

Chemischer Transport

Marcus Schmidt

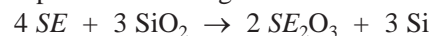
Chemische Transportreaktionen stellen eine effiziente Methode zur Synthese und Kristallzüchtung einer Vielfalt von anorganischen Verbindungen und intermetallischen Phasen dar (Abb.1 und Abb. 2).

Der chemische Transport ist dadurch charakterisiert, dass ein fester oder flüssiger Stoff mit einem gasförmigen Transportmittel in einer sogenannten heterogenen Reaktion unter Bildung von gasförmigen Spezies reagiert und nach einem Materialtransport die Rückbildung erfolgt. Der Gradient des chemischen Potential als Triebkraft für den Materialtransport zwischen Auflösungs- und Abscheidungsseite wird in der Regel durch einen Temperaturunterschied erreicht. Die theoretischen Grundlagen des chemischen Transports können mit unterschiedlichen Modellen beschrieben werden [1–4].

Chemische Transportreaktionen von Elementen, Oxiden, Sulfaten, Phosphaten, Oxidhalogeniden, Halogeniden, Phosphiden, Sulfiden, Seleniden, Telluriden und intermetallischen Phasen sind bekannt. Relativ gering ist jedoch die Anzahl der Beispiele, in denen über den Transport von Verbindungen der Seltenerdelemente berichtet wird, und nur sehr wenige intermetallische Phasen von Seltenerdmetallen wurden bisher durch Chemische Transportreaktionen kristallisiert.

Eine wesentliche Schwierigkeit liegt darin begründet, dass Transportexperimente üblicherweise in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglas-Ampullen durchgeführt werden. Die als mögliche transportaktive Spezies interessanten Seltenerdtrihalogenide (SEX_3) weisen jedoch bei der maximalen Arbeitstemperatur von Quarzglas (1400 K) einen relativ geringen, kaum transportwirksamen Dampfdruck auf. Ein weiteres prinzipielles Problem ist die im Vergleich zum Ampullenmaterial Quarz (SiO_2) signifikant höhere thermodynamische Stabilität von Seltenerdmetall-Oxiden (SE_2O_3). Das hat zur Konsequenz, dass bei Trans-

portexperimenten durch Redoxreaktionen des Ausgangsbodenkörpers mit dem Ampullenmaterial entsprechend der allgemeinen Gleichung



Seltenerdoxid und Silicium sowie in Folgereaktionen Silicide und Silikate gebildet werden.

Da sowohl die niedrige Arbeitstemperatur als auch die chemische Reaktivität in dem verwendeten Quarzglas begründet sind, können die Transportbedingungen durch die Wahl eines anderen Ampullenmaterials verbessert werden. Durch Verwendung verschleißbarer Keramikampullen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bzw. Yttriumoxid (Y_2O_3) können unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Ampullenmaterial weitgehend verhindert werden. Darüber hinaus bieten beide hochschmelzenden Oxide die Perspektive, die Transporttemperatur auf bis zu 2000 K zu erhöhen. Die Transportexperimente werden in einem Zweizonen-Hochtemperaturofen durchgeführt, in dem unter statischer oder dynamischer Schutzgasatmosphäre sowie unter Vakuum gearbeitet werden kann.

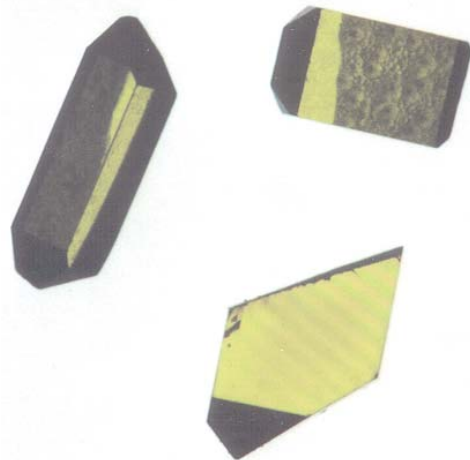


Abb. 1: Durch chemischen Transport gezüchtete $PrVO_4$ -Kristalle.

Fig. 1: $PrVO_4$ crystals obtained by chemical transport.

Chemical Transport

Marcus Schmidt

Chemical transport reactions represent an efficient method for the synthesis and crystal growth of a variety of inorganic compounds and intermetallic phases (Fig. 1 and Fig. 2).

Chemical transport is characterized by the reaction of a solid or liquid material with a gaseous transport medium. This is a so-called heterogeneous reaction with the creation of gaseous species. Subsequent to a material transport a degeneration takes place. The gradient of the chemical potential as the driving force for the transport of material between the dissolution and the precipitation side is usually achieved by means of a temperature difference. Different models have been developed to describe chemical transport and its theoretical principles [1–4].

The chemical transport reactions of elements, oxides, sulphates, phosphates, oxidehalogenides, halogenides, phosphides, sulphides, selenides, tellurides und intermetallic phases are known. However, the number of examples in which a rare earth element is reported by means of the transport of compounds is relatively small. Even less is known about the intermetallic phases of rare-earth elements crystallized by means of chemical transport.

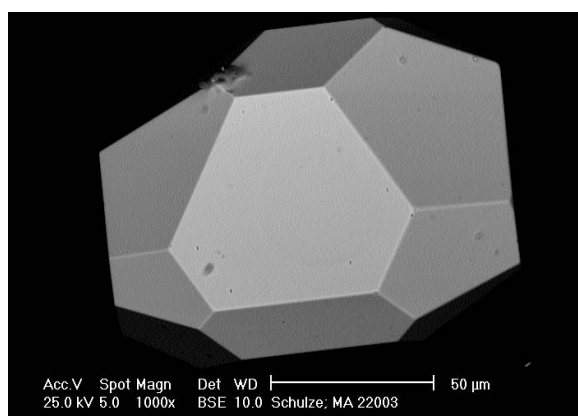
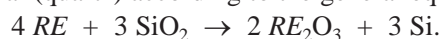


Fig. 2: $FeSn_2$ crystal obtained by chemical transport.
Abb. 2: $FeSn_2$ -Kristall, dargestellt durch chemischen Transport.

A main disadvantage is that transport experiments are usually carried out in evacuated, smelted quartz glass ampoules. Although the rare-earth trihalogenides (REX_3), which are interesting as a possible transport-active species, generate a relatively small vapor pressure at the maximum working temperature of quartz glass (1400 K) and are therefore hardly effective in transport. A further basic problem is the significantly higher thermodynamic stability of rare earth metal oxides (SE_2O_3) in comparison to quartz glass (SiO_2). This results in rare-earth oxides and silicon as well as silicide und silicate in subsequent reactions. The latter are formed during transport experiments by redox reactions of the source bottom deposit with the ampoule material (quartz) according to the general equation



Since the reason of both the low working temperature and the chemical reactivity is the quartz glass, the transport conditions can be improved by choosing a more suitable material for the ampoule. Undesired side-effects with the ampoule material can be largely prevented by using closable ceramic ampoules of aluminium oxide (Al_2O_3) or yttrium oxide (Y_2O_3). In addition, these high melting oxides make it possible to achieve a transport temperature of up to 2000 K. The transport experiments are carried out in a two-zone high-temperature furnace which allows to work in a static or dynamic protective gas atmosphere as well as in vacuum.

References

- [1] H. Schäfer, *Chemical Transportreaktionen*, Verlag Chemie GmbH Weinheim (1962).
- [2] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **400**, 242 (1973).
- [3] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *J. Cryst. Growth* **56**, 362 (1979).
- [4] E. Kaldis, *Principles of the Vapour Growth of Single Crystals*, Published in *Crystal Growth: Theory and Techniques*, C.H.L. Goodman Ed., Plenum Press (1974).
- [5] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **112**, 706 (2000).