_{\text{SnCl}_2}$ und $L = n_{\text{HCl}}/n_{\text{SnCl}_2}$. (a) Mit verschiedenem H₂-Überschuß und ohne HCl-Zumischung; (b) mit verschiedenem H₂-Überschuß und mit HCl-Zumischung.

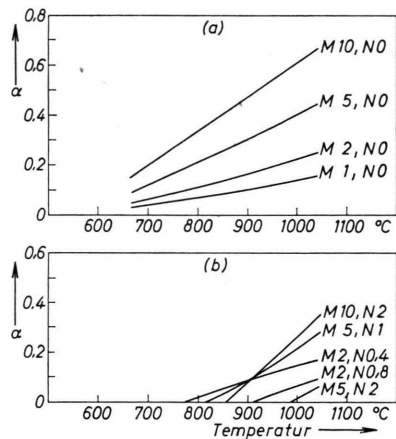


Abb. 4. Umsetzungsgrad α von NbCl₄ bei der Reduktion
 $\text{NbCl}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Nb}(\text{f}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$.

α wurde mit Hilfe der Beziehung
 $K_p = \exp(-\Delta G^0/RT) = (p_{\text{HCl}})^4 / (p_{\text{NbCl}_4}) (p_{\text{H}_2})^2$
 $= (N + 4\alpha)^4 / (1 - \alpha)(M - 2\alpha)^2 (1 + M + N + \alpha)$
 ermittelt. M und N sind die Molverhältnisse am Reaktionsbeginn, $M = n_{\text{H}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$ und $N = n_{\text{HCl}}/n_{\text{NbCl}_4}$. (a) Mit verschiedenem H₂-Überschuß und ohne HCl-Zumischung; (b) mit verschiedenem H₂-Überschuß und mit HCl-Zumischung.

980 °C eine Abscheidung mit der Zusammensetzung Nb_{3,17}Sn₁ erwarten; experimentell wurde Nb_{2,98}Sn₁ gefunden. Das zeigt, daß die thermodynamische Behandlung der chemischen Reaktionen bei der Nb₃Sn-Abscheidung Ergebnisse liefert, die mit den experimentellen Ergebnissen vergleichbar sind.

2.1. Einfluß von H₂ und HCl auf die Reduktion der Chloride; Stöchiometrie der Nb₃Sn-Abscheidung

Die Ausbeute α bei Reduktion der Chloride wurde aus den berechneten ΔG^0 -Werten ermittelt, und zwar erst mit dem stöchiometrischen H₂-Gehalt, dann mit variiertem H₂-Überschuß ohne HCl-Zumischung, dann mit HCl-Zumischung. Die in Abb. 4 und 5 gegen die Temperatur aufgetragenen α -Werte nehmen mit zunehmendem H₂-Überschuß bei der NbCl₄-Reduktion stärker zu als bei der SnCl₂-Reduktion. Eine Erhöhung des H₂-Gehaltes sollte die NbCl₄-Reduktion begünstigen, experimentell wurde aber im Gegenteil mehr Zinn in der Abscheidung gefunden, wie es in Tab. 3 wiedergegeben ist.

⁷ M. D. BANUS, H. C. GATOS, M. C. LAVINE u. T. B. REED, Metallurgy of Advanced Electronic Materials, Vol. 19, 151 [1963], Interscience Publishers, New York, N.Y.

$\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	$\frac{n_{\text{SnCl}_2}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	Zusammensetzung der Abscheidung	
			Atom % Nb	Atom % Sn
1	5	5	74,7 ⁸	25,6 ⁸
1	5	7,5	72,3	27,9
1	4	5	75,2	25,1
1	4	7,5	73,7	26,0
1	4	10	73,6	26,6
1	2	5	76,1	23,6
1	2	7,5	75,8	23,9

Tab. 3. Stöchiometrie, abhängig von der H_2 -Menge bei konstantem Molverhältnis $n_{\text{SnCl}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$ und konstantem HCl-Gehalt.

Bei der HCl-Zumischung, die aus den oben beschriebenen Gründen unerlässlich ist, wird die Reduktion der beiden Chloride stark unterdrückt. Die Abb. 4 b und 5 b zeigen, wie die berechneten Ausbeuten α bei verschiedener HCl-Zumischung abnehmen, und zwar bei NbCl_4 stärker als bei SnCl_2 .

Eine empirisch bewährte Gaszusammensetzung für stöchiometrische Nb_3Sn -Bildung ist



Variation der HCl-Konzentration um den obigen Wert herum zeigt, daß eine Zunahme des HCl-Gehaltes mehr Niob, bezogen auf Zinn, zur Abscheidung bringt, wie es in Tab. 4 wiedergegeben ist.

$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	$\frac{n_{\text{SnCl}_2}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	$\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	Zusammensetzung der Abscheidung	
			Atom % Nb	Atom % Sn
5	4	0,5	74,5	25,3
5	4	1	75,2	25,0
5	4	1,25	75,6	24,3

Tab. 4. Stöchiometrie, abhängig von der HCl-Zumischung bei konstanten Molverhältnissen $n_{\text{SnCl}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$ und $n_{\text{H}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$.

2.2. Einfluß von Temperatur auf die Reduktion der Chloride; Stöchiometrie der Nb_3Sn -Abscheidung

Die Reduzierbarkeit des NbCl_4 , relativ zu der des SnCl_2 , nimmt mit zunehmender Temperatur zu (siehe Abb. 3, 4 und 5). Bei einer bestimmten Gas-

zusammensetzung soll deshalb der Nb-Gehalt in der Abscheidung mit zunehmender Temperatur zunehmen, wie es experimentell auch gefunden und in Tab. 5 wiedergegeben ist. Tabelle 5 zeigt auch, wie der Nb-Gehalt in der Abscheidung bei konstantem H_2 -, HCl- bzw. NbCl_4 -Gehalt und konstanter Temperatur mit zunehmendem SnCl_2 -Gehalt abnimmt.

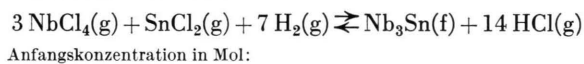
$\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	$\frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	$\frac{n_{\text{SnCl}_2}}{n_{\text{NbCl}_4}}$	Zusammensetzung der Abscheidung [Atom %] Niob		
			900 °C	950 °C	980 °C
5	1	5	74,1	74,7	75,2
5	1	4	74,5	75,2	75,4
5	1	2	75,3	75,5	75,7

Tab. 5. Stöchiometrie, abhängig von Temperatur und Molverhältnis $n_{\text{SnCl}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$ bei konstantem H_2 - und HCl-Gehalt.

2.3. Ausbeute bei der Nb_3Sn -Abscheidung

Für die Summenreaktion (9) können ΔG^0 -Werte nicht berechnet werden, weil die Bildungsenthalpie von Nb_3Sn noch nicht gemessen ist. HANAK¹ hat aber die Gleichgewichtskonstante K_p bei 950 °C zu $4,93 \cdot 10^{-3}$ gemessen. Aus diesem Wert wurde die auf NbCl_4 bezogene Nb_3Sn -Ausbeute $\alpha_{\text{ber.}}$ bei verschiedenen Gaszusammensetzungen ermittelt, und in Tab. 6 den experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt.

Für die Summenreaktion (9) läßt sich K_p als Funktion der Partialdrücke p_i bzw. der Ausbeute α folgendermaßen ausdrücken:



Anfangskonzentration in Mol:

$$\begin{array}{cccc} n_0 & X n_0 & M n_0 & N n_0 \\ \text{Gleichgewichtskonzentration in Mol:} \\ n_0(1-\alpha) & n_0(X - \frac{1}{3}\alpha) & n_0(M - \frac{7}{3}\alpha) & n_0(N + \frac{14}{3}\alpha) \end{array}$$

(X , M und N sind die Molverhältnisse am Reaktionsbeginn, d. h. $X = n_{\text{SnCl}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$.)

Mit der Versuchsbedingung $\sum p_i = P = 1 \text{ atm}$ werden die Partialdrücke als Funktion von α ausgedrückt:

NbCl ₄ [Mol]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
SnCl ₂	15	12	6	12	15	6	12	18	6	12	12	6	6	1	12
H ₂	15	15	15	22,5	22,5	15	30	30	22,5	15	15	15	15	7	15
HCl	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3,75	1,5	3,75	1,5	0	0
α _{ber.} %	32	31	27	43	44	27	53	56	39	27	39	23	35	23	46
α _{exp.} %	17	17	22	31	24	21	29	23	32	14	30	—	23	—	—

Tab. 6. Die auf NbCl_4 bezogene Ausbeute der Nb_3Sn -Bildung bei 950 °C für verschiedene Gaszusammensetzungen.

⁸ Die chemische Zusammensetzung wurde polarographisch sowie gravimetrisch auf $\pm 0,2$ Atom-Proz. bestimmt.

$$\Sigma n_i = n_0(1 + X + M + N + \alpha),$$

$$p_{\text{SnCl}_2} = (n_{\text{SnCl}_2}(\text{P}) / \Sigma n_i) \\ = (3X - \alpha) / 3(1 + X + M + N + \alpha),$$

$$p_{\text{NbCl}_4} = (1 - \alpha) / (1 + X + M + N + \alpha),$$

$$p_{\text{H}_2} = (3M - 7\alpha) / 3(1 + X + M + N + \alpha),$$

$$p_{\text{HCl}} = (3N + 14\alpha) / 3(1 + X + M + N + \alpha).$$

Schließlich

$$K_p = \frac{(p_{\text{HCl}})^{14}}{(p_{\text{NbCl}_4})^3 (p_{\text{SnCl}_2})^7 (p_{\text{H}_2})^7} \\ = \frac{(3N + 14\alpha)^{14}}{27(3 - 3\alpha)^3 (3X - \alpha)^3 (3M - 7\alpha)^7 (1 + X + M + N + \alpha)^3}.$$

Mit $K_p = 4,93 \cdot 10^{-3}$ bei 950 °C wurde $\alpha_{\text{ber.}}$ ausgerechnet.

Die auf NbCl₄ bezogene Ausbeute ist beträchtlich, und die berechneten Werte lassen sich mit den experimentell gefundenen gut vergleichen. Hingegen ist die Ausbeute bezogen auf SnCl₂ sehr klein. Wenn SnCl₂ und NbCl₄ gleich leicht reduzierbar wären, würde man ein Molverhältnis $n_{\text{SnCl}_2}/n_{\text{NbCl}_4} = 1/3$ brauchen, um stöchiometrisches Nb₃Sn zu bekommen; in der Praxis liegt aber das Molverhältnis $n_{\text{SnCl}_2}/n_{\text{NbCl}_4}$ zwischen 4 und 5. Wegen der etwas besseren Reduzierbarkeit der Zinndibromide konnte eine günstigere Zinn-Ausbeute erzielt werden, wenn man bei der Sn-Halogenierung Brom-Gas an Stelle des Chlors einleitet, wobei hauptsächlich SnBr₂ gebildet wird.

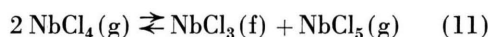
3. Vermeidung der Wandbeschläge am Reaktionsgefäß

Wie im Abschnitt 2 beschrieben wurde, kann die Nb₃Sn-Abscheidung an der Wandung des Reaktionsrohres durch niedrige Temperatur (730 °C) und

HCl-Zumischung weitgehend unterdrückt werden. Im Laufe der Versuchsdauer über 10 Stunden bilden sich aber schwarze Wandbeschläge, die hauptsächlich aus NbCl₃(f) bestehen und wegen der Verstopfungsgefahr des Reaktionsrohres für die langzeitige Beschichtung bzw. Abscheidung unerwünscht sind. Dieses Niobtrichlorid kann z. Tl. durch Reduktion von Niobtetrachlorid bei der niedrigen Temperatur (730 °C) entstehen:



Diese Reaktion wird jedoch wegen der HCl-Zumischung weitgehend unterdrückt. NbCl₃(f) wird auch z. Tl. durch die Disproportionierung von NbCl₄,



gebildet; ΔG^0 bei dieser Reaktion ist 2 kcal/Mol bei 730 °C (siehe Abb. 3).

Die Disproportionierung und auch die Reduktion von NbCl₄(g) zu NbCl₃(g) kann durch NbCl₅(g)-Zumischung stark unterdrückt werden. Dies geschah durch Zuführung von Cl₂ nach dem Austritt des Gasgemisches aus dem Nb-Chlorinator, wodurch NbCl₄(g) z. Tl. zu dem höheren Chlorid NbCl₅(g) umgesetzt wird. Diese Cl₂-Menge beträgt 12% von derjenigen, die für die NbCl₄-Bildung gebraucht wurde. Der Wandbeschlag konnte auf diese Weise völlig vermieden werden.

Herrn Dr. P. BERSIER danke ich für die chemische Analyse, Herrn Dr. W. FRIE für die Computer-Programmierung zur Berechnung der Ausbeute und der Firma Siemens AG für die Erlaubnis, diese Arbeit zu veröffentlichen.