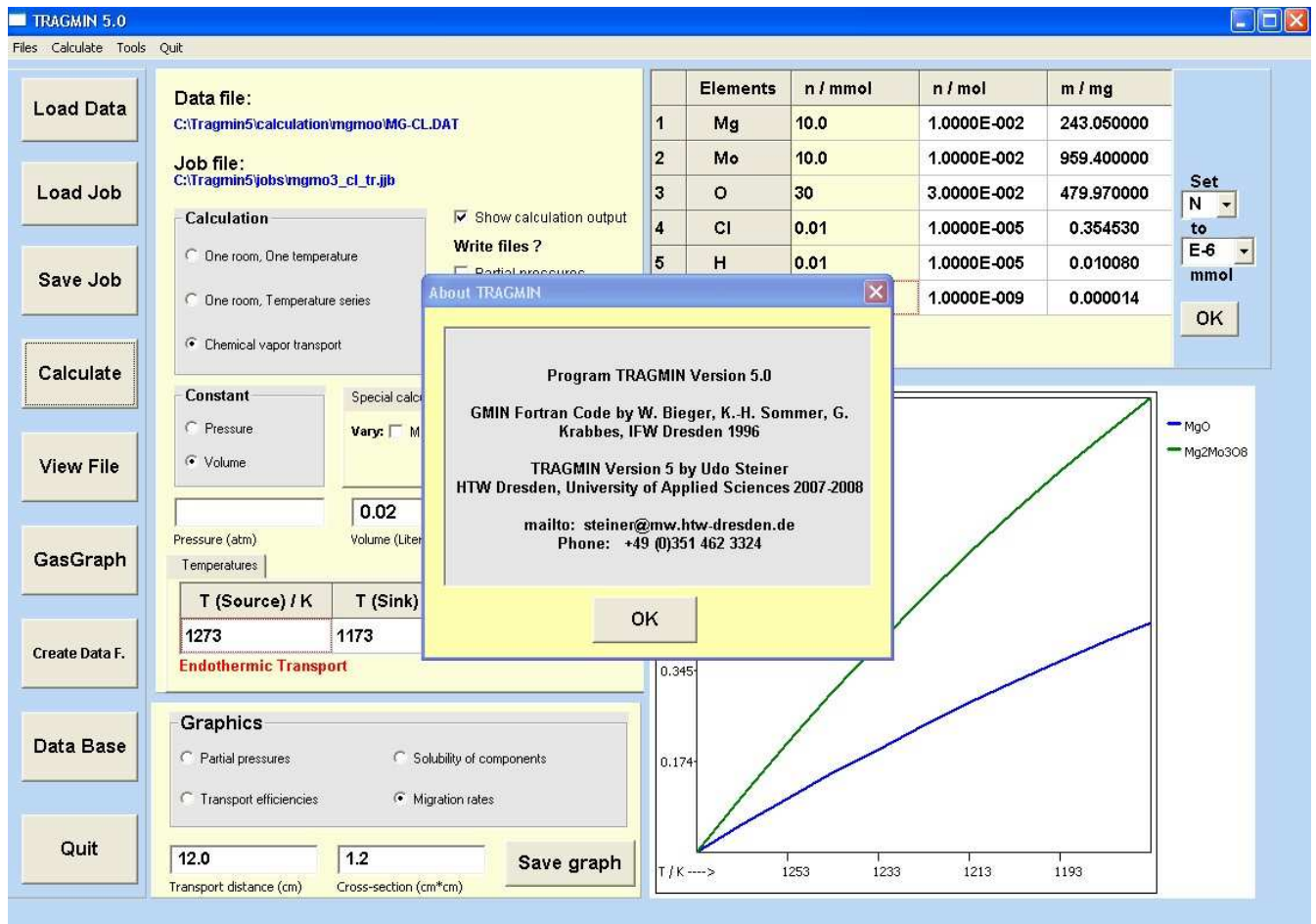


## Programmpaket

# TRAGMIN

## BERECHNUNG VON TRANSPORT - GLEICHGEWICHTEN DURCH MINIMIERUNG DER FREIEN ENTHALPIE

Version 5.1



Nutzerdokumentation

## Inhaltsübersicht

1.	Programmkurzcharakteristik	3
2.	Thermodynamische Grundlagen	4
2.1.	Die freie Enthalpie eines Systems	4
2.2.	Stoffdaten und thermodynamische Modelle	5
2.2.1.	Gasphase	5
2.2.2.	Kondensierte stöchiometrische Phasen	5
2.2.3.	Kondensierte Phasen mit Homogenitätsgebiet	6
2.2.4.	Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten	6
2.3.	Modellierung des Chemischen Transports	7
2.3.1.	Erweitertes Transportmodell	7
2.3.2.	Gasphasenlöslichkeiten	7
2.3.3.	Transportwirksamkeiten der Gasspezies	8
2.3.4.	Transportraten	9
3.	Berechnungen ausschließlich mit kondensierten stöchiometrischen Phasen	10
3.1.	Datenfiles	10
3.1.1.	Aufbau der Datenfiles	10
3.1.2.	Datenfile-Erstellung in TRAGMIN	14
3.2.	Parametereingabe	15
3.2.1.	Auswahl des Berechnungsmodus	15
3.2.2.	Eingabe der Molmengen und Temperaturen	16
3.2.3.	Job-Files	16
3.3.	Berechnungen	16
3.3.1.	Einfache Berechnung – Einraummodell	17
3.3.2.	Berechnung einer Temperaturserie – Einraummodell	17
3.3.3.	Berechnung des Chemischen Transports	17
3.3.4.	Spezielle Berechnungen	18
3.4.	Beispielberechnungen	20
3.4.1.	Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte (Einraummodell)	20
3.4.2.	Berechnungen zum Chemischen Transport	24
3.4.3.	Spezielle Berechnungen	31
4.	Berechnungen mit kondensierten Phasen variabler Zusammensetzung	37
4.1.	Modelle zur Beschreibung kondensierter Phasen mit Homogenitätsgebiet	37
4.1.1.	Binäre Phasen $AC_x$ (Modell 1)	37
4.1.2.	Ternäre Phasen $A_yB_{1-y}C_x$ (Modell 2)	38
4.1.3.	Alternative Modelle für binäre und quasibinäre Systeme (Modelle 3 und 4)	39
4.2.	Anwendungsbeispiele	41
4.2.1.	System Ru/Ti/O/Cl	41
4.2.2.	System V/Ru/O/Cl/Hg	43
4.2.3.	Berechnungen	45
5.	Serviceprogramme	46
5.1.	GASGRAPH	46
5.2.	DAB	47
6.	Über TRAGMIN	48
	Literatur	49

## 1. Programmkurzcharakteristik

Das Programm TRAGMIN eignet sich zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes eines thermodynamischen System, für welches die Existenz einer Gasphase und einer oder mehrerer kondensierter Phasen vorausgesetzt wird und für welches die Zustandsvariablen Temperatur und Druck bzw. Volumen sowie die Stoffmengen der Komponenten (im Allgemeinen chemische Elemente) vorgegeben werden. Das Programm TRAGMIN berechnet die im Gleichgewicht befindlichen kondensierten Phasen (im Folgenden als Phasenstruktur bezeichnet) und den Anteil dieser Phasen an der Gesamtstoffbilanz sowie die Zusammensetzung der zugehörigen Gasphase im Gleichgewicht. Darüber hinaus sieht das Programm die direkte Anwendung der Gleichgewichtsberechnung auf die chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) und auf den chemischen Gasphasentransport (CTR) vor.

Das dem Programm zugrunde liegende Lösungsverfahren beruht auf der Gleichgewichtsberechnung durch Minimierung der freien Gesamtenthalpie des Systems nach *Eriksson* [1]. Dieses Verfahren erfordert die Vorgabe aller Phasen, die sich prinzipiell im thermodynamischen System befinden können. Unter ihnen wird die Phasenstruktur mit minimaler freier Enthalpie ausgewählt. Als kondensierte Phasen können sowohl beliebige stöchiometrische Phasen als auch Phasen mit Homogenitätsgebiet auftreten. Für die Phasen mit Homogenitätsgebiet wurde vorausgesetzt, dass ihre variablen Bestandteile der Phasenzusammensetzung nur durch die Komponenten des thermodynamischen Systems beschrieben werden. Für Beschreibung dieser Bestandteile kann vom Nutzer zwischen vier thermodynamischen Modellen zur Beschreibung der chemischen Potentiale in Abhängigkeit von der Phasenzusammensetzung gewählt werden (siehe Abschnitt 4).

Die für die Vorgabe der kondensierten Phasen und der Gasphase benötigten Daten und deren programmgerechte Eingabe kann man den Abschnitten 3 und 4 entnehmen.

Bei der Nutzung des Programms in der vorliegenden Form ist zu beachten, dass für die angegebenen Programmparameter folgende Maximalwerte nicht überschritten werden dürfen:

- |  |   |    |
|--|---|----|
| - Zahl der Komponenten im thermodynamischen System                   | = | 8  |
| - Zahl der Komponenten in den kondensierten Phasen                   | = | 5  |
| - Zahl der unterschiedlichen Spezies in der Gasphase                 | = | 22 |
| - Maximalwerte der für die Auswahl vorgebbaren kondensierten Phasen: |   |    |
| Zahl der stöchiometrischen Phasen                                    | = | 12 |
| Zahl der Phasen mit Homogenitätsgebiet                               | = | 3  |

## 2. Thermodynamische Grundlagen

### 2.1. Die freie Enthalpie eines Systems

Der Gleichgewichtszustand ist charakterisiert durch das Minimum der freien Enthalpie des Systems  $G^{\text{sys}}$  bei vorgegebenen Zustandsvariablen:

$$G^{\text{sys}} \text{ Min. (T; p oder v; } b_i = \text{const.)} \quad (1)$$

( $b_i$  - Gesamtstoffmenge der Komponente  $i$  im System)

Die freie Enthalpie  $G^{\text{sys}}$  setzt sich zusammen aus dem Beitrag der Gasphase ( $G^g$ ) sowie den Beiträgen der kondensierten Phasen konstanter ( $G^c$ ) und variabler ( $G^v$ ) Zusammensetzung (Gleichungen 2 bis 5).

$$G^{\text{sy}} = G^g + G^c + G^v \quad (2)$$

$$G^g = \sum_{j=1}^{m^g} n_j^g \mu_j^g \quad (3)$$

$$G^c = \sum_{k=1}^{m^c} n_k^c \mu_k^c \quad (4)$$

$m^g$  ist die Anzahl der Gasphasenspezies,  $m^c$  und  $m^v$  charakterisieren die Anzahl der im System auftretenden kondensierten Phasen konstanter und variabler Zusammensetzung. Mit  $n$  und  $\mu$  werden die Molzahl bzw. das chemische Potential der Gasphasenspezies  $j$  bezeichnet;  $n$  und  $\mu$  stehen für Molzahl und chemisches Potential der kondensierten Phase  $k$  konstanter Zusammensetzung.

$$G^v = \sum_{k=1}^{m^v} \sum_{j=1}^{m_k^v} n_{kj}^v \mu_{kj}^v \quad (5)$$

Die freie Enthalpie der variablen Phase  $k$  wird nach (5) über die  $m$  Komponenten, die in der betrachteten Phase auftreten, ausgedrückt, Dabei ist  $n_j$  die Molzahl der Komponente  $j$  in der Phase  $k$  und  $\mu_j$  das entsprechende chemische Potential. Die Molzahlen der Spezies der Gasphase  $n$ , der kondensierten Phasen konstanter Zusammensetzung  $n$  und der Bestandteile der Phasen variabler Zusammensetzung  $n_j$  müssen die vorgegebenen Stoffbilanzgleichungen erfüllen (6):

$$b_i = \sum_{j=1}^{m^g} n_j^g \delta_{ij} + \sum_{k=1}^{m^c} n_k^c \delta_{ik} + \sum_{k=1}^{m^v} \sum_{j=1}^{m_k^v} n_{kj}^v \delta_{ij} = n(v; kj) \quad (6)$$

Dabei stellt  $\nu_j$  die Zahl der Atome des Elementes  $i$  in der Spezies  $j$  der Gasphase,  $\nu_k$  die Anzahl der Atome des Elementes  $i$  in der kondensierten Phase konstanter Zusammensetzung und  $\nu_j^k$  die Zahl der Atome des Elementes  $i$  im Bestandteil  $j$  der kondensierten Phase  $k$  variabler Zusammensetzung dar.

## 2.2. Stoffdaten und thermodynamische Modelle

Für alle vorgegebenen Phasen, aus denen die gesuchte Phasenstruktur im Gleichgewicht ermittelt werden soll, ist es erforderlich, die zu ihrer Beschreibung benötigten Parameter bereitzustellen. Diese Parameter kann man untergliedern in

- thermodynamische Daten für die chemischen Potentiale der Bestandteile der Phasen
- Daten der chemischen Zusammensetzung der Bestandteile der Phasen aus den Komponenten

Art und Umfang dieser Stoffdaten sind abhängig vom verwendeten thermodynamischen Modell für die chemischen Potentiale des jeweils betrachteten Phasentyps. Als Phasentypen gelten

- die Gasphase, deren Existenz im Gleichgewichtszustand vorausgesetzt wird
- kondensierte Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung
- nichtstöchiometrische kondensierte Phasen, die durch jeweils ein spezielles thermodynamisches Modell beschrieben werden.

### 2.2.1. Gasphase

Die Gasphase wird als eine ideale Mischphase betrachtet. Mischungsbestandteile sind die verschiedenen chemischen Verbindungen (Spezies)  $j$ , die in der Gasphase auftreten. Ihre chemischen Potentiale  $\mu$  können, ausgehend von der Zustandsgleichung des idealen Gases, beschrieben werden.

$$\mu_j^g(T, p) = \mu_j^{o,g}(T, p_0 = 1 \text{ atm}) + RT (\ln p - \ln \frac{n_j^g}{n_k^g}) \quad (7)$$

Dabei stellt  $\mu$  den Bezugswert des chemischen Potentials für den reinen Stoff bei dem Standarddruck  $p^0 = 1 \text{ atm}$  dar (chemisches Standardpotential). Der Druck ist dementsprechend in atm vorzugeben. Als Stoffdaten werden für die Beschreibung der Gasphase die chemischen Standardpotentiale der Spezies  $j$  in Abhängigkeit von der Temperatur benötigt.

### 2.2.2. Kondensierte stöchiometrische Phasen

Bei kondensierten Phasen ist der Einfluss des Druckes auf das chemische Potential vernachlässigbar. Da Phasen mit fester Zusammensetzung als reine Stoffe zu betrachten sind, wird für diesen Phasentyp das chemische Potential  $\mu$  der Phase  $k$  per Definition dem Standardpotential  $\mu$  äquivalent (8):

$$\mu_k^c(T, p) = \mu_k^o(T, p = 1 \text{ atm}) \quad (8)$$

Die chemischen Standardpotentiale als Funktionen der Temperatur stellen die zur Beschreibung der kondensierten stöchiometrischen Phasen  $k$  benötigten Stoffparameter dar.

### 2.2.3. Kondensierte Phasen mit Homogenitätsgebiet

Die thermodynamischen Modelle für Phasen mit Homogenitätsgebiet sind vom betrachteten Phasentyp abhängig. Vier Modelltypen sind im vorliegenden Programm verfügbar (für Details siehe Abschnitt 4):

1. Binäre Phasen vom Typ  $AC_x$  mit einem Polynomansatz für  $\ln a_c = f(x)$
2. Ternäre Phasen vom Typ  $A_yB_{1-y}C_x$  mit Polynomansätzen für  $\ln a_c = f(x)$
3. Binäre Phasen vom Typ  $AC_x$ , beschreibbar mit einem Fehlstellenansatz für  $\ln a_c = f(x)$
4. Ternäre Phasen vom Typ  $A_yB_{1-y}C_x$  mit Fehlstellenansätzen für  $\ln a_c = f(x)$  und regulärem Mischungsverhalten

A, B und C stellen dabei die Komponenten des thermodynamischen Systems dar.

### 2.2.4. Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffdaten

Zur Berechnung der chemischen Potentiale werden die Werte für die chemischen Standardpotentiale und z. T. auch für molare freie Bildungsenthalpien benötigt, die Funktionen der Temperatur sind. Diese Temperaturabhängigkeit wird durch die molare Wärmekapazität  $C_p$  der betreffenden Phasenbestandteile bestimmt gemäß (9):

$$G^o(T) = H^o(T) - T S^o(T) \quad (9)$$

mit

$$H^o(T) = H^o(T_0) + \int_{T_0}^T C_p^*(T) dT \quad (10)$$

$$S^o(T) = S^o(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p^*(T)}{T} dT \quad (11)$$

wobei die molare Wärmekapazität in der häufig benutzten temperaturabhängigen Form (siehe z. B. [3]) Berücksichtigung findet:

$$C_p(T) = a + 10^{-3} b T + 10^5 c T^{-2} \quad (12)$$

Bei der Auswahl der Standardwerte  $H^o(T_0)$  und  $S^o(T_0)$  ist dringend darauf zu achten, dass sie für alle benutzten Spezies und Phasen entsprechend dieser Definition verwendet werden.  $T_0$  kann für jede Spezies verschieden gewählt werden.

## 2.3. Modellierung des Chemischen Transports

### 2.3.1. Erweitertes Transportmodell

Zur Beschreibung des Transportverhaltens polynärer Systeme, in denen stöchiometrische Phasen und auch Phasen mit Homogenitätsgebiet auftreten können, wurde von *Krabbes, Oppermann* und *Wolf* [4] ein erweitertes Transportmodell aufgestellt. Die Zusammensetzung des abgeschiedenen Bodenkörpers, welche sich von der Zusammensetzung des Bodenkörpers im Auflösungsraum unterscheiden kann, wird dabei durch die Verknüpfungsbeziehungen zwischen den beiden Gleichgewichtsräumen beschrieben. Im stationären Zustand entspricht das Verhältnis zweier Komponenten im abgeschiedenen Bodenkörper dem der Flüsse dieser Komponenten durch die Gasphase. Für einen Bodenkörper mit  $n$  Komponenten müssen  $n-1$  dieser Flussbeziehungen oder  $\epsilon$ -Beziehungen formuliert werden. Für das Beispiel eines ternären Bodenkörpers  $A_xB_yC_z$  ergeben sich die zwei Gleichungen (13) und (14):

$$\epsilon_1 = \left[ \frac{p_C^* - \left(\frac{z}{y}\right) p_B^*}{p_L^*} \right]_{T_1} = \left[ \frac{p_C^* - \left(\frac{z}{y}\right) p_B^*}{p_L^*} \right]_{T_2} \quad (13)$$

$$\epsilon_2 = \left[ \frac{p_C^* - \left(\frac{z}{x}\right) p_A^*}{p_L^*} \right]_{T_1} = \left[ \frac{p_C^* - \left(\frac{z}{x}\right) p_A^*}{p_L^*} \right]_{T_2} \quad (14)$$

$p^*$  ist der Bilanzdruck der Komponenten A, B, C bzw. des Transportmittels/Inertgases L

Die Berechnung des Chemischen Transports im Programm TRAGMIN erfolgt allerdings nicht durch mathematische Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems der  $\epsilon$ -Beziehungen sondern durch Minimierung der freien Enthalpie aus den Differenzen der Bodenkörper-Gasphase Gleichgewichte in Abscheidungs- und Auflösungsraum [4].

Zu beachten ist, dass das berechnete Transportverhalten im Falle inkongruenter Auflösung streng genommen nur für den Beginn des Transportvorgangs (bzw. für eine unendlich große Masse bzw. Menge des Ausgangsbodenkörpers) gültig ist. Veränderungen des Transportverhaltens bei Verschiebung der Molverhältnisse der Komponenten in einphasigen Bodenkörpern mit Homogenitätsgebiet aufgrund von Ab- bzw. Anreicherung während des Transportvorgangs können somit nicht modelliert werden. Ähnliches gilt für Transporte mit Phasenfolge aus mehrphasigen Ausgangsbodenkörper, wenn nach dem Aufbrauchen einer bevorzugt abtransportierten Phase ein zweiter stationärer Transportzustand (und eventuell nachfolgend weitere) auftritt.

### 2.3.2. Gasphasenlöslichkeiten

Zur Beschreibung des Transportverhaltens von Systemen, in denen mehrere die jeweilige Bodenkörperkomponente tragende Gasphasenspezies auftreten, wurden von *Schäfer* [6] die Begriffe Bilanzdrucke und Gasphasenlöslichkeit eingeführt. Die Gasphasenlöslichkeit der Komponente A berechnet sich nach Gleichung (15):

$$\lambda_A = \frac{p_A^*}{p_L^*} = \frac{\sum_i \alpha_{A,i} p_i}{\sum_i \alpha_{L,i} p_i} \quad (15)$$

$p_A^*$  und  $p_L^*$  sind die Bilanzdrücke der Komponente A bzw. des Transportmittels oder Inertgases L,  $\alpha_i$  und  $p_i$  die Stöchiometriezahlen bzw. Partialdrücke der gasförmigen Verbindungen.

Als Bezugsgröße der Gasphasenlöslichkeit  $\lambda$  kann sowohl der Bilanzdruck einer Transportmittelkomponente, die nur in der Gasphase vorkommt, als auch der Bilanzdruck eines Inertgases (z.B. Stickstoff) gewählt werden. In der graphischen Vorschau des Programms TRAGMIN wird die in der globalen Reihenfolge als letzte festgelegte Komponente als Bezug genutzt. Im Programmteil GASGRAPH können auch weitere, nur in der Gasphase vorliegende Komponenten ausgewählt werden.

In TRAGMIN wird stets  $\lg(\lambda)$  graphisch dargestellt. Sinnvoll, z.B. zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Systeme, ist die Normierung auf eine konstante Inertgas-Menge. Bei Vorhandensein von  $5 \cdot 10^{-9}$  mol  $N_2$  als Inertgas beträgt der  $N_2$ -Partialdruck in einer Ampulle ( $v = 0.02$  l) bei 1273 K  $p(N_2) = 2.5 \cdot 10^{-6}$  atm bzw.  $p_N^* = 5 \cdot 10^{-6}$  atm. Damit ergibt sich bei Bilanzdrücken einer betrachteten Komponente A  $p_A^* > 5 \cdot 10^{-6}$  atm  $\lg(\lambda_A) > 0$  bzw. bei  $p_A^* < 5 \cdot 10^{-6}$  atm  $\lg(\lambda_A) < 0$ . Da nur bei Bilanzdrücken größer  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  atm ein merklicher Gasphasentransport zu erwarten ist, sind bei dieser Normierung nur  $\lg(\lambda)$ -Werte  $> 0$  transportwirksam.

### 2.3.3. Transportwirksamkeiten der Gasspezies

Zur Beschreibung und zum besseren Verständnis des Transportgeschehens, insbesondere wenn mehrere Gasphasenspezies als Transportmittel oder als transportwirksame Spezies für eine Bodenkörperkomponente in Frage kommen, wurde der Begriff der Transportwirksamkeit eingeführt (siehe z. B. [8]). Die Transportwirksamkeit  $w$  der Spezies  $i$  berechnet sich nach Gleichung (16):

$$w_i = \left( \frac{p_i}{p_L^*} \right)_{T(Source)} - \left( \frac{p_i}{p_L^*} \right)_{T(Sink)} \quad (16)$$

Als L sollte immer eine nur in der Gasphase vorkommende Komponente des Transportmittels oder eines Inertgases gewählt werden.

Als Transportmittel wirksame Gasspezies besitzen demnach negative Transportwirksamkeiten. Spezies, die für den Transport von Komponenten über die Gasphase bedeutsam sind, zeichnen sich durch positive Werte aus. Gasförmige Verbindungen mit Wirksamkeiten nahe Null sind für den Transportvorgang nicht relevant.



### 2.3.4. Transportraten

Die Berechnung der Transportraten erfolgt mit dem Diffusionsansatz von Schäfer. Für die Transportrate ergibt sich für den allgemeinen Fall einer polynären Phase Gleichung (17) [7]:

$$\dot{n} (A, B, C, \dots) = \frac{\bar{D}_0 \bar{T}^{0.8} q}{p_g \Delta l} F p^*(L) [\lambda_A(\text{Source}) - \lambda_A(\text{Sink})] \quad (17)$$

Dabei bedeuten:

- $\bar{D}_0$  mittlerer Diffusionskoeffizient bei 273 K, 1 atm
- $\bar{T}$  Temperatur der Transportstrecke  $[T(\text{Source}) + T(\text{Sink})] / 2$  in K
- $q$  Querschnitt der Transportstrecke in  $\text{cm}^2$
- $p_g$  Gesamtdruck
- $\Delta l$  Länge der Transportstrecke
- $P^*(L)$  Bilanzdruck der Transportmittel- bzw. Inertgaskomponente

Der Faktor F beträgt  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s} / \text{cm}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{K}^{0.8}$ . Als mittlerer Diffusionskoeffizient wird in TRAGMIN ein fester Wert von  $D_0 = 0.025 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  verwendet.

Die Ausgabe der Transportrate im Result-File (\*.res) erfolgt (normiert auf  $q = 1 \text{ cm}^2$  und  $\Delta l = 1 \text{ cm}$ ) als  $\text{mol} / \text{h} \cdot \text{cm}$ , in der graphischen Vorschau und im Ausgabe-File (CVT\_\*.txt) umgerechnet in  $\text{mg/h}$ . Die Umrechnung erfolgt mit den in den Eingabemasken „Transport distance“ bzw. „Cross-section“ für  $\Delta l$  bzw.  $q$  angegebenen Werten. Im Programmteil GASGRAPH kann zwischen der Abbildung und Ausgabe in den Einheiten  $\text{mol/h} \cdot \text{cm}$ ,  $\text{mol/h}$  oder  $\text{mg/h}$  ausgewählt werden.

### 3. Berechnungen ausschließlich mit kondensierten stöchiometrischen Phasen

#### 3.1. Datenfiles

##### 3.1.1. Aufbau der Datenfiles

Daten, welche das betrachtete Stoffsystem charakterisieren, werden dem Programm in Form eines Datenfiles (\*.dat) zur Verfügung gestellt.

Der Datenfile untergliedert sich in einzelne Records. Die Darstellung der Daten innerhalb eines Records ist nicht an ein festes Format gebunden. Als Trennzeichen dienen das Leerzeichen und/oder horizontale Tabulatoren

Die einzelnen Records des Datenfiles sind folgendermaßen aufgebaut:

##### 1. Record: Zeile 1

Eingabe eines beliebigen Textes, maximal 78 Zeichen, der in Apostrophe eingeschlossen werden muss. Diese Texteingabe dient der Kennzeichnung des aufzubauenden Datenfiles und wird zur Identifizierung seiner Verwendung für eine spezielle Gleichgewichtsberechnung auf dem Resultatlisting (\*.res) mit ausgegeben.

##### 2. Record: Zeile 2

Er enthält die Parameter zur Dimensionierung des Berechnungsalgorithmus für das gegebene Stoffsystem und die programmspezifischen Steuergrößen mit folgender Bedeutung:

- N1: Zahl der Komponenten, die im thermodynamischen System enthalten sind
- N2: Zahl der Komponenten, die in kondensierten Phasen auftreten können
- N3: Zahl der Spezies in der Gasphase
- N4: Zahl der zur Phasenauswahl bereitgestellten kondensierten Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung
- N5: Zahl der stöchiometrischen Phasen, die in der für den Programmstart vorgegebenen Phasenzusammensetzung enthalten sein sollen. Standardmäßig kann hier der Wert  $N5=0$  verwendet werden. Für  $N5 \dots 0$  ist die Erfüllung der Gibbs'schen Phasenregel zu gewährleisten.
- N6: Zahl der zur Phasenauswahl bereitgestellten kondensierten Phasen mit Homogenitätsgebiet
- N7: Zahl der Phasen mit Homogenitätsgebiet, die in der für den Programmstart vorgegebenen Phasenzusammensetzung enthalten sein sollen. Standardmäßig kann hier ebenfalls der Wert  $N7=0$  verwendet werden. Für  $N7 \dots 0$  ist zu beachten, dass die Start-Phasenzusammensetzung die Gibbs'sche Phasenregel erfüllt.
- N8: Maximalzahl der vom Programm auszuführenden Iterationsschritte. Empfohlener Standardwert:  $N8=2000$

##### 3. N3 Records: Zeilen 3.1 - 3.N3 ( $N3$ = Zahl der Spezies in der Gasphase)

Diese Records dienen der Eingabe der Parameter zur Berechnung der chemischen Standardpotentiale der Spezies der Gasphase in Abhängigkeit von der Temperatur. Jeder Record enthält die Parameter einer Spezies in der folgenden Reihenfolge:

$H^\circ(T_0)$ : Molare Standardenthalpie bei der Bezugstemperatur  $T_0$

- S°(T<sub>0</sub>): **Negativer** Wert der molaren Standardentropie bei der Bezugstemperatur T<sub>0</sub>
- a, b, c: Koeffizienten des Ansatzes zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität C<sub>p</sub> entsprechend Gl. (12)
- T<sub>0</sub>: Wert der Bezugstemperatur

Die Anordnung der Records ist beliebig.

Die Daten müssen auf die Einheit Kalorie bezogen verwendet werden.

#### 4. N3 Records: Zeilen 4.1 - 4.N3 (N3 = Zahl der Spezies in der Gasphase)

Datenrecords zur Beschreibung der chemischen Zusammensetzung der Spezies der Gasphase. Jeder Record enthält die ganzzahligen stöchiometrischen Indizes aller N1 Komponenten für eine Spezies. Ist eine Komponente in der Spezies nicht vertreten, wird der Wert "0" eingegeben. Die hiermit festgelegte Anordnung der Komponenten im Datenrecord ist innerhalb des betrachteten thermodynamischen Systems konsequent einzuhalten. Dabei sind zunächst alle N2 Komponenten, die in kondensierten Phasen auftreten können, und anschließend die lediglich in der Gasphase vertretenen Komponenten zu berücksichtigen. Die Anordnung der Datenrecords muss der im oberen Datenblock für die Eingabe der thermodynamischen Daten der Spezies entsprechen.

#### 5. N4 Records: Zeilen 5.1 - 5.N4 (N4 = Zahl der kondensierten Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung)

Eingabe der Parameter zur Berechnung der chemischen Standardpotentiale für die kondensierten stöchiometrischen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Jeder Record enthält die Parameter H°(T<sub>0</sub>), -S°(T<sub>0</sub>), a, b, c und T<sub>0</sub> (analog N3) für eine Phase (Einheit Kalorie). Wurde N5=0 vorgegeben, so ist die Anordnung der Datenrecords ebenfalls beliebig, anderenfalls sind die Records der N5 Phasen, die beim Programmstart in der vorgegebenen Phasenzusammensetzung enthalten sein sollen, als erste anzugeben.

#### 6. N4 Records: Zeilen 6.1 - 6.N4 (N4 = Zahl der kondensierten Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung)

Eingabe der chemischen Zusammensetzung der kondensierten stöchiometrischen Phasen. Jeder Record enthält die stöchiometrischen Indizes aller N2 Komponenten, die in den kondensierten Phasen auftreten können, in der global festgelegten Reihenfolge für eine Phase. Die Indizes müssen nicht ganzzahlig sein (Datentyp „Real“). Ist eine Komponente in der Phase nicht vertreten, wird der Wert "0." eingegeben. Die Anordnung der Datenrecords muß der im Datenblock für die Eingabe der thermodynamischen Daten der stöchiometrischen Phasen entsprechen.

#### 7. X Records: Zeilen 7.0.1...

Bei Berechnungen unter Einbeziehung kondensierter Phasen variabler Zusammensetzung folgen hier weitere Records. Näheres dazu findet sich im Abschnitt 4.

#### 8. Datenblöcke der Startwerte: Zeile 8.1...

Das Programm benötigt Startwerte für die Spezies der Gasphase und für die Komponenten der Phasen variabler Zusammensetzung. Der Datenblock hat folgende Recordstruktur:

- Records zur Eingabe der N3 Werte für die Spezies der Gasphase

Pro Zeile können zehn Startwerte aufgeführt werden

Bsp. bei N3=22:

```
1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07
1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07
1E-07 0.1E-07
```

- N6 Records zu je N2 Werten für die Komponenten der N6 Phasen variabler Zusammensetzung (siehe Abschnitt 4).

Als Startwerte können formale Werte vorgegeben werden, die die Stoffbilanzgleichungen nicht erfüllen müssen. Für die Spezies der Gasphase wird der Wert 0.1E-7 mol empfohlen. Werden zu kleine Werte ( $<1.E-10$  mol) ausgewählt, besteht die Gefahr, dass das Programm unmittelbar nach dem Start der Gleichgewichtsberechnung mit der Fehlermitteilung "Koeffizientenmatrix singulär" abgebrochen wird. Für die Komponenten der Phasen variabler Zusammensetzung ist zusätzlich zu beachten, dass die aus den Startwerten berechneten Zusammensetzungsparameter dieser Phasen innerhalb der definierten Homogenitätsbereiche liegen.

#### 9. Textfile: Zeile 9.1.– 9.4.

Der Block mit dem Textfile ist durch eine Leerzeile von den Datenblöcken mit den Startwerten (8.) getrennt. Der Textfile dient zur Übergabe von Informationen zu den Chemischen Formeln der Komponenten, gasförmigen und kondensierten Phasen sowie der molaren Massen der kondensierten Phasen an das TRAGMIN-Programm.

Aufbau des Textfiles bei Berechnungen ausschließlich mit kondensierten Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung:

Zeilen 9.1 bis 9.3. beginnen und Enden mit einem Apostroph.

Zeile 9.1: Elementsymbole aller N1 Komponenten in der global festgelegten Reihenfolge, jeweils getrennt durch ein Komma

Zeile 9.2: Chemische Formeln aller N3 Spezies in der Gasphase in der global festgelegten Reihenfolge, jeweils getrennt durch ein Komma

Zeile 9.3: Chemische Formeln aller N4 kondensierten Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung in der global festgelegten Reihenfolge, jeweils getrennt durch ein Komma

Zeile 9.4: Molare Massen aller N4 kondensierten Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung in der global festgelegten Reihenfolge, jeweils getrennt durch Leerzeichen oder horizontale Tabulatoren.

Zeile 9.5: Bei Berechnungen mit kondensierten Phasen variabler Zusammensetzung:

N6 Werte mit der Zahl der jeweils enthaltenen Komponenten

Beispiel:

Es sollen 3 Phasen variabler Zusammensetzung berücksichtigt werden. Die ersten beiden beinhalten drei Komponenten, die dritte zwei.

Zeile 9.5 hat folgendes Aussehen: 3 3 2

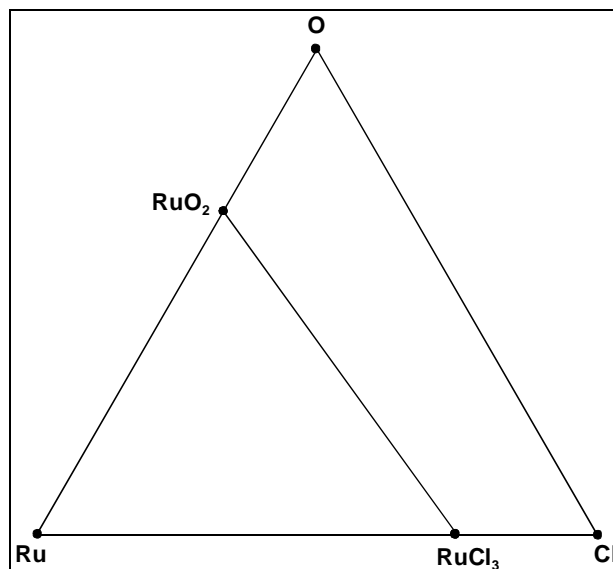
Zeilen 9.x: Bei Berechnungen mit kondensierten Phasen variabler Zusammensetzung:

N6 Records zu je N2 Molmassen der Komponenten der N6 Phasen variabler Zusammensetzung (siehe Abschnitt 4). Ist die Stöchiometriezahl einer oder mehrerer Komponenten in einer Phase 0, werden keine Molmassen dieser Komponenten aufgeführt.

*Die Datenfiles der Beispiele sind zum besseren Verständnis mit Zeilennummern Z 1 ... versehen worden, die auch schon an den Records der allgemeinen File-Beschreibung angefügt sind. Außerdem sind hinter einigen Zeilen die entsprechenden Chemischen Formeln in Klammern angefügt worden. Die beiden Zusätze erscheinen in den originalen Datenfiles nicht.*

Beispiel: System Ru/Cl/O

Das System Ru/Cl/O enthält neben der Gasphase nur Bodenkörperphasen konstanter Zusammensetzung. Das Phasendiagramm für 1173 K zeigt, dass keine ternäre Bodenkörperphase vorhanden ist.



Phasendiagramm Ru/Cl/O bei 1173K

### Datenfile ruclo.dat:

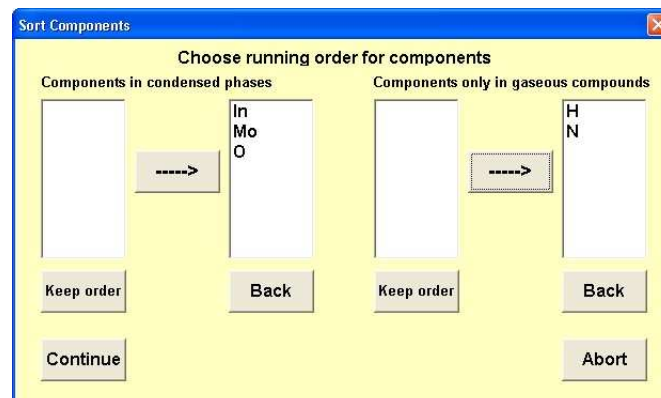
Z 1	'Berechnung im Ru-Cl-O-System'							
Z 2	4	3	9	3	0	0	2000	
Z 3.1	5387.	-58.167	8.120	0.000	0.000	1000.		(O <sub>2</sub> )
Z 3.2	32731.	-45.900	5.309	0.000	0.000	1000.		(Cl)
Z 3.3	6058.	-63.667	8.812	0.000	0.000	1000.		(Cl <sub>2</sub> )
Z 3.4	-8000.	-69.000	15.000	0.000	0.000	1200.		(RuClO)
Z 3.5	23609.	-98.874	15.358	0.000	0.000	1000.		(RuCl <sub>3</sub> )
Z 3.6	-6816.	-115.931	22.650	0.000	0.000	1000.		(RuCl <sub>4</sub> )
Z 3.7	-2411.	-90.477	19.225	0.000	0.000	1200.		(RuO <sub>3</sub> )
Z 3.8	-23017.	-100.968	24.806	0.000	0.000	1200.		(RuO <sub>4</sub> )
Z 3.9	0.	-45.800	7.270	0.608	-0.569	298.		(N <sub>2</sub> )
Z 4.1	0	0	2	0				(O <sub>2</sub> )

Z 4.2	0 1 0 0								(Cl)
Z 4.3	0 2 0 0								(Cl <sub>2</sub> )
Z 4.4	1 1 1 0								(RuClO)
Z 4.5	1 3 0 0								(RuCl <sub>3</sub> )
Z 4.6	1 4 0 0								(RuCl <sub>4</sub> )
Z 4.7	1 0 3 0								(RuO <sub>3</sub> )
Z 4.8	1 0 4 0								(RuO <sub>4</sub> )
Z 4.9	0 0 0 2							(N <sub>2</sub> )	
Z 5.1		4333.	-14.176	6.704	0.000	0.000	1000.		(Ru)
Z 5.2		-41199.	-63.800	27.500	0.000	0.000	1000.		(RuCl <sub>3</sub> )
Z 5.3		-56945.	-38.136	19.453	0.000	0.000	1200.		(RuO <sub>2</sub> )
Z 6.1	1.0000	0.0000	0.0000						(Ru)
Z 6.2	1.0000	3.0000	0.0000						(RuCl <sub>3</sub> )
Z 6.3	1.0000	0.0000	2.0000						(RuO <sub>2</sub> )
Z 8	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07
Z 9.1	'Ru,Cl,O,N'								
Z 9.2	'O <sub>2</sub> ,Cl,Cl <sub>2</sub> ,RuClO,RuCl <sub>3</sub> ,RuCl <sub>4</sub> ,RuO <sub>3</sub> ,RuO <sub>4</sub> ,N <sub>2</sub> '								
Z 9.3	'Ru,RuCl <sub>3</sub> ,RuO <sub>2</sub> '								
Z 9.4	101.070	207.420	133.068						

### 3.1.2. Datenfile-Erstellung in TRAGMIN

Das Programm TRAGMIN erlaubt die automatisierte Erstellung von Datenfiles (Menüpunkt „Create data file“). Dazu ist es notwendig, mit Hilfe des Teilprogramms DAB (Menüpunkt „Data base“) eine Datenzusammenstellung (\*.rec) zu generieren, welche die thermodynamischen Daten aller für das zu berechnende System zu berücksichtigenden kondensierten und gasförmigen Phasen bzw. Verbindungen enthält. Nach Auswahl des \*.rec-Files erscheint ein Formular zu Festlegung der globalen Reihenfolge der Komponenten des Systems:

Nach Fortsetzen mit „Continue“ erscheint ein neues Fenster mit dem erstellten Datenfile, der eventuell noch editiert und anschließend abgespeichert werden kann. Ist die Datenfile-Erstellung fehlgeschlagen, erscheint eine entsprechende Fehlermeldung.



## 3.2. Parametereingabe

### 3.2.1. Auswahl des Berechnungsmodus

Grundlegend kann zwischen drei Arten von Berechnungen gewählt werden:

1. „One room, One calculation“:  
Einraummodell, Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte („Gasphasenzusammensetzung“) bei einer Temperatur
2. „One room, Temperature series“:

Einraummodell, Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte („Gasphasenzusammensetzung“) für eine Serie von Temperaturen von  $T_1$  bis  $T_2$  mit einer Schrittweite von  $\Delta T$  ( $T_2 > T_1$ ;  $\Delta T > 0$ )

### 3. „Chemical vapor transport“:

Berechnung des Chemischen Transports (Zweiraummodell) im Temperaturgefälle zwischen der Quelltemperatur (Auflösungsraum)  $T(\text{Source})$  und der Senkentemperatur (Abscheidungsraum)  $T(\text{Sink})$

**Calculation**

☒ One room, One temperature

☐ One room, Temperature series

☐ Chemical vapor transport

In Abhängigkeit vom ausgewählten Berechnungsmodus erscheinen verschiedene Eingabefenster für weitere vorzugebende Parameter. Bei 1. und 3. können unter „Special calculations“ weitere Berechnungsserien mit Variation der Stoffmenge einer Komponente oder gasförmigen Spezies bzw. der mittleren Transporttemperatur durchgeführt werden (siehe Abschnitt 3.3.4).

Für 1. bis 3. kann jeweils wieder zwischen zwei Varianten der Berechnung gewählt werden:

- a) Berechnungen im offenen System bei konstantem Gesamtdruck („Pressure constant“)
- b) Berechnungen im geschlossenen System mit konstantem Volumen („Volume constant“)

Werte für Druck bzw. Volumen werden in den entsprechenden Eingabefeldern eingegeben. Voreinstellungen sind  $p = 1.0 \text{ atm}$  bzw.  $v = 0.02 \text{ l}$ .

**Constant**

☐ Pressure

☒ Volume

Pressure (atm)      0.02  
Volume (Liter)

### 3.2.2. Eingabe der Molmengen und Temperaturen

Die Eingabe der Stoffmengen aller Komponenten erfolgt als mmol in der Tabelle (gelb unterlegte Spalte). Zur Information wird zusätzlich die Stoffmenge in mol und die Masse in mg ausgegeben.

	Elements	n / mmol	n / mol	m / mg
1	Ru	5	5.0000E-003	505.350000
2	Cl	15	1.5000E-002	531.795000
3	O	10	1.0000E-002	159.990000

Das Aussehen der Eingabemaske für die Temperaturen ist abhängig vom gewählten Berechnungsmodus. Die Eingabe erfolgt als ganze Zahl, Kommastellen sind nicht möglich. Bei Vorgabe von für den gewählten Rechenmodus unzulässigen Parameterkombinationen wird eine Fehlermeldung mit Aufforderung zur Korrektur ausgegeben. Bei Transportberechnungen erscheint zusätzlich eine Mitteilung, ob ein endothermer oder exothermer Transportvorgang modelliert werden soll. Ist bei Berechnungen mit mehreren Temperaturschritten der Quotient  $(T_2 - T_1) / \Delta T$  bzw.  $(T(\text{Sink}) - T(\text{Source})) / \Delta T$  nicht ganzzahlig, führt das Programm eine Rundung auf den kleineren ganzzahligen Wert durch.

### 3.2.3. Job-Files

Parametersätze für Berechnungen bestehend aus:

- Namen und Pfad des Datenfiles (\*.dat)
- Rechenmodus
- Modus Druck (p) oder Volumen (v) konstant
- Werte für p oder v
- Temperaturparametern
- Molmengen der einzelnen Komponenten

können als Jobfiles (\*.jjb) abgespeichert und wieder eingeladen werden („Save job“ bzw. „Load job“). Zu beachten ist, dass der vollständige Pfad des benutzten \*.dat-Files abgespeichert wird. Bei Verschiebung oder Kopieren des Daten-Files in ein anderes Verzeichnis ist der Pfad im Job-File zu editieren, wenn dieser weiter benutzt werden soll.

### 3.3. Berechnungen

Vor Beginn der Berechnungen muss ein Datenfile (\*.dat) ausgewählt („Load Data“) und sinnvolle Werte für Molmengen und Temperaturen eingegeben werden. Das Laden eines als Job-File (\*.jjb) gespeicherten Parametersatzes ist ebenfalls möglich. Bei Verlassen des Programms TRAGMIN werden die aktuellen Parameter gespeichert und beim nächsten Start aus dem File tragmin.cfg geladen. Der Platzhalter \* steht im folgenden immer für den Namen des Datenfiles.



### 3.3.1. Einfache Berechnung – Einraummodell

Bei Auswahl von „One room, One Temperature“ wird eine Gleichgewichtsberechnung für eine festgelegte, in der Eingabemaske vorgegebene Temperatur durchgeführt. Die Berechnungsergebnisse werden im Verzeichnis des Datenfiles im File \*.res abgespeichert und beim Setzen des Schalters „Show calculation output“ zusätzlich in einem neuen Formular auf dem Bildschirm ausgegeben. Schlägt die Gleichgewichtsberechnung fehl, wird eine entsprechende Fehlermeldung angezeigt. Die graphische Ergebnisdarstellung ist bei diesem Modus ausgeschaltet, auch die Ausgabe weiterer Files im Textformat (Schalter unter „Write files?“ ist in diesem Modus nicht vorgesehen).

### 3.3.2. Berechnung einer Temperaturserie – Einraummodell

Bei Auswahl von „One room, Temperature series“ werden bei festgehaltenen Stoffmengen der Komponenten Gleichgewichtsberechnungen in einem Temperaturintervall ( $T_1$  bis  $T_2$ ) mit festgelegter Schrittweite  $\Delta T$  durchgeführt. Die Berechnung kann maximal 49 Temperaturschritte umfassen. Die Berechnungsergebnisse werden in einem Result-File (\*.res) abgelegt und bei Setzen des Schalters „Show calculation output“ zusätzlich in einem neuen Formular auf dem Bildschirm angezeigt. Schlägt die Gleichgewichtsberechnung fehl, wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben. Die Ergebnisse werden in der graphischen Vorschau dargestellt, wobei wahlweise die Partialdrücke der Gasspezies oder die Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten der kondensierten Phasen in Abhängigkeit der Temperatur angezeigt werden. Diese Informationen können außerdem durch Setzen der entsprechenden Schalter („Write files?“: „Partial pressures“ bzw. „Solubility of components“) als Text-Files (p\_\*.txt bzw. l\_\*.txt) für weitere Auswertungen abgespeichert werden. Bei erfolgreicher Berechnung wird stets ein \*.gas-File ausgegeben, der zur weiteren graphischen Auswertung in das Teilprogramm GASGRAPH eingeladen werden kann. Alle exportierten Files finden sich im Verzeichnis des geladenen Daten-Files.

Temperatures		
T1 / K	T2 / K	Delta T / K
1273	1373	10

### 3.3.3. Berechnung des Chemischen Transports

Zur Modellierung des Chemischen Transports wird „Chemical vapor transport“ ausgewählt. Für einen endothermen Transportvorgang ( $T(\text{source}) > T(\text{sink})$ ), Transport von „heiß“ nach „kalt“) muss  $\Delta T < 0$  gesetzt werden, im umgekehrten Fall (exothermer Transport,  $T(\text{source}) < T(\text{sink})$ ), Transport von „kalt“ nach „heiß“) ist  $\Delta T > 0$  einzugeben.

Durch Wahl von  $\Delta T$  können folgende Berechnungen realisiert werden:

- $\Delta T = T(\text{Sink}) - T(\text{Source})$ : Modellierung des Chemischen Transports im gewählten Temperaturgradienten  $\Delta T$
- $\Delta T$  als Bruchteil von  $T(\text{Sink}) - T(\text{Source})$ : Bei konstantem  $T(\text{Source})$  wird eine Serie von  $n$  Transportberechnungen durchgeführt ( $n = |T(\text{Sink}) - T(\text{Source})| / \Delta T$ ), wobei  $T(\text{Sink}) = T(\text{Source}) + n \cdot \Delta T$  durchläuft. Ist  $T(\text{Sink}) - T(\text{Source})$  nicht durch  $\Delta T$  teilbar, wird  $n$

automatisch auf eine ganze Zahl abgerundet. Die Berechnung kann maximal 49 Temperaturschritte umfassen.

Temperatures		
T (Source) / K	T (Sink) / K	Delta T / K
1273	1173	-10
Endothermic Transport		

Die Berechnungsergebnisse werden in einem Result-File (\*.res) abgelegt und bei Setzen des Schalters „Show calculation output“ zusätzlich in einem neuen Formular auf dem Bildschirm angezeigt. Schlägt die Transportberechnung fehl, wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben. Die Ergebnisse werden in der graphischen Vorschau dargestellt, wobei wahlweise die Partialdrücke der Gasspezies, die Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten der kondensierten Phasen, die Transportwirksamkeiten der Gasspezies oder die Transportraten der kondensierten Phasen in Abhängigkeit der Temperatur angezeigt werden. Diese Informationen können außerdem durch Setzen der entsprechenden Schalter („Write files?“: „Partial pressures“, „Solubility of components“, „Transport efficiencies“ bzw. „Migration rates“) als Text-Files (p\_\*.txt, l\_\*.txt, w\_\*.txt bzw. CVT\_\*.txt) für weitere Auswertungen abgespeichert werden. Bei erfolgreicher Berechnung wird stets ein \*.tra-File ausgegeben, der zur weiteren graphischen Auswertung in das Teilprogramm GASGRAPH eingeladen werden kann. Alle exportierten Files finden sich im Verzeichnis des geladenen Daten-Files.

### 3.3.4 Spezielle Berechnungen

Es können drei verschiedene Serienberechnungen durchgeführt werden:

1. Gleichgewichtsberechnungen (Einraummodell) mit Variation der Ausgangsstoffmenge einer Komponente oder Gasspezies („One room, One Temperature“ → „Vary quantity“)
2. Modellierung des Chemischen Transport mit Variation der mittleren Transporttemperatur  $T(\text{mean}) = [T(\text{Source}) + T(\text{Sink})] / 2$  („Chemical vapor transport“ → „Vary mean temperatur“)
3. Modellierung des Chemischen Transport mit Variation der Ausgangsstoffmenge einer Komponente oder Gasspezies („Chemical vapor transport“ → „Vary quantity“)

Special calculations	
Vary: <input checked="" type="checkbox"/> Mean temperature	<input type="checkbox"/> Quantity

zu 1.:

Bei Auswahl von „One room, One Temperature“ findet sich unter „Special calculations“ das Schaltfenster „Quantity“. Wird dieses aktiviert erscheint an Stelle der Eingabemaske „Temperatures“ ein weiteres Eingabefenster „Vary quantity“. Hier kann eine Komponente oder Gasspezies gewählt werden, deren Molmenge in der Ausgangszusammensetzung variiert werden soll. Die unteren und oberen Grenzwerte der Stoffmenge sowie die Schrittweite werden in den entsprechenden Feldern eingegeben. Maximal sind 49 Rechenschritte möglich. Durch

Klicken des Reiters „Temperatures“ kann in die entsprechende Eingabemaske zur Temperatureingabe gewechselt werden.

Zu beachten ist, dass die hier eingegebenen Molmengen zusätzlich zu den in der Tabelle der Komponenten festgelegten Mengen berücksichtigt werden.

Temperatures Vary quantity

T = 1473 K

Value: n (mmol)

lower 0.01 Step width: 0.01

Cl upper 0.1

Der Fortschritt der Berechnung wird in Balkenform dargestellt. Schlägt die Transportberechnung fehl, wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben. Bei Setzen des Schalters „Show calculation output“ erscheint ein neues Formular mit den Berechnungsergebnissen. Die Berechnungsergebnisse werden außerdem in einem \*.res-File im Datenfile-Verzeichnis abgelegt.

Hinweis: Aus programmtechnischen Gründen erscheinen im Ergebnisausdruck (Bildschirm bzw. \*.res-File) für jeden Berechnungsschritt zwei Ergebniszusammenstellungen (für T und für T + 1 K).

In der graphischen Darstellung können wahlweise die Partialdrücke der Gasspezies oder die Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten der kondensierten Phasen abgebildet werden. Bei Auswahl der entsprechenden Schalter werden Text-Files mit den berechneten Partialdrücken und Gasphasenlöslichkeiten in Abhängigkeit von der Stoffmenge in das Datenfile-Verzeichnis ausgegeben (p\_\*.ser bzw. l\_\*.ser).

Zu 2.:

Bei Auswahl von „Chemical vapor transport“ und Aktivieren von „Vary quantity“ unter „Special calculations“ erscheint an Stelle der Eingabemaske „Temperatures“ eine neue Maske „Vary mean temperature“.

Vary mean temperature

T(mean)1 / K	T(mean)2 / K	Step width / K	Delta T / K
1073	1273	20	-100

Endothermic Transport

Hier können der untere und der obere Wert der mittleren Transporttemperatur sowie die Schrittweite festgelegt werden. Maximal sind 49 Rechenschritte möglich. Der Temperaturgradient zwischen Quellen- und Senkenraum wird mit  $\Delta T$  festgelegt.  $\Delta T < 0$  bedeutet endothermer Transport („heiß“ nach „kalt“),  $\Delta T > 0$  exothermer Transport („kalt“ nach „heiß“). Der Fortschritt der Berechnung wird in Balkenform dargestellt. Schlägt die Transportberechnung fehl, wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben. Bei Setzen des Schalters „Show calculation output“ erscheint ein neues Formular mit den Berechnungsergebnissen. Die Berechnungsergebnisse werden außerdem in einem \*.res-File im Datenfile-Verzeichnis abgelegt. In der graphischen Darstellung können wahlweise die Transportwirksamkeiten der Gasspezies oder die Transportraten der kondensierten Phasen in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur abgebildet werden. Bei Auswahl der

entsprechenden Schalter werden Text-Files mit den berechneten Transportwirksamkeiten und Transportraten in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur in das Datenfile-Verzeichnis ausgegeben (w\_\*.ser bzw. CVT\_\*.ser).

Zu 3.:

Durch Wahl von („Chemical vapor transport“ → „Vary quantity“) kann eine Serie von Transportberechnungen mit unterschiedlichen Molmengen einer Komponente oder Gasspezies (z.B. eine Transportmittel oder  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ ) durchgeführt werden. Die Wahl und Eingabe der Parameter erfolgt analog 1. im Eingabefenster „Vary quantity“. Nach Wechsel zum Fenster „Temperatures“ können die Quellen- und Senkentemperaturen festgelegt werden.  $\Delta T$  ist hier nicht frei wählbar, sondern als Differenz  $T(\text{Sink}) - T(\text{Source})$  festgelegt.

Der Fortschritt der Berechnung wird in Balkenform dargestellt. Schlägt die Transportberechnung fehl, wird eine entsprechende Fehlermeldung ausgegeben. Bei Setzen des Schalters „Show calculation output“ erscheint ein neues Formular mit den Berechnungsergebnissen. Die Berechnungsergebnisse werden außerdem in einem \*.res-File im Datenfile-Verzeichnis abgelegt. In der graphischen Darstellung können wahlweise die Transportwirksamkeiten der Gasspezies oder die Transportraten der kondensierten Phasen abgebildet werden. Bei Auswahl der entsprechenden Schalter werden Text-Files mit den berechneten Transportwirksamkeiten und Transportraten in Abhängigkeit von der Stoffmenge in das Datenfile-Verzeichnis ausgegeben (w\_\*.ser bzw. CVT\_\*.ser).

### 3.4. Beispielberechnungen

#### 3.4.1. Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte (Einraummodell)

System Ru/Cl/O                      Datenfile: ruocl.dat (siehe Abschnitt 3.1.1)

1. Beispielberechnung:

Parameter:                       $n(\text{Ru}) = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Cl}) = 1.5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 1 \text{ mmol}$ ,  
    $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$

$T_1 = 1273 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ l}$  (Modus “One room, One temperature”)

Job-File: ruocl\_bk.jjb

Im Folgenden wird der Ausgabe-File ruocl.res abgedruckt:

*Kommentare, die nicht im File enthalten sind, werden durch kursive Schreibweise in Klammer kenntlich gemacht.*

## ENDERGEBNIS NACH 28 ITERATIONSSCHRITTEN

### MOLZAHLEN DER GASPHASENSPEZIES:

1:0.659465231D-05 2:0.359854105D-05 3:0.741336368D-03 4:0.126628511D-04  
5:0.398067110D-09 6:0.266169395D-06 7:0.511928081D-08 8:0.781051657D-09  
9:0.500000000D-09

### MOLZAHLEN DER REINEN BODENKÖRPERPHASEN:

3:0.487064681D-03

*(Im Gleichgewicht liegt als einzige kondensierte Phase RuO<sub>2</sub> vor.)*

### PARTIALDRUCKE DER GASPHASENSPEZIES:

1:0.344488515D-01 2:0.187978987D-01 3:0.387255995D+01 4:0.661476383D-01  
5:0.207940527D-05 6:0.139040385D-02 7:0.267418714D-04 8:0.408002291D-05  
9:0.261187777D-05

GLEICHGEWICHTSDRUCK: P= 0.39934D+01 ATM

VERHÄLTNISS P/N= 0.52238D+04 ATM/MOL

## 2. Beispielberechnung:

Parameter:  $n(\text{Ru}) = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Cl}) = 1.5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 1 \text{ mmol}$ ,  
 $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$

$T_1 = 1273 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1473 \text{ K}$ ,  $\Delta T = -100 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ l}$

(Modus "One room, Temperature series")

Job-File: ruocl\_bk.jjb

Im File ruocl.res finden sich die Ergebnisse für die Gleichgewichtsberechnungen bei 1273 K, 1373 K und 1473 K:

*(T = 1273 K):*

GMIN VERSION 3.1 - BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTES

\*\*\*\*\*

Berechnung im Ru Cl O N System

ZUSTANDSVARIABLE:

=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.5000000D-03 0.1500000D-02 0.1000000D-02 0.1000000D-08

VOLUMEN (L) U. TEMPERATUR (K):

0.2000000D-01 0.1273000D+04

RESULTATE:

=====

GESAMTDRUCK: P= 0.3993380D+01 ATM

PARTIALDRUCKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -1.46283 2: -1.72589 3: 0.58800 4: -1.17949  
5: -5.68206 6: -2.85686 7: -4.57281 8: -5.38934  
9: -5.58305

PARTIALDRUCKE DER GASSPEZIES:

1: 0.3444885D-01 2: 0.1879790D-01 3: 0.3872560D+01 4: 0.6614764D-01  
5: 0.2079405D-05 6: 0.1390404D-02 7: 0.2674187D-04 8: 0.4080023D-05  
9: 0.2611878D-05

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKÖRPERPHASEN:

3: 0.4870647D-03

(Neu in diesem Modus ist eine Bilanzanalyse für alle Komponenten):

```
BILANZANALYSE:
KOMP.      GAS      REIN      VAR.      GESAMT
1    0.129353D-04  0.487065D-03  0.000000D+00  0.5000000000D-03
2    0.150000D-02  0.000000D+00  0.000000D+00  0.1500000000D-02
3    0.258706D-04  0.974129D-03  0.000000D+00  0.1000000000D-02
4    0.100000D-08  0.000000D+00  0.000000D+00  0.1000000000D-08
```

VERHAELTNIS P/N= 0.52238D+04 ATM/MOL

( $T = 1373\text{ K}$ ):

GMIN VERSION 3.1 - BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTES

\*\*\*\*\*

Berechnung im Ru Cl O N System

ZUSTANDSVARIABLE:

=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.5000000D-03 0.1500000D-02 0.1000000D-02 0.1000000D-08

VOLUMEN (L) U. TEMPERATUR (K): 0.2000000D-01 0.1373000D+04

RESULTATE:

=====

GESAMTDRUCK: P= 0.4418975D+01 ATM

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -1.05881 2: -1.33776 3: 0.61415 4: -0.76872  
5: -5.07412 6: -2.64258 7: -3.73921 8: -4.65294  
9: -5.55021

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES:

1: 0.8733475D-01 2: 0.4594550D-01 3: 0.4112877D+01 4: 0.1703248D+00  
5: 0.8431040D-05 6: 0.2277311D-02 7: 0.1823002D-03 8: 0.2223630D-04  
9: 0.2817053D-05

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKOERPERPHASEN:

3: 0.4693270D-03

BILANZANALYSE:

```
KOMP.      GAS      REIN      VAR.      GESAMT
1    0.306730D-04  0.469327D-03  0.000000D+00  0.5000000000D-03
2    0.150000D-02  0.000000D+00  0.000000D+00  0.1500000000D-02
3    0.613461D-04  0.938654D-03  0.000000D+00  0.1000000000D-02
4    0.100000D-08  0.000000D+00  0.000000D+00  0.9999999996D-09
```

VERHAELTNIS P/N= 0.56341D+04 ATM/MOL

( $T = 1473\text{ K}$ ):

GMIN VERSION 3.1 - BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTES

\*\*\*\*\*

Berechnung im Ru Cl O N System

ZUSTANDSVARIABLE:

=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.5000000D-03 0.1500000D-02 0.1000000D-02 0.1000000D-08

VOLUMEN (L) U. TEMPERATUR (K): 0.2000000D-01 0.1473000D+04

RESULTATE:

=====

GESAMTDRUCK: P= 0.4964308D+01 ATM

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -0.71376 2: -1.00367 3: 0.63210 4: -0.41919  
5: -4.56152 6: -2.46939 7: -3.02549 8: -4.02362

9: -5.51967

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES:

1: 0.1933036D+00 2: 0.9915915D-01 3: 0.4286485D+01 4: 0.3808984D+00  
 5: 0.2744580D-04 6: 0.3393184D-02 7: 0.9429938D-03 8: 0.9470641D-04  
 9: 0.3022228D-05

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKOEERPERPHASEN:

3: 0.4362463D-03

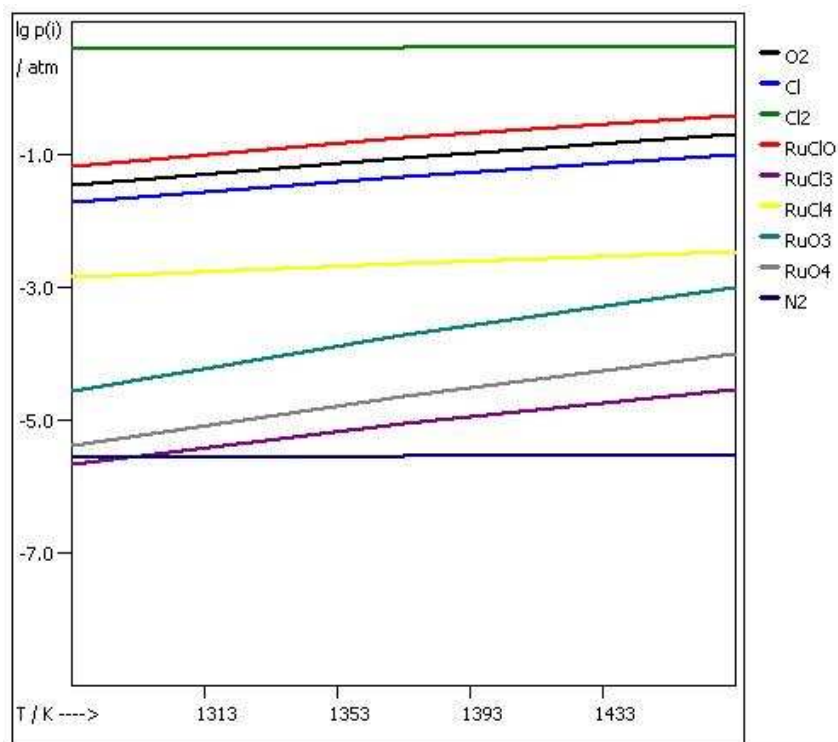
BILANZANALYSE:

KOMP.	GAS	REIN	VAR.	GESAMT
1	0.637537D-04	0.436246D-03	0.000000D+00	0.5000000000D-03
2	0.150000D-02	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1500000000D-02
3	0.127507D-03	0.872493D-03	0.000000D+00	0.1000000000D-02
4	0.100000D-08	0.000000D+00	0.000000D+00	0.9999999997D-09

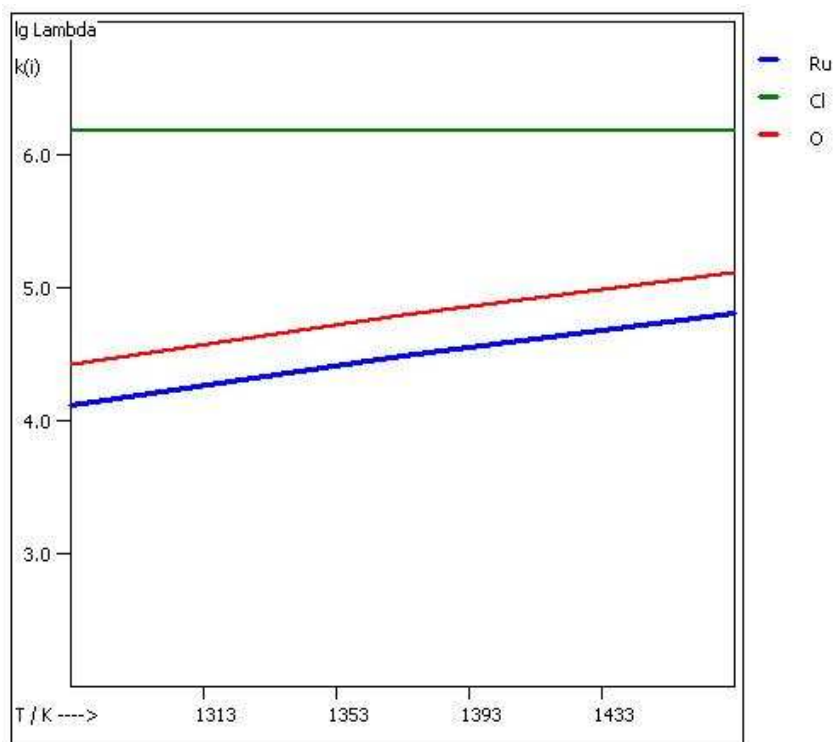
VERHAELTNIS P/N= 0.60445D+04 ATM/MOL

Im Folgenden ein Abdruck der graphischen Darstellungen:

Partialdrücke der Gasspezies:



Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten, die in den kondensierten Phasen auftreten  
(Bezugskomponente L = N):



### 3.4.2. Berechnungen zum Chemischen Transport

1. Beispiel: System Ru/Cl/O Datenfile: ruocl.dat (siehe Abschnitt 3.1.1)

Parameter:  $n(\text{Ru}) = 0.5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Cl}) = 1.5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 1 \text{ mmol}$ ,  
 $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$

$T(\text{Source}) = 1373 \text{ K}$ ,  $T(\text{Sink}) = 1273 \text{ K}$ ,  $\Delta T = 100 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ l}$   
 $\Delta l = 12 \text{ cm}$ ,  $q = 1.2 \text{ cm}^2$

(Modus “Chemical vapour transport”;  
Endothermer Transport; eine Transportberechnung)

Job-File: ruocl\_bk.jjb

Abdruck des Files ruocl.res:

(Ergebnisse im Auflösungsraum bei  $T(\text{Source}) = 1373 \text{ K}$ ):

GMIN VERSION 3.1 - BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTES  
\*\*\*\*\*

Berechnung im Ru Cl O N System

ZUSTANDSVARIABLE:

=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.5000000D-03 0.1500000D-02 0.1000000D-02 0.1000000D-08



VOLUMEN (L) U. TEMPERATUR (K): 0.200000D-01 0.137300D+04

RESULTATE:

=====

GESAMTDRUCK: P= 0.4418975D+01 ATM

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -1.05881 2: -1.33776 3: 0.61415 4: -0.76872  
5: -5.07412 6: -2.64258 7: -3.73921 8: -4.65294  
9: -5.55021

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES:

1: 0.8733475D-01 2: 0.4594550D-01 3: 0.4112877D+01 4: 0.1703248D+00  
5: 0.8431040D-05 6: 0.2277311D-02 7: 0.1823002D-03 8: 0.2223630D-04  
9: 0.2817053D-05

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKOERPERPHASEN:

3: 0.4693270D-03

BILANZANALYSE:

KOMP.	GAS	REIN	VAR.	GESAMT
1	0.306730D-04	0.469327D-03	0.000000D+00	0.5000000000D-03
2	0.150000D-02	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1500000000D-02
3	0.613461D-04	0.938654D-03	0.000000D+00	0.1000000000D-02
4	0.100000D-08	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-08

VERHAELTNIS P/N= 0.56341D+04 ATM/MOL

*(Ergebnisse im Abscheidungsraum bei  $T(\text{Sink}) = 1273 \text{ K}$ ):*

CHEMISCHER TRANSPORT - GLEICHGEWICHTSBERECHNUNG IM ABSCHIEDUNGSRAUM

\*\*\*\*\*

Berechnung im Ru Cl O N System

ZUSTANDSVARIABLE:

=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.3067303D-04 0.1500000D-02 0.6134605D-04 0.1000000D-08

DRUCK (ATM) U. TEMPERATUR (K): 0.4418975D+01 0.1273000D+04

RESULTATE:

=====

GASVOLUMEN: V= 0.1805141D-01 L

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -1.44620 2: -1.70349 3: 0.63280 4: -1.16540  
5: -5.63149 6: -2.78389 7: -4.56449 8: -5.37271  
9: -5.53853

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES:

1: 0.3579342D-01 2: 0.1979292D-01 3: 0.4293379D+01 4: 0.6832830D-01  
5: 0.2336212D-05 6: 0.1644806D-02 7: 0.2725876D-04 8: 0.4239270D-05  
9: 0.2893822D-05

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKOERPERPHASEN:

3: 0.1857709D-04

BILANZANALYSE:

KOMP.	GAS	REIN	VAR.	GESAMT
1	0.120959D-04	0.185771D-04	0.000000D+00	0.3067302675D-04
2	0.150000D-02	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1500000000D-02
3	0.241919D-04	0.371542D-04	0.000000D+00	0.6134605350D-04
4	0.100000D-08	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-08

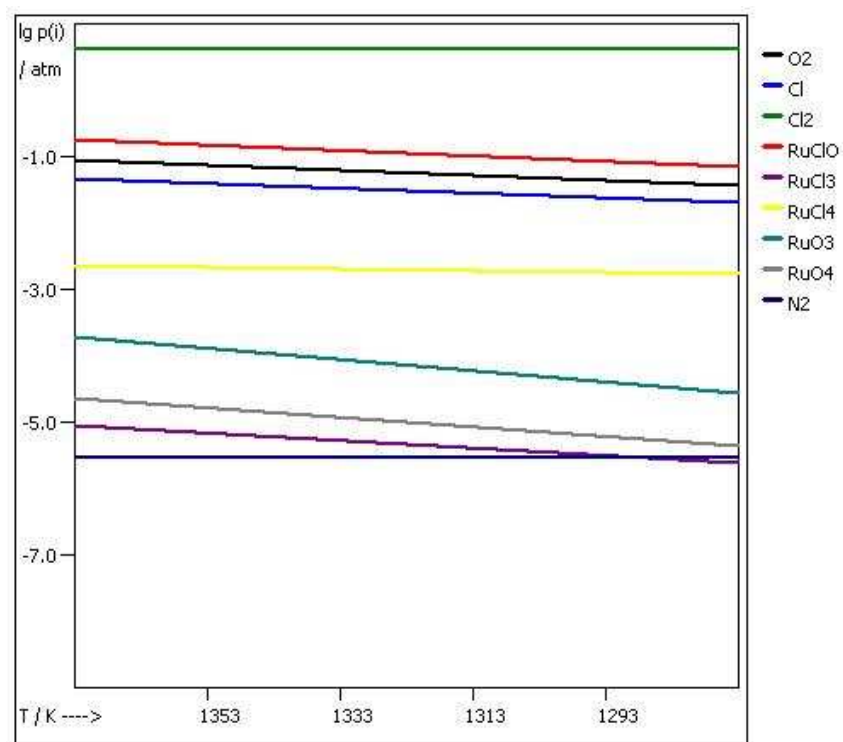
VERHAELTNIS P/N= 0.57876D+04 ATM/MOL

*(Chemischer Transport von  $\text{RuO}_2$ ):*

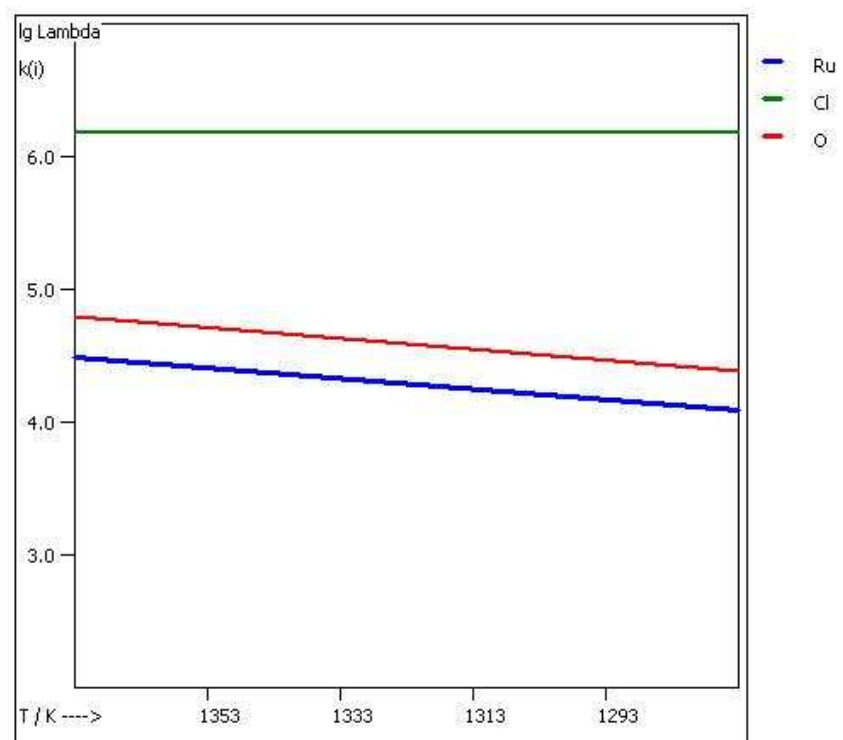
TRANSPORTRATEN DER REINEN BODENKOERPERPHASEN ( MOL/H \* CM ):

3: 0.3394840D-03

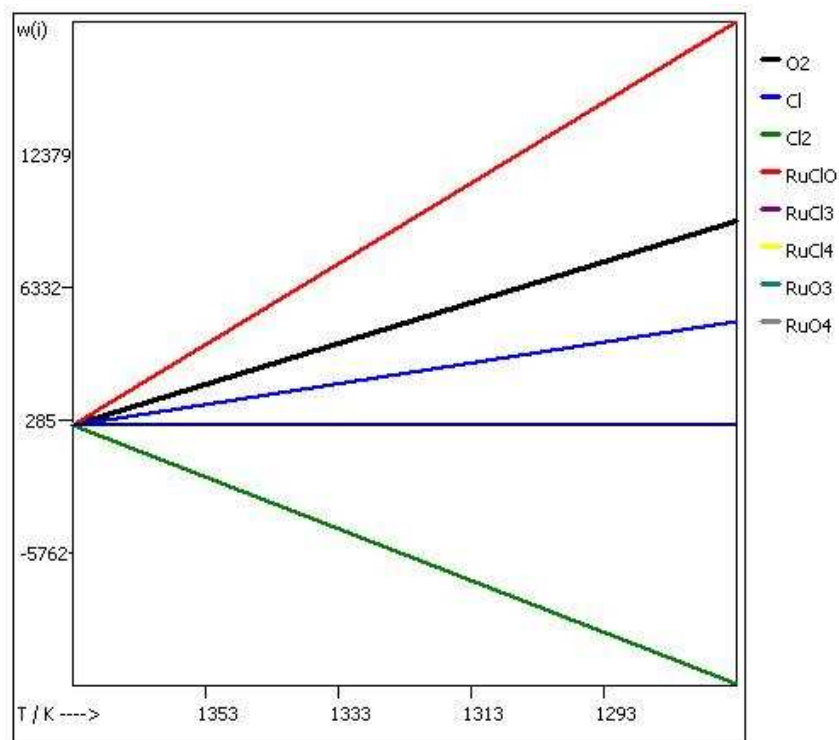
Partialdrücke der Gasspezies:



Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten, die in den kondensierten Phasen auftreten (Bezugskomponente L: N):

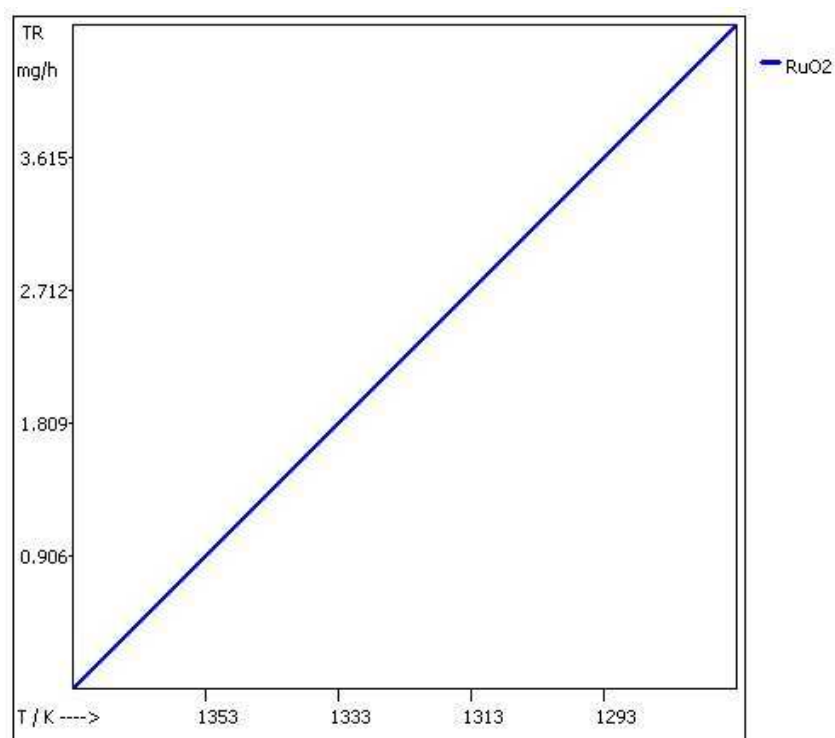


Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasspezies:



Transportmittel ist Cl<sub>2</sub>. Der Ruthenium-Transport über die Gasphase erfolgt über die postulierte Gasspezies „RuClO“, der von Sauerstoff als „RuClO“ und O<sub>2</sub>. Als formale Transportgleichung kann formuliert werden:  $2 \text{RuO}_{2(f)} + \text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{RuClO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$ . Außerdem spiegelt sich das Gasphasengleichgewicht  $\text{Cl}_{2(g)} \leftrightarrow 2 \text{Cl}_{(g)}$  in der Abbildung der Transportwirksamkeiten wieder.

Transportraten der kondensierten Phasen:



Die Transportrate von  $\text{RuO}_2$  unter den modellierten Bedingungen wird berechnet zu 4.5 mg/h.

## 2. Beispiel: System Mg/Mo/O [11]

Datenfile: Mg\_Cl.dat

Parameter:  $n(\text{Mg}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Mo}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 35 \text{ mmol}$ ,  
 $n(\text{Cl}) = 0.01 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{H}) = 0.01 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$

$T(\text{Source}) = 1273 \text{ K}$ ,  $T(\text{Sink}) = 1173 \text{ K}$ ,  $\Delta T = -10 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ l}$

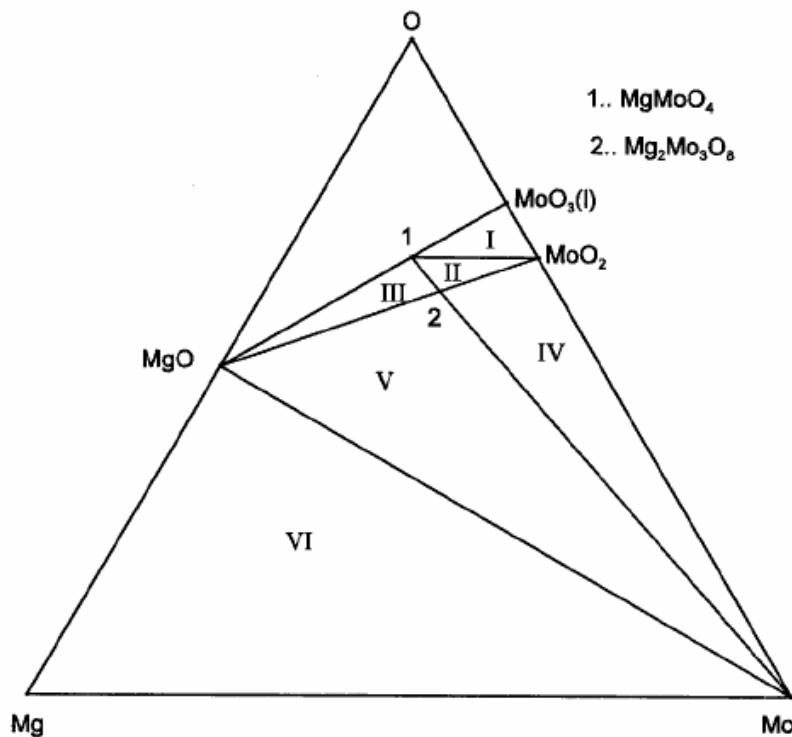
$\Delta l = 12 \text{ cm}$ ,  $q = 1.2 \text{ cm}^2$

(Modus "Chemical vapour transport";

Endothermer Transport; Serie von Transportberechnungen)

Job-File: mgmoo35cl\_bk.jjb

Die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers entspricht dem Dreiphasengebiet III,  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  und  $\text{MgO}$  liegen im Gleichgewicht vor (siehe Phasendiagramm Mg/Mo/O).



Phasendiagramm Mg/Mo/O im Temperaturbereich 1100 K bis 1400 K

Ausschnitt aus Mg\_Cl.res:

*(Berechnung für den Auflösungsraum bei  $T(\text{Source}) = 1273 \text{ K}$ ):*

GMIN VERSION 3.1 - BERECHNUNG DES THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHTES  
\*\*\*\*\*

System Mg-Mo-O-Cl-H-n

ZUSTANDSVARIABLE:  
=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.1000000D-01	0.1000000D-01	0.3500000D-01	0.1000000D-04
0.1000000D-04	0.1000000D-08		

VOLUMEN (L) U. TEMPERATUR (K):            0.2000000D-01    0.1273000D+04

RESULTATE:  
=====

GESAMTDRUCK: P= 0.5223500D-01 ATM

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -10.50094	2: -6.75241	3: -5.39219	4: -2.37720
5: -4.85237	6: -9.74329	7: -9.11763	8: -11.80680
9: -6.46144	10: -1.36500	11: -2.34672	12: -4.38214
13: -9.12108	14: -11.08502	15: -3.49045	16: -6.76266
17: -15.24257	18: -5.58305		

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES:

1: 0.3155410D-10	2: 0.1768432D-06	3: 0.4053316D-05	4: 0.4195698D-02
5: 0.1404851D-04	6: 0.1805978D-09	7: 0.7627328D-09	8: 0.1560281D-11
9: 0.3455901D-06	10: 0.4315240D-01	11: 0.4500751D-02	12: 0.4148228D-04
13: 0.7566870D-09	14: 0.8221987D-11	15: 0.3232591D-03	16: 0.1727194D-06
17: 0.5720444D-15	18: 0.2611878D-05		

*(Im Bodenkörper wird die Koexistenz von  $\text{Mg}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{MgMoO}_4$  und  $\text{MgO}$  berechnet.)*

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKÖRPERPHASEN:

4: 0.1666664D-02 3: 0.4999203D-02 1: 0.1667408D-02

BILANZANALYSE:

KOMP.	GAS	REIN	VAR.	GESAMT
1	0.619486D-07	0.999994D-02	0.000000D+00	0.1000000000D-01
2	0.805952D-06	0.999919D-02	0.000000D+00	0.1000000000D-01
3	0.247094D-05	0.349975D-01	0.000000D+00	0.3500000000D-01
4	0.100000D-04	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-04
5	0.100000D-04	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-04
6	0.100000D-08	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-08

VERHAELTNIS P/N= 0.52238D+04 ATM/MOL

*(Es folgen 10 Transportberechnungen mit  $T(\text{Sink})-T(\text{Source}) = n \cdot \Delta T$  ( $n=1 \dots 10$ ). Nur die Ergebnisse der Berechnung mit  $n=10$  werden hier abgedruckt.)*

CHEMISCHER TRANSPORT - GLEICHGEWICHTSBERECHNUNG IM ABSCHIEDUNGSRAUM  
\*\*\*\*\*

System Mg-Mo-O-Cl-H-n

ZUSTANDSVARIABLE:  
=====

STOFFBILANZEN (MOL):

0.6194865D-07	0.8059517D-06	0.2470940D-05	0.1000000D-04
0.1000000D-04	0.1000000D-08		

DRUCK (ATM) U. TEMPERATUR (K):            0.5223500D-01    0.1173000D+04

RESULTATE:  
=====

GASVOLUMEN: V= 0.1842865D-01 L

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES (LOGARITHMISCH):

1: -11.66081 2: -7.05410 3: -5.98067 4: -2.40529  
 5: -4.89360 6: -9.67257 7: -10.18160 8: -13.01224  
 9: -6.94108 10: -1.35458 11: -2.39793 12: -4.72463  
 13: -10.07372 14: -12.82437 15: -4.17794 16: -7.57348  
 17: -16.61039 18: -5.58304

PARTIALDRUECKE DER GASSPEZIES:

1: 0.2183701D-11 2: 0.8828771D-07 3: 0.1045513D-05 4: 0.3932864D-02  
 5: 0.1277606D-04 6: 0.2125365D-09 7: 0.6582618D-10 8: 0.9722091D-13  
 9: 0.1145312D-06 10: 0.4420013D-01 11: 0.4000109D-02 12: 0.1885271D-04  
 13: 0.8438790D-10 14: 0.1498402D-12 15: 0.6638315D-04 16: 0.2670051D-07  
 17: 0.2452507D-16 18: 0.2611914D-05

MOLZAHLEN DER REINEN BODENKOERPERPHASEN:

4: 0.1383059D-08 3: 0.4646462D-07

BILANZANALYSE:

KOMP.	GAS	REIN	VAR.	GESAMT
1	0.127180D-07	0.492307D-07	0.000000D+00	0.6194872169D-07
2	0.755338D-06	0.506138D-07	0.000000D+00	0.8059517209D-06
3	0.227402D-05	0.196923D-06	0.000000D+00	0.2470939823D-05
4	0.100000D-04	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-04
5	0.100000D-04	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-04
6	0.100000D-08	0.000000D+00	0.000000D+00	0.1000000000D-08

VERHAELTNIS P/N= 0.52238D+04 ATM/MOL

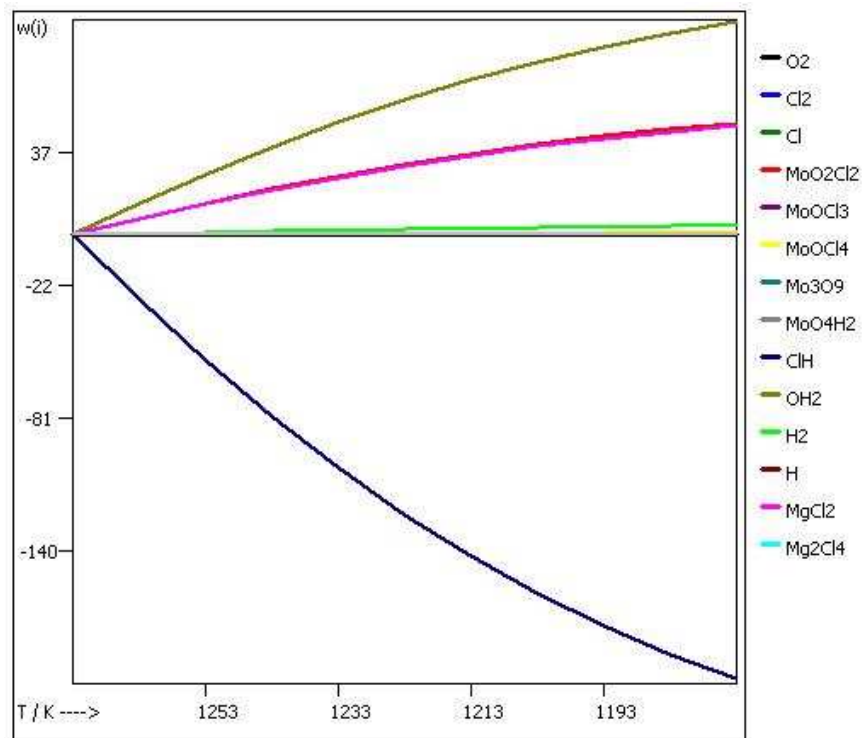
(Simultane Abscheidung von  $Mg_2Mo_3O_8$  und  $MgMoO_4$ )

TRANSPORTRATEN DER REINEN BODENKOERPERPHASEN ( MOL/H \* CM ):

4: 0.1836618D-05 3: 0.6170216D-04

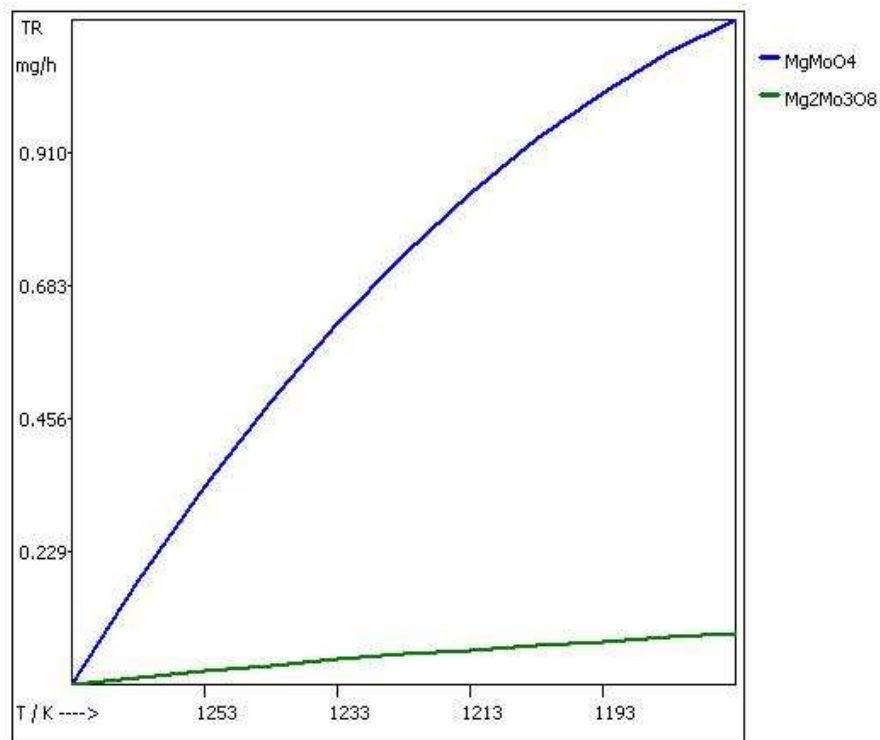
Ausgewählte graphische Darstellungen der Ergebnisse:

Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasspezies:



Transportmittel ist HCl. Die Gaspezies  $MgCl_2$  bzw.  $MoO_2Cl_2$  sind für den Gasphasentransport von Magnesium bzw. Molybdän verantwortlich, Sauerstoff wandert zusätzlich als  $H_2O_{(g)}$ .

Transportraten der kondensierten Phasen:



### 3.4.3. Spezielle Berechnungen

Spezielle Berechnungen können nicht als Job-File gespeichert werden.

#### 1. Gleichgewichtsberechnungen (Einraummodell) mit Variation der Ausgangsstoffmenge einer Komponente bzw. Gasspezies

Bsp.: System Mg/Mo/O [11] Datenfile: Mg\_Cl.dat

Berechnung unter Variation der Stoffmenge von Cl

Feste Parameter:  $n(\text{Mg}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Mo}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 35 \text{ mmol}$ ,  
 $n(\text{Cl}) = 0 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{H}) = 0.01 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$

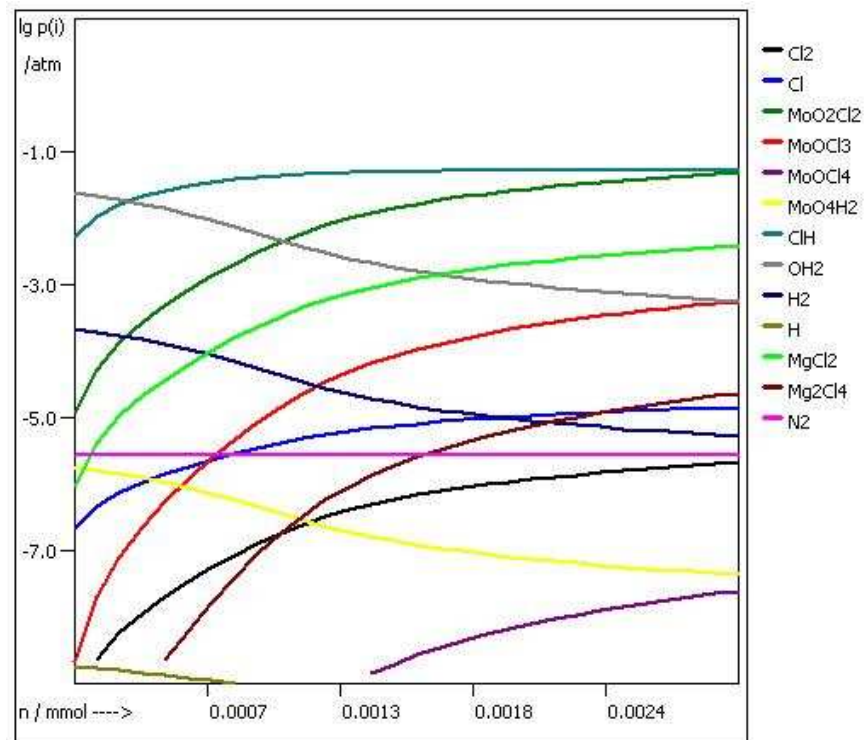
$T_1 = 1273 \text{ K}$ ,  $v = 0.02 \text{ l}$

Variation der Stoffmenge von Cl:

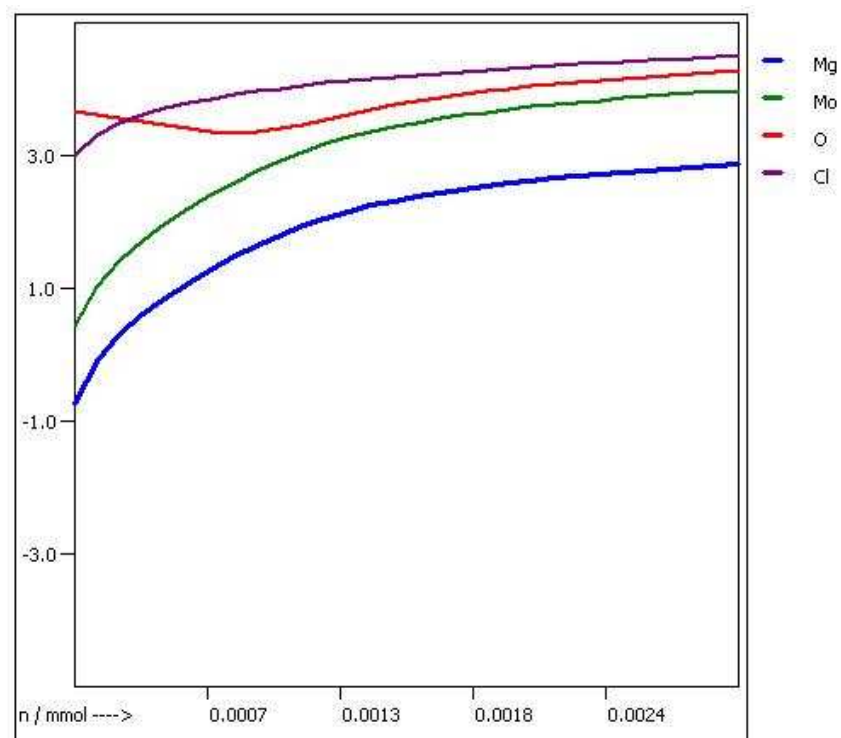
Temperatures		Vary quantity	
<b>T = 1273 K</b>		<b>Value: n (mmol)</b>	
lower	0.001	<b>Step width:</b> 0.001	
upper	0.03		
<div> <div>Cl</div> <div>▼</div> </div>			

Ergebnisse:

Gasphasenzusammensetzung in Abhängigkeit von  $n(\text{Cl})$  :



Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten, die in den kondensierten Phasen auftreten (Bezugskomponente  $L = \text{N}$ ):





## 2. Modellierung des Chemischen Transport mit Variation der mittleren Transporttemperatur

Bsp.: Chemischer Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [12] mit HCl, Datenfile: In\_Cl.dat

Feste Parameter:  $n(\text{In}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Mo}) = 15 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 60.025 \text{ mmol}$ ,  
 $n(\text{Cl}) = 0.05 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{H}) = 0.05 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$   
 $\Delta l = 12 \text{ cm}$ ,  $q = 1.2 \text{ cm}^2$

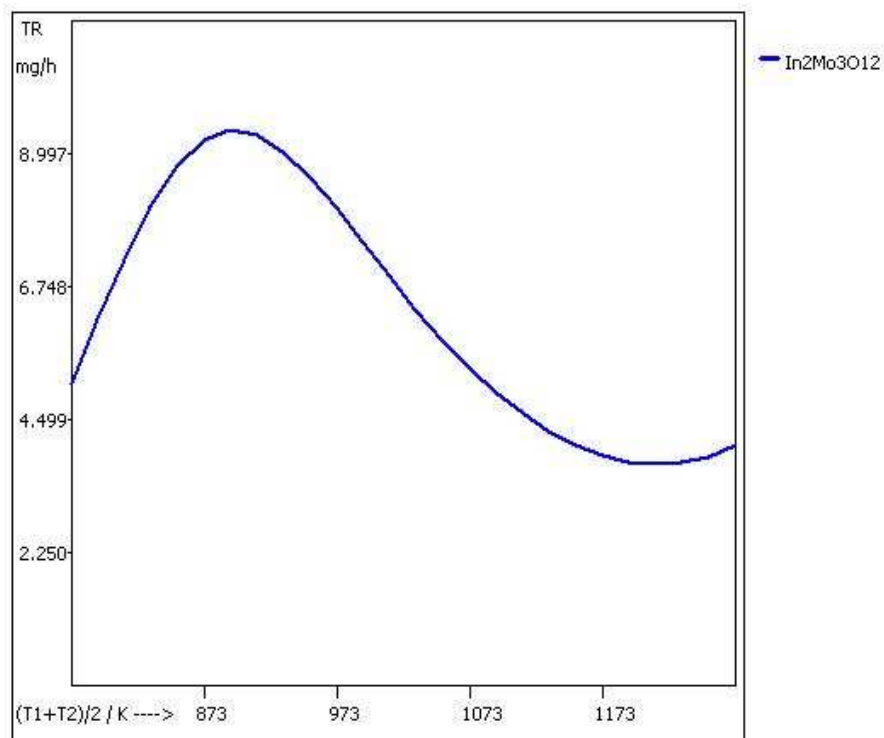
Variation der mittleren Transporttemperatur :

Vary mean temperature			
T(mean)1 / K	T(mean)2 / K	Step width / K	Delta T / K
773	1273	20	-100
Endothermic Transport			

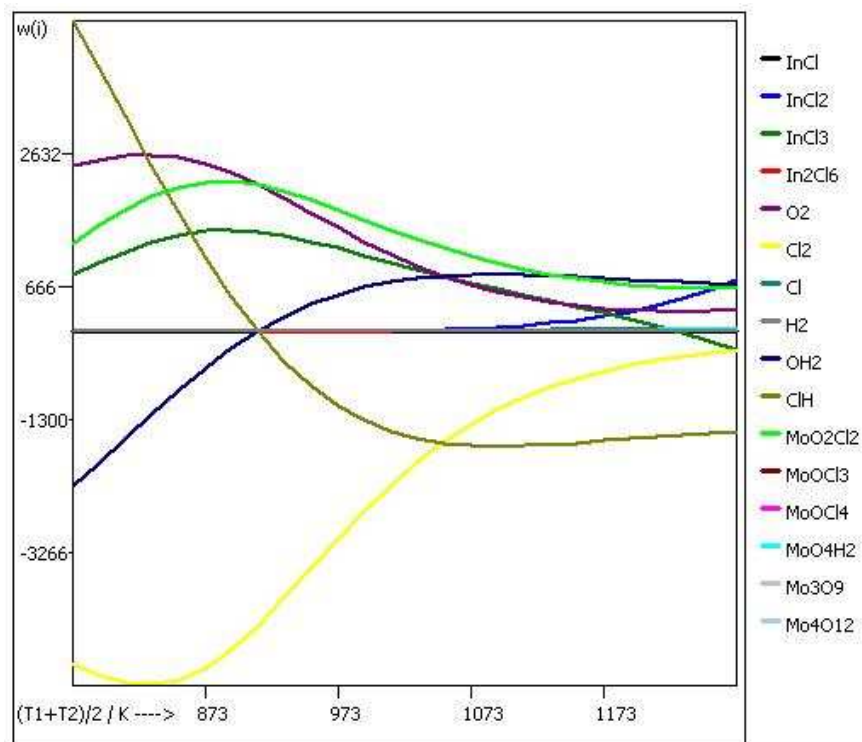
Ergebnisse:

Die Transportrate von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  durchläuft ein Maximum bei einer mittleren Temperatur von etwa 900 K und ein Minimum bei etwa 1200 K. Ursache für dieses Verhalten ist die Temperaturabhängigkeit der Wirksamkeit der beiden Transportmittel  $\text{Cl}_2$  und HCl.

Transportrate von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur:



Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasspezies in Abhängigkeit von der mittleren Transporttemperatur:



### 3. Modellierung des Chemischen Transport mit Variation der Ausgangsstoffmenge einer Komponente bzw. Gasspezies

Bsp.: Chemischer Transport von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [12] mit Chlor,      Datenfile: In\_Cl.dat

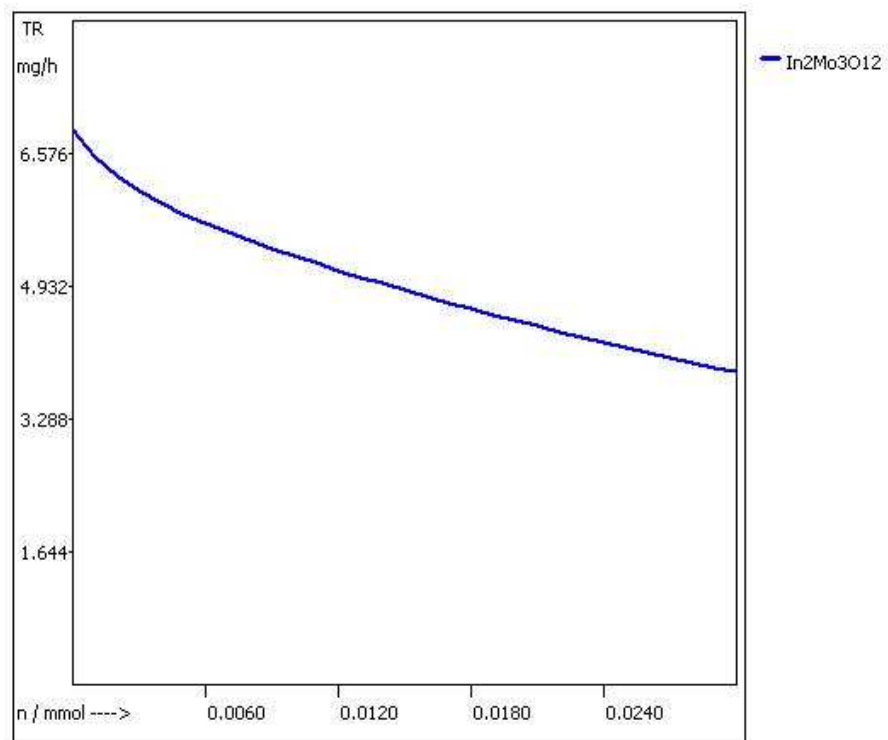
Feste Parameter:  $n(\text{In}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Mo}) = 15 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 60.025 \text{ mmol}$ ,  
 $n(\text{Cl}) = 0.05 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{H}) = 10^{-6} \text{ mmol}$ ,  $n(\text{N}) = 10^{-6} \text{ mmol}$   
 $T(\text{Source}) = 1273 \text{ K}$ ,  $T(\text{Sink}) = 1173 \text{ K}$ ,  $\Delta T = -100 \text{ K}$   
(endothermer Transport)  
 $\Delta l = 12 \text{ cm}$ ,  $q = 1.2 \text{ cm}^2$

Variation der Stoffmenge von  $\text{H}_2\text{O}$ :

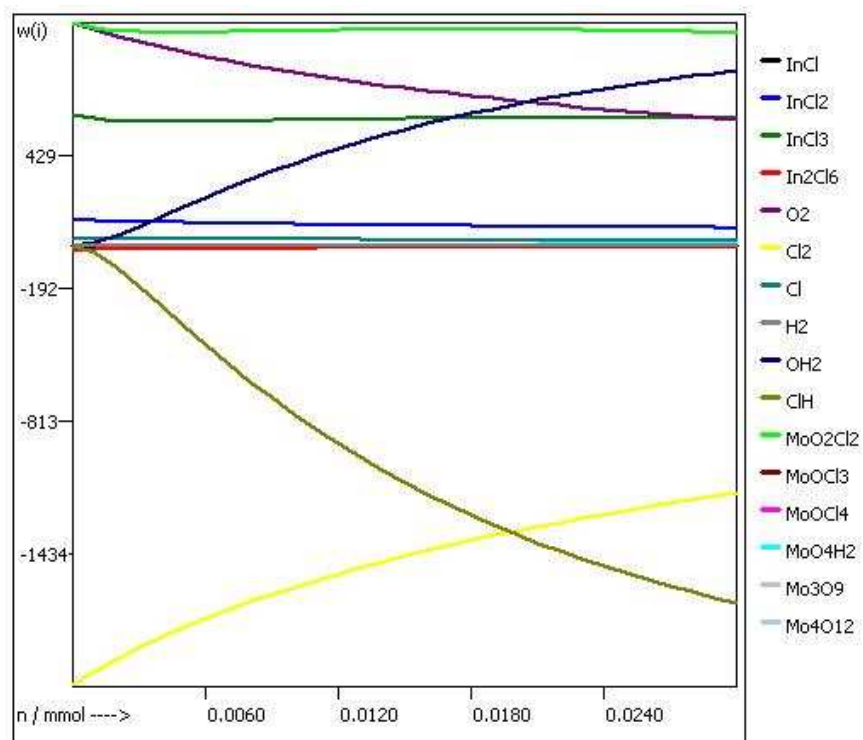
Temperatures		Vary quantity	
<b>T(Source) = 1173 K</b>	<b>Value:</b>	<b>n (mmol)</b>	
<b>T(Sink) = 1073 K</b>	<b>lower</b>	<input type="text" value="0"/>	<b>Step width:</b>
<b>dT = -100 K</b>	<b>upper</b>	<input type="text" value="0.03"/>	<input type="text" value="0.001"/>
	<b>OH2</b>		

Ergebnisse:

Transportrate von  $\text{In}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  in Abhängigkeit von der Molmenge  $n(\text{H}_2\text{O})$ :



Transportwirksamkeiten der wesentlichen Gasspezies in Abhängigkeit von der Molmenge  $n(\text{H}_2\text{O})$ :



## 4. Berechnungen mit kondensierten Phasen variabler Zusammensetzung

### 4.1. Modelle zur Beschreibung kondensierter Phasen mit Homogenitätsgebiet

#### 4.1.1. Binäre Phasen $AC_x$ (Modell 1)

Thermodynamische Grundlagen [2]

Die Zusammensetzung der binären festen Phase  $AC_x$  wird durch das Molzahlverhältnis  $x$  der Komponenten A und C charakterisiert:

$$x = n_C/n_A \quad (18)$$

Das chemische Potential der Komponente C in der betrachteten Phase ergibt sich zu

$$\mu_C(x,T) = \mu_C^0(T) + RT \ln a_C(x,T) \quad (19)$$

wobei die Aktivität  $a_C(x,T)$  der Komponente C innerhalb des Homogenitätsgebietes durch ein Polynom zweiten Grades entsprechend

$$\ln a_C(x,T) = 2.303 * [(k_1 + k_2 x + k_3 x^2) + (k_4 + k_5 x + k_6 x^2)/T] \quad (20)$$

ausgedrückt wird.

Das chemische Potential von A wird vom Rechner mit Hilfe der Gibbs-Duhem'schen Beziehung intern ermittelt, wobei die freie Standardbildungsenthalpie  ${}_B G^0$  der Phase für eine definierte Zusammensetzung  $x_s$  bekannt sein muss.

Die chemischen Potentiale von A und C in Abhängigkeit von  $x$  fließen in die Minimierungsprozedur ein.

Parameter für die Dateneingabe (Modell 1)

1. Record:   Zahl der Komponenten der Phase (hier: "2")  
              Indexvektor für die Strukturdaten der variablen Phase  
              (Im Indexvektor wird für jede in der Phase vorhandene Komponente die Reihenfolgenummer entsprechend der global festgelegten Komponentenanzahl als Wert zugewiesen. Für die in dieser Phase nicht vorhandenen Bodenkörperkomponenten sind abschließend die Werte "0" im Datenrecord einzutragen.)

IND(1):       Reihenfolgenummer der Komponente C im thermodynamischen System

IND(2):       Reihenfolgenummer der Komponente A

Beispiel:

Im System "Ru-Ti-O-Cl" sei Ru Komp.1, Ti Komp.2, O Komp.3 und Cl Komp.4. Der Indexvektor der binären Phase  $TiO_x$  wie folgt gebildet:

IND(1) = 3                      IND(2) = 2

und Record 1 hat folgendes Aussehen:

2   3   2   0   ( Z 7.3.1 in Beispiel)

2. Record:   - Modellnummer (hier: MOD = "1")  
              - Anzahl der Modellparameter (hier: PARM = "15") ( Z 7.3.2 )

3. und weitere Records: Eingabe der 15 Modellparameter
- C(1) ... C(6): Koeffizienten des Polynomansatzes (20) für  $\ln a_C(x, T)$
- C(7): Untere Grenze des Homogenitätsgebietes der Phase ( $x_u$ )
- C(8): Obere Grenze des Homogenitätsgebietes der Phase ( $x_o$ )  
 [Die Angaben von C(7) und C(8) sind ohne Einfluss auf den Ablauf der Gleichgewichtsberechnung. Sie bewirken lediglich die Ausgabe einer Nachricht für den Programmbediener, wenn im Rechenverlauf die Phasenzusammensetzung den vorgegebenen Homogenitätsbereich verlässt.]
- C(9): Definierte Phasenzusammensetzung ( $x_s$ ) für die Vorgabe der molaren freien Bildungsenthalpie
- C(10) ... C(15): Parameter  ${}_B H^0(T_0)$ ,  ${}_B S^0(T_0)$ ,  ${}_B a$ ,  ${}_B b$ ,  ${}_B c$  für  ${}_B C_p$ , sowie  $T_0$  zur Berechnung der molaren freien Standardbildungsenthalpie (Z 7.3.3 - 7.3.6)

#### 4.1.2. Ternäre Phase $A_y B_{1-y} C_x$ (Modell 2)

##### Thermodynamische Grundlagen [2]

Ternäre Phasen dieses Typs können als feste Lösungen von zwei binären Randphasen mit Homogenitätsgebiet entsprechend der Gleichung

$$y AC_x + (1-y) BC_x \rightleftharpoons A_y B_{1-y} C_x \quad (21)$$

aufgefasst werden. Die Aktivität der Komponente C innerhalb des Homogenitätsgebietes der Phase ergibt sich im Falle einer idealen Mischung zu

$$\ln a_C(x, T) = y \ln a_{C,[AC_x]}(x, T) + (1-y) \ln a_{C,[BC_x]}(x, T) \quad (22)$$

wobei  $\ln a_{C,[AC_x]}(x, T)$  und  $\ln a_{C,[BC_x]}(x, T)$  die Abhängigkeiten der C-Aktivität in den binären Randphasen  $AC_x$  und  $BC_x$  von deren Zusammensetzung entsprechend Gleichung (20) beschreiben.

Abweichungen vom idealen Verhalten bis hin zum Auftreten von Mischungslücken finden mit Hilfe des Modells der regulären Lösung Berücksichtigung (siehe z.B. [5]) und werden durch den Regularitätsparameter  $S$  repräsentiert:

$$a_{AC_x} = f_{AC_x} * y \quad \text{mit} \quad \ln f_{AC_x} = S * (1-y)^2 \quad (23a)$$

$$a_{BC_x} = f_{BC_x} * (1-y) \quad \text{mit} \quad \ln f_{BC_x} = S * y^2 \quad (23b)$$

Das Modell ist insbesondere zur Beschreibung von Mischkristallphasen geeignet, wobei  $AC_x$  und  $BC_x$  die gleiche Kristallstruktur haben. Formale Grundbedingung für die im Modell verankerte Betrachtung ist jedoch lediglich, dass die binären Randsysteme zumindest gleich breite Homogenitätsgebiete aufweisen. Sind die thermodynamischen Eigenschaften der Randsysteme sowie der Regularitätsparameter bekannt, so lassen sich die chemischen Potentiale der Komponenten in Abhängigkeit von  $x$  und  $y$  ermitteln (vgl. [2]). Dies besorgt der Rechner in einer internen Prozedur. Die so erhaltenen chemischen Potentiale der Komponenten fließen ein in den Minimierungsalgorithmus.

#### Parameter für die Dateneingabe: (Modell 2)

1. Record:     - Zahl der Komponenten der Phase (hier: "3")  
                  - Indexvektor für die Strukturdaten der variablen Phase (siehe Anmerkungen im Abschnitt 4.3.1)  
                  IND(1): Reihenfolgennummer der Komponente C im thermodynamischen System  
                  IND(2): Reihenfolgennummer der Komponente A  
                  IND(3): Reihenfolgennummer der Komponente B
2. Record:     - Modellnummer (hier: MOD = "2")  
                  - Anzahl der Modellparameter (hier: PARM = "29")
3. und weitere Records:     Eingabe der 29 Modellparameter  
                  C(1) ... C(15): Parameter für das binäre Randsystem  $AC_x$  (vgl. Abschn. 7.1.)  
                  C(16) ... C(21): Koeffizienten des Polynomansatzes (15) für  $\ln a_C(x,T)$  in der binären Randphase  $BC_x$   
                  C(22): Definierte Phasenzusammensetzung ( $x_s$ ) für die Vorgabe der molaren freien Bildungsenthalpie von  $BC_x$   
                  C(23) ... C(28): Parameter  ${}_B H^0(T_0)$ ,  ${}_B S^0(T_0)$ ,  ${}_B a$ ,  ${}_B b$ ,  ${}_B c$  für  ${}_B C_p$  sowie  $T_0$  zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie von  $BC_x$   
                  C(29): Regularitätsparameter S

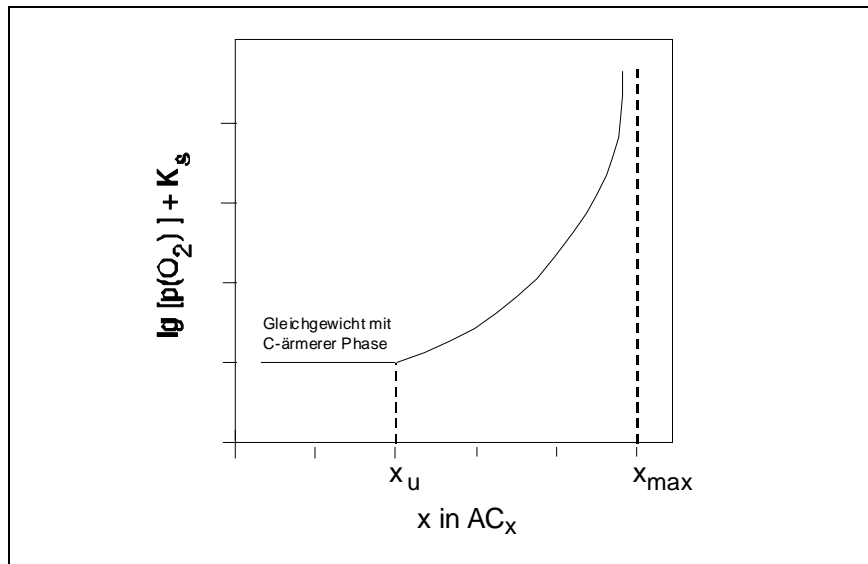
#### **4.1.3. Alternative Modelle für binäre und quasibinäre Systeme (Modelle 3 und 4)**

Im Unterschied zu den Modellen 1 und 2 lassen sich mit den Modellen 3 und 4 binäre bzw. ternäre Phasen beschreiben, die auf einer  $a^{-1/6}$ -Abhängigkeit der Stöchiometrieabweichung \* basieren: [9]

$$\ln a_C = -6 \ln [ (x_0 - x) / K_s ] \quad (24)$$

$x_0$  ist die obere Phasengrenzzusammensetzung der betrachteten Phase.  $K_s$  ist eine temperaturabhängige Konstante, die intern aus dem Gleichgewicht mit der C-ärmeren Phase errechnet wird. Für  $x = x_0$  wird  $\ln a_C$  unendlich groß, das heißt, die Modelle sind ausschließlich für  $AC_x$ -Phasen geeignet, in denen A in der höchsten Oxidationsstufe auftritt (z.B.  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $In_2O_3$ ).

Die Berechnung der freien Standardbildungsenthalpie erfolgt in gleicher Weise wie in den Modellen 1 und 2.



### Parameter für Modell 3

1. Record: - wie bei Modell 1 und 2
2. Record: - MOD = 3, Parameter = 11 also, 3 11
3. und weitere Records: Eingabe der 11 Modellparameter
  - C(1): Untere Phasengrenze des Homogenitätsgebietes der Phase  $AC_x$  ( $x_u$ )
  - C(2): Obere Phasengrenze des Homogenitätsgebietes der Phase  $AC_x$  ( $x_o$ )
  - C(3): Definierte Phasenzusammensetzung ( $x_3$ ), für die Vorgabe der molaren freien Bildungsenthalpie
  - C(4)...C(9) Parameter  $\gamma_B H^0(T_0)$ ,  $-\gamma_B S^0(T_0)$ ,  $\gamma_a$ ,  $\gamma_b$ ,  $\gamma_c$  für  $\gamma_B C_p$  sowie  $T_0$  zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie von  $AC_x$
  - C(10), C(11) Die Parameter C(10) und C(11) sind für Modellerweiterungen vorgesehen und können im derzeitigen Status mit "0" belegt werden.

### Parameter für Modell 4

1. Record: - wie bei Modell 1 und 2
2. Record: - MOD = 4, Parameter = 21 also, 4 21
3. und weitere Records: Eingabe der 21 Modellparameter
  - C(1)...C(11) Parameter für das binäre Randsystem  $AC_x$
  - C(12): Definierte Phasenzusammensetzung ( $x_s$ ) für die Vorgabe der molaren freien Bildungsenthalpie von  $BC_x$
  - C(13)..C(18) Parameter  $\gamma_B H^0(T_0)$ ,  $-\gamma_B S^0(T_0)$ ,  $\gamma_a$ ,  $\gamma_b$ ,  $\gamma_c$  für  $\gamma_B C_p$  sowie  $T_0$  zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie von  $BC_x$
  - C(19),C(20) Die Parameter C(10) und C(11) sind für Modellerweiterungen vor gesehen und können im derzeitigen Status mit "0" belegt werden.
  - C(21): Regularitätsparameter  $S$

Beispiel:

Im System "Ru-Ti-O-Cl" sei Ru Komp.1, Ti Komp.2, O Komp.3 und Cl Komp.4. Der Indexvektor der Phase  $\text{Ru}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$  wird wie folgt gebildet:

$$\text{IND}(1) = 3 \quad \text{IND}(2) = 1 \quad \text{IND}(3) = 2$$

und Record 1 und 2 haben folgendes Aussehen:

$$\begin{array}{cccc} 3 & 3 & 1 & 2 \quad (\text{Z } 7.1.1) \\ 4 & 21 & & (\text{Z } 7.1.2) \end{array}$$

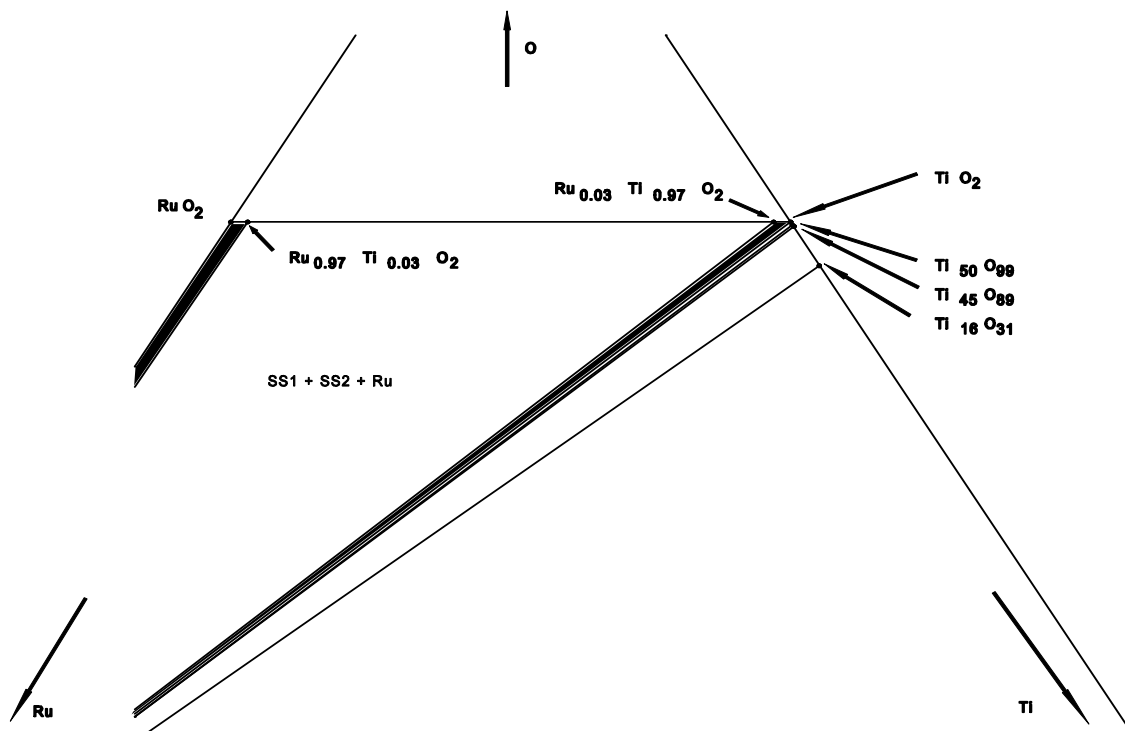
## 4.2. Anwendungsbeispiele

### 4.2.1. System Ru/Ti/O/Cl

Im System Ru/Ti/O/Cl sind mehrere Bodenkörperphasen bekannt, von denen im vorliegenden Beispiel die folgenden berücksichtigt werden sollen:

- Phasen mit konstanter Zusammensetzung:  
 $\text{Ru}$ ,  $\text{TiO}_{1,9778}=\text{Ti}_{45}\text{O}_{89}$ ,  $\text{TiO}_{1,93750}=\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$ ,  $\text{TiO}_{1,92857}=\text{Ti}_{14}\text{O}_{27}$
- Die Phase  $\text{Ti}_{50}\text{O}_{99}$  besitzt ein Homogenitätsgebiet bezüglich Sauerstoff im Bereich  $\text{TiO}_x$  mit  $1,98 \leq x \leq 1,9836$ . Die thermodynamischen Eigenschaften dieser Phase lassen sich mit Modell 1 ausreichend gut beschreiben.  
Von der binären Phase ist im Phasendiagramm nur die eine Phasengrenzzusammensetzung  $\text{Ti}_{50}\text{O}_{99}$  eingezeichnet.
- $\text{RuO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bilden in einem engen Zusammensetzungsbereich ( $\approx 3\%$  bei 1304 K) Mischkristalle. Ferner besitzen beide Randphasen ein schmales Homogenitätsgebiet bezüglich Sauerstoff ( $1,996 \leq x \leq 2,000$ ). Da beide Oxide darüber hinaus die sauerstoffreichsten Verbindungen der betrachteten Elemente unter den gegebenen Bedingungen sind, lassen sich die Phasen  $\text{Ru}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_x$  ( $0 \leq y \leq 0,03$ ; ss1) und  $\text{Ru}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_x$  ( $0,97 \leq y \leq 1$ ; ss2) mit Modell 4 beschreiben. Von der binären Phase ist im Phasendiagramm nur die eine Phasengrenzzusammensetzung  $\text{Ti}_{50}\text{O}_{99}$  eingezeichnet.





Phasendiagramm des Systems Ru/Ti/O/Cl bei 1273 K

### Datenfile rutiocl.dat

Z 1	'Ru - Ti - O - Cl'						
Z 2	4	3	14	4	0	3	0 200
Z 3.1	-159858.	-119.241	25.576	0.000	0.000	1200.	
Z 3.2	-54348.	-86.640	14.961	0.000	0.000	1200.	
Z 3.3	-110987.	-102.954	20.435	0.000	0.000	1200.	
Z 3.4	-268334.	-161.456	33.538	0.000	0.000	1200.	
Z 3.5	-113237.	-102.872	19.572	0.000	0.000	1200.	
Z 3.6	-45710.	-82.277	14.595	0.000	0.000	1200.	
Z 3.7	7032.	-59.666	7.160	1.000	-0.400	1200.	
Z 3.8	7823.	-65.277	8.845	0.000	0.000	1200.	
Z 3.9	33790.	-46.870	5.279	0.000	0.000	1200.	
Z 3.10	-8000.	-69.000	0.000	0.000	0.000	1200.	
Z 3.11	26720.	-115.208	15.746	0.000	0.000	1200.	
Z 3.12	-2278.	-120.068	22.726	0.000	0.000	1200.	
Z 3.13	-2411.	-90.477	19.225	0.000	0.000	1200.	
Z 3.14	-23017.	-100.968	24.806	0.000	0.000	1200.	
Z 4.1	0	1	0	4			
Z 4.2	0	1	0	2			
Z 4.3	0	1	0	3			
Z 4.4	0	2	0	6			
Z 4.5	0	1	1	2			
Z 4.6	0	1	1	1			
Z 4.7	0	0	2	0			
Z 4.8	0	0	0	2			
Z 4.9	0	0	0	1			
Z 4.10	1	0	1	1			
Z 4.11	1	0	0	3			
Z 4.12	1	0	0	4			
Z 4.13	1	0	3	0			
Z 4.14	1	0	4	0			
Z 5.1	6451.39	-16.023	7.236	0.000	0.000	1304.	
Z 5.2	-207317.5	-35.6299	14.9459190	2.71177810	-2.22134920	1304.	
Z 5.3	-203884.0	-35.5632	14.8061880	2.70593750	-1.93375000	1304.	
Z 5.4	-203112.2	-35.5484	14.7752090	2.70464270	-1.86998980	1304.	
Z 6.1	1.0000	0.0000	0.00000				
Z 6.2	0.0000	1.0000	1.97778				
Z 6.3	0.0000	1.0000	1.93750				
Z 6.4	0.0000	1.0000	1.92857				
Z 7.0.1	6451.39	-16.023	7.236	0.000	0.000	1304.	(Ru)
Z 7.0.2	8110.8	-18.318	4.739	1.894	0.000	1304.	(Ti)

```

Z 7.0.3 3516. -29.833 3.580 0.500 -0.200 1200. (O)
Z 7.0.4 6451.39 -16.023 7.236 0.000 0.000 1304. (Ru)
Z 7.0.5 8110.8 -18.318 4.739 1.894 0.000 1304. (Ti)
Z 7.0.6 3516. -29.833 3.580 0.500 -0.200 1200. (O)
Z 7.0.7 0. 0.000 0.000 0.000 0.000 0. -
Z 7.0.8 8110.8 -18.318 4.739 1.894 0.000 1304. (Ti)
Z 7.0.9 3516. -29.833 3.580 0.500 -0.200 1200. (O)
Z 7.1.1 3 3 1 2 (Ru(y)Ti(1-y)O(x))
Z 7.1.2 4 21
Z 7.1.3 1.9960 2.0000 1.9960
Z 7.1.4 -69246.04 36.500 2.3183 1.502 -3.1508 1304.
Z 7.1.5 50000. 0.
Z 7.1.6 1.9960
Z 7.1.7 -224807.19 42.9003 3.1243 -0.178 -1.9518 1304.
Z 7.1.8 50000. 2.
Z 7.1.9 9640.
Z 7.2.1 3 3 1 2
Z 7.2.2 4 21 (Ru(y)Ti(1-y)O(x))
Z 7.2.3 1.9960 2.0000 1.9960
Z 7.2.4 -69246.04 36.500 2.3183 1.502 -3.1508 1304.
Z 7.2.5 50000. 0.
Z 7.2.6 1.9960
Z 7.2.7 -224807.19 42.9003 3.1243 -0.178 -1.9518 1304.
Z 7.2.8 50000. 2.
Z 7.2.9 9640.
Z 7.3.1 2 3 2 0 (TiO(x))
Z 7.3.2 1 15
Z 7.3.3 0.5095635000D+01 0.5762790000D+00 0.0000000000D+00
Z 7.3.4 -0.4090016000D+06 0.1968155500D+06 0.0000000000D+00
Z 7.3.5 1.9800 1.9836 1.9800
Z 7.3.6 -223440.65 42.4435 3.12622 -0.1719 -1.8412 1304.
Z 8.1 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07
0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07 0.1E-07
Z 8.2 0.9500E-08 0.5000E-09 0.2000E-07
Z 8.3 0.5000E-09 0.9500E-08 0.2000E-07
Z 8.4 0.0000E+00 0.1000E-07 0.1980E-07

Z 9.1 'Ru,Ti,O,Cl'
Z 9.2 'TiCl4,TiCl2,TiCl3,Ti2Cl6,TiOCl2,TiOCl,O2,Cl2,Cl,RuOCl,RuCl3,RuCl4,RuO3,RuO4'
Z 9.3 'Ru,TiO1.97778,TiO1.93750,TiO1.92857,Ru(y)Ti(1-y)O(x),Ru(y)Ti(1-y)O(x),TiO(x)'
Z 9.4 101.07000 79.54250 78.89806 78.75519
Z 9.5 3 3 2
Z 9.6 101.07 47.9 15.999
Z 9.7 101.07 47.9 15.999
Z 9.8 47.9 15.999

```

## 4.2.2 System V/Ru/O/Cl/Hg

Im System Ru/V/O sind die binären Oxide  $\text{RuO}_2$  und  $\text{VO}_2$  lückenlos mischbar [10]. Kristalle der festen Lösung  $\text{Ru}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_x$  können durch Chemischen Transport mit  $\text{TeCl}_4$  [7] oder  $\text{HgCl}_2$  dargestellt werden. Mit  $\text{HgCl}_2$  wird die Abscheidung von im Vergleich zur Ausgangsbodenkörperzusammensetzung merklich vanadiumreicheren Mischkristallen beobachtet, was auch in den Modellrechnungen nachvollzogen werden kann. Die feste Lösung  $\text{Ru}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_x$  wird dabei mit Modell 2 beschrieben.

### Datenfile ruvoclhg.dat

```

Z 1 'System V-Ru-O-Cl-Hg'
Z 2 5 3 16 7 0 1 0 2000
Z 3.1 14665. -41.798 4.966 0.000 0.000 298.0
Z 3.2 9984. -56.989 8.763 0.198 -0.931 298.0
Z 3.3 -19418. -62.243 8.790 0.265 0.000 298.0
Z 3.4 -34943. -79.412 14.840 0.031 -0.860 298.0
Z 3.5 29000. -39.480 5.673 -0.307 -0.301 298.0
Z 3.6 0. -53.317 8.750 0.258 -0.650 298.0
Z 3.7 3871. -56.543 6.607 2.108 0.000 800.0
Z 3.8 -76240. -68.955 14.512 0.251 -2.627 298.0
Z 3.9 -130314. -74.353 19.487 0.200 -2.102 298.0
Z 3.10 -166285. -81.876 26.032 0.000 -4.108 298.0
Z 3.11 -125513. -87.537 26.529 -0.631 -3.630 298.0

```

Z 3.12	-18678.	-65.990	14.187	0.000	0.000	298.0	
Z 3.13	-43733.	-69.289	24.314	0.728	-5.732	298.0	
Z 3.14	14000.	-94.965	13.590	1.830	-0.717	298.0	
Z 3.15	-19084.	-89.376	15.143	0.000	0.000	298.0	
Z 3.16	-21520.	-48.100	15.000	0.000	0.000	298.0	
Z 4.1	0 0 0 0 1						
Z 4.2	0 0 1 0 1						
Z 4.3	0 0 0 1 1						
Z 4.4	0 0 0 2 1						
Z 4.5	0 0 0 1 0						
Z 4.5	0 0 0 2 0						
Z 4.6	0 0 2 0 0						
Z 4.7	1 0 1 1 0						
Z 4.8	1 0 1 2 0						
Z 4.9	1 0 1 3 0						
Z 4.10	1 0 0 4 0						
Z 4.11	0 1 3 0 0						
Z 4.12	0 1 4 0 0						
Z 4.13	0 1 0 3 0						
Z 4.15	0 1 0 4 0						
Z 4.16	0 1 1 1 0						
Z 5.1	-291105.	-23.431	26.982	4.607	-3.583	298.0	
Z 5.2	-180313.	-19.843	22.796	0.000	0.000	298.0	
Z 5.3	0.	-6.819	5.249	1.500	0.000	298.0	
Z 5.4	-162435.	-14.118	16.789	1.927	-3.536	298.0	
Z 5.5	-163375.	-14.289	16.940	1.894	-3.591	298.0	
Z 5.6	-164066.	-14.416	17.053	1.870	-3.639	298.0	
Z 5.7	-154987.	-12.898	15.587	2.153	-3.123	298.0	
Z 6.1	2.000	0.000	3.000				
Z 6.2	1.000	0.000	2.500				
Z 6.3	0.000	1.000	0.000				
Z 6.4	1.000	0.000	1.833				
Z 6.5	1.000	0.000	1.857				
Z 6.6	1.000	0.000	1.875				
Z 6.7	1.000	0.000	1.667				
Z 7.0.1	6170.	-16.183	7.817	0.000	0.000	1200.	(V)
Z 7.0.2	6451.39	-16.023	7.236	0.000	0.000	1304.	(Ru)
Z 7.0.3	3516.	-29.833	3.580	0.500	-0.200	1200.	(O)
Z 7.1.1	3 3 1 2						(V(y)Ru(1-y)O(x))
Z 7.1.2	2 2 9						
Z 7.1.3	1.1670000D+03	-0.5830600D+03	0.0000000000D+00				
Z 7.1.4	-2.1676345D+06	1.0820325D+06	0.0000000000D+00				
Z 7.1.5	1.9960	2.0000	1.9960				
Z 7.1.6	-165394.	35.8730	7.144	-1.878	-3.750	1300.	
Z 7.1.7	-0.5026300D+03	0.25382750D+03	0.0000000000D+00				
Z 7.1.8	-7.6071855D+03	0.00000000D+00	0.0000000000D+00				
Z 7.1.9	1.9960						
Z 7.1.10	-69233.	36.4930	2.318	1.5016	-3.150	1304.	
Z 7.1.11	-7740.						
Z 8.1	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07
	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	0.1E-07	
Z 8.2	0.500E-08	0.5000E-08	2.000E-08				
Z 9.1	'V,Ru,O,Cl,Hg'						
Z 9.2	'Hg,OHg,ClHg,Cl2Hg,Cl,Cl2,O2,VOCl,VOCl2,VOCl3,VCl4,RuO3,RuO4,RuCl3,RuCl4,RuOCI'						
Z 9.3	'V2O3,VO2.50000,Ru,VO1.83300,VO1.85700,VO1.87500,VO1.66700,V(y)Ru(1-y)O(x)'						
Z 9.4	149.87700	90.93750	101.07000	80.26617	80.65014	80.93812	77.61033
Z 9.5	3						
Z 9.6	50.940	101.070	15.999				

### 4.2.3 Berechnungen

Bei Berechnungen mit kondensierten Phasen variabler Zusammensetzung stehen in der vorliegenden Programmversion folgende Funktionen nicht zur Verfügung: Graphische Darstellung der Ergebnisse, Ausgabe der Partialdrücke, Gasphasenlöslichkeiten, Transportwirksamkeiten bzw. Transportraten in tabellarischer Form als \*.txt-File, Spezielle Berechnungen sowie die graphische Auswertung mit GASGRAPH.

Die Ausgabe der Berechnungsergebnisse erfolgt als \*.res-File im Datenfileverzeichnis sowie, wenn „Show calculation output“ ausgewählt wurde, in einem neuen Formular auf dem Bildschirm.

Im Folgenden einige Parametersätze zu Berechnungen mit den Beispielen der Abschnitte 4.2.1. und 4.2.2:

- System Ru/Ti/O/Cl                      File rutiocl.dat

Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte (Einraummodell)

(„One room, Temperature series“)                      Job-File:        rutiocl\_bk.jjb

$n(\text{Ru}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Ti}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 40 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Cl}) = 0.1 \text{ mmol}$

$T_1 = 1123 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1323 \text{ K}$ ,  $\Delta T = 100 \text{ K}$

Berechnung des Chemischen Transports

(„Chemical vapour transport“)                      Job-File:        rutiocl\_tr.jjb

$n(\text{Ru}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Ti}) = 10 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 40 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Cl}) = 0.1 \text{ mmol}$

$T_1 = 1323 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1123 \text{ K}$ ,  $\Delta T = -100 \text{ K}$

- System V/Ru/O/Cl/Hg                      File ruvooclhg.dat

Berechnung der Bodenkörper-Gasphase-Gleichgewichte (Einraummodell)

(„One room, Temperature series“)                      Job-File:        ruo2-vo2bk.jjb

$n(\text{V}) = 5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Ru}) = 5 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 20 \text{ mmol}$ ,

$n(\text{Cl}) = 0.4 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Hg}) = 0.2 \text{ mmol}$ ,

$T_1 = 1073 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1273 \text{ K}$ ,  $\Delta T = 20 \text{ K}$

Berechnung des Chemischen Transports

(„Chemical vapour transport“)                      Job-File:        ruo2-vo2tr.jjb

$n(\text{V}) = 2 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Ru}) = 8 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{O}) = 20 \text{ mmol}$ ,

$n(\text{Cl}) = 0.4 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{Hg}) = 0.2 \text{ mmol}$ ,

$T_1 = 1073 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1273 \text{ K}$ ,  $\Delta T = 20 \text{ K}$

## 5. Serviceprogramme

### 5.1. GASGRAPH

Der Programmteil GASGRAPH dient zur weiteren Auswertung und graphischen Darstellung der Rechenergebnisse. In der aktuellen Version können Ergebnisfiles zu Berechnungen einer Temperaturserie mit dem Einraummodell (\*.gas, siehe Abschnitt 3.3.2) und zu Berechnungen des Chemischen Transports (\*.tra, siehe Abschnitt 3.3.3) geladen werden. Rechnungen mit kondensierten Phasen variabler Zusammensetzung (siehe Abschnitt 4) und spezielle Berechnungen (siehe Abschnitt 3.3.4) werden nicht unterstützt.

Das Aussehen der Bedienoberfläche ist abhängig von der Art des aktuell geladenen Files:

Im Modus „Solid-gas-equilibrium“ werden im Textfenster die bei den jeweiligen Temperaturen im Bodenkörper existierenden Phasen ausgegeben. Bei der graphischen Darstellung kann zwischen der Anzeige der Partialdrücke der Gasspezies und der Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten ausgewählt werden. Unter „Solvent component“ wird die Bezugskomponente L festgelegt. In den Eingabemasken im Feld „Axis“ können Limits für die x- bzw. y-Achsen festgelegt werden, „Reset“ stellt den Ausgangszustand wieder her. Im Feld „Gaseous Compounds“ können mittels des Buttons „>“ einzelne Gasspezies zur graphischen Darstellung der Partialdrücke ausgewählt werden. Mit „Clear“ wird die Auswahl wieder aufgehoben. Das aktuelle Graphik-Fenster kann im JPEG- oder BMP-Format abgespeichert werden. Die Zahlenwerte der aktuell gewählten Darstellung (Partialdrücke oder Gasphasenlöslichkeiten) können zur weiteren Verarbeitung in Textverarbeitungs- oder Tabellenkalkulationsprogrammen als Textfile abgespeichert werden („Save as file“).

Im Modus „Chemical vapor transport“ werden im Textfenster die im Bodenkörper des Quellenraums bei T(Source) existierenden festen Phasen sowie die bei den einzelnen Temperaturen T(Sink) abgeschiedenen Phasen und eventuell, falls ausgewählt, deren Transportraten angezeigt. Die Ausgabe der Transportraten ist mit den Einheiten mol/h·cm, mol/h oder mg/h möglich. In Eingabenfenstern können die Länge der Transportstrecke  $\Delta l$  und der Querschnitt q variiert werden. Bei der graphischen Darstellung stehen zur Auswahl: Anzeige der Partialdrücke der Gasspezies, der Gasphasenlöslichkeiten der Komponenten, der Transportwirksamkeiten der Gasspezies sowie der Transportraten der kondensierten Phasen. Die Zahlenwerte der aktuell gewählten Darstellung können wiederum als Textfile abgespeichert werden („Save as file“). Ebenso ist das Abspeichern des Textfensters im Textformat möglich. Neben der Auswahl einzelner Gasspezies zur Darstellung der Partialdrücke und Transportwirksamkeiten ist die Wahl einzelner kondensierter Phasen zur graphischen Darstellung der Transportraten möglich.

## 5.2. DAB

Das Programm DAB („Data base“) ist ein Serviceprogramm zur Eingabe, Bearbeitung und Verwaltung von Sammlungen thermodynamischer Daten. DAB kann von der Bedienoberfläche von TRAGMIN aus gestartet werden oder auch als separates Programm ausgeführt werden.

Aus den gespeicherten thermodynamischen Daten können alle zur Modellierung eines Systems mit TRAGMIN benötigten Werte ausgewählt, als Datenzusammenstellung (\*.rec) gespeichert und zur automatisierten Erstellung eines TRAGMIN-Datenfiles genutzt werden (vergleiche Abschnitt 3.1.2). Die Auswahl einer benötigten Verbindung erfolgt durch Doppelklick mit der Maus oder mittels des Buttons „>“, die entsprechende chemische Formel erscheint dann in der rechten Spalte unter „Ausgewählt“. Zu beachten ist die strikte Unterscheidung zwischen kondensierten und gasförmigen Verbindungen, letztere bekommen den Zusatz „(g)“.

Das Format der Stoffdaten entspricht den Anforderungen der TRAGMIN-Datenfiles (vergleiche Abschnitt 2.2). Bei Eingabe und Darstellung in DAB kann zwischen den Einheiten Joule (J) und Kalorie (cal) gewählt werden, bei der Erstellung der Datenfiles wird automatisch in die benötigten cal-Werte umgerechnet.

Seit der TRAGMIN-Version 5.1 enthält DAB eine Datenbank thermodynamischer Daten mit 4186 Datensätzen aus dem Tabellenwerk von *Binnewies* und *Milke* [15]. Mit den Reitern „Data Base“ und „Data collections“ kann zwischen der Anzeige der Datenbank und der Verwaltung der Datensammlungen gewechselt werden. Die Datensätze der Datenbank sind alphabetisch nach ihren Summenformeln geordnet. Dabei ist zu beachten, dass die Reihung der Elementsymbole in den Summenformeln entweder alphabetisch erfolgt („alphabetical“) oder in chemisch üblicher Reihenfolge („chemical“). Unter „Molecular formula“ ist es möglich, zwischen beiden Anordnungen zu wechseln. Mit dem Eingabefeld „Search“ kann gezielt nach Verbindungen gesucht werden. Angezeigt werden dann nur Verbindungen, die mit der eingegebenen Anordnung von Elementsymbolen und Stöchiometriezahlen beginnen.

Durch Doppelklick mit der Maus oder Klick auf den Button „Select“ kann ein Datensatz ausgewählt und in das Feld „Selection“ überführt werden. Die Speicherung in der Datenauswahl erfolgt stets mit der alphabetischen Anordnung der Summenformel. Die Zusammenführung von eigenen Daten und Daten aus der Datenbank in Datensammlungen ist durch Wechsel zwischen den Reitern „Data Base“ und „Data collections“ möglich. Daten von flüssigen Phasen werden mit (l) gekennzeichnet und können so auch in der TRAGMIN-Version 5.1 bei der Erstellung des Datenfiles verarbeitet werden. Einige Daten in der Datenbank enthalten eine zu TRAGMIN nicht kompatible  $C_p(T)$ -Funktion. Bei der Auswahl für Datensammlungen besteht hier die Möglichkeit, einen Temperatur unabhängigen Wert für eine Temperatur innerhalb des Gültigkeitsbereiches der  $C_p$ -Funktion zu berechnen.

Wichtiger Hinweis: Die in der Datenbank enthaltenen thermodynamischen Daten wurden unbearbeitet aus [15] entnommen und können ungenaue bzw. nicht zueinander kompatible Datensätze enthalten.

## 6. Über TRAGMIN

Die Entwicklung des Programmpaketes TRAGMIN begann um 1975 am Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoffforschung (ZFW) Dresden mit der Erarbeitung des erweiterten Transportmodells durch *G. Krabbes*, *H. Oppermann* und *E. Wolf* [4, 13, 14]. Eine in Fortran geschriebenes Vorläuferprogramm trug den Titel UNITANS [4]. Als Weiterentwicklung entstand am ZFW bzw. am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden das Programm GMIN in der Version 3.1 (ein interaktives Kommandozeilenprogramm für DOS oder UNIX, Autoren *G. Krabbes*, *W. Bieger*, *K.-H. Sommer*) sowie das Tool GASGRAPH zur graphischen Auswertung. In Zusammenarbeit mit den Autoren von GMIN 3.1 wurde 1994/95 von *T. Söhnel* (TU Dresden, Institut für Anorganische Chemie) das Programmpaket TRAGMIN in der Version 4 erstellt, welches erstmals eine interaktive, menügesteuerte Gleichgewichtsberechnung und Ergebnisauswertung ermöglichte (lauffähig unter DOS). Seit 2004 wird das Programmpaket von *U. Steiner* (Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden) gepflegt und weiterentwickelt (TRAGMIN Version 5 für Windows 2008ff).

TRAGMIN 5.1 wurde erstellt mit der freien Entwicklungsumgebung Lazarus (Version 1.2.4) und Free Pascal (Version 2.6.4). Die Übersetzung des GMIN-Quelltextes erfolgte mit dem GNU g95 Fortran Compiler.

Der Kern des Paketes TRAGMIN, die Routinen zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes eines thermodynamischen Systems und zur Modellierung des Chemischen Transports (Programmteil GMIN 3.1), wurden von *G. Krabbes*, *W. Bieger* und *K.-H. Sommer* am IFW Dresden entwickelt und in der Sprache Fortran programmiert.

Wesentliche Teile der vorliegenden Programm-Dokumentation (Thermodynamische Grundlagen, Beschreibung der Modelle für kondensierte Phasen mit Homogenitätsgebiet sowie der Datenfile-Formate) basieren auf der Nutzerdokumentation zu TRAGMIN 4 von *W. Reichelt* und *T. Söhnel*. Die Ikone (gmin.ico) wurde von *T. Söhnel* erstellt. *S. Bosse* programmierte wesentliche Teile des Teilprogramms DAB.

Anregungen, Fragen und Fehlerberichte bitte an:

Dr. Udo Steiner  
Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden  
Bereich Chemieingenieurwesen  
Friedrich-List-Platz 1, 01069 Dresden  
e-mail: steiner@ htw-dresden.de  
Telefon +49 (0)351 462 3324

## Literatur:

- [1] G. Eriksson, Acta Chem. Scand. **1971**, 25, 2651.
- [2] K. H. Sommer, D. Selbmann, G. Krabbes, Wissenschaftliche Berichte des ZFW Dresden, **1984**, Nr.28.
- [3] I. Barin, O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1973**;  
I. Barin, O. Knacke, O. Kunaschewski, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Suppl., Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1977**.
- [4] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, J. Cryst. Growth **1983**, 64, 353.
- [5] I. Prigogine, R. Defay: Chemische Thermodynamik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, **1962**.
- [6] H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. **1973**, 400, 242
- [7] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, E. Wolf, J. Cryst. Growth **1991**, 119, 433.
- [8] H. Oppermann, W. Reichelt, G. Krabbes, E. Wolf, Kristall u. Technik **1977**, 12, 717 und 919
- [9] H. Schmalzried, A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik: Chemie des festen Zustandes, Akademie-Verlag Berlin, **1978**.
- [10] W. Reichelt, Habilitationsschrift, TU Dresden, **1991**.
- [11] U. Steiner, W. Reichelt, Z. anorg. allg. Chem. **2003**, 629, 1632.
- [12] U. Steiner, W. Reichelt, Z. anorg. allg. Chem. **2005**, 631, 1877.
- [13] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. **1975**, 416, 65.
- [14] G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. **1979**, 450, 21.
- [15] M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, 2<sup>nd</sup> revised and extended edition, Wiley-VCH Weinheim, **2002**.