

# **Festkörperchemie I (Wahlpflicht), Sommersemester 2004**

## **(Stichwortliste, kein Skript! Stand 13.4.04)**

Es gibt zwei Wahlpflichtvorlesungen mit jeweils 1 SWS, Festkörperchemie I und II, die semesterweise alternierend angeboten werden (Mi 12-13, HS B). In FC I (Sommersemester) werden vorrangig Methoden der Synthese von Festkörpern (Metallschmelzen, Lichtbogen, Hochdruck, "chimie douce", Transportreaktionen, CVD, Precursor-Chemie), Voraussetzungen für die Synthese von Festkörpern (Phasendiagramme) und Kristallzucht-Verfahren behandelt. Einzelne Materialeigenschaften und Analysemethoden werden hervorgehoben (z.B. Piezoelektrizität, Ferroelektrizität, Magnetowiderstand, Thermische Analyse). In FC II (Wintersemester) wird ein umfassender Überblick über Strukturtypen, chemische Bindung im Festkörper und Materialeigenschaften gegeben. FC II baut nicht auf FC I auf.

### **1. Was ist ein Festkörper? Was ist Festkörperchemie?**

Der feste Zustand eines Stoffes ist dadurch definiert, daß dieser ein definiertes, nahezu temperaturunabhängiges Volumen einnimmt und Formstabilität aufweist. Alle Substanzen, die diese Kriterien erfüllen, nennt man *Feststoffe*. Der Begriff *Festkörper* wird dagegen im Allgemeinen eingrenzend gebraucht: Festkörper sind nicht nur fest, denn dann könnte jede chemische Substanz als Festkörper bezeichnet werden, wenn man nur die Bedingungen (Temperatur, Druck) angemessen wählt. Sie sind so aufgebaut, daß ihre Eigenschaften durch das Kollektiv der Teilchen, nicht aber durch die Charakteristika abgeschlossener molekularer Einheiten bestimmt werden. Bei diesen Eigenschaften von Festkörpern handelt es sich um kooperative Phänomene, die unterhalb einer bestimmten Teilchengröße nicht mehr beobachtbar sind. Häufig sind sie an einen bestimmten Aufbau, z.B. an eine bestimmte Kristallstruktur gebunden. Als Festkörperchemie bezeichnet man die Synthese und (strukturelle) Charakterisierung von Festkörpern sowie die Untersuchung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Bei vielen Festkörpern handelt es sich um wichtige Materialien, die aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften Funktionen übernehmen können und so auch technische Anwendung finden. Deshalb ist die Festkörperchemie ein materialwissenschaftliches Teilgebiet. Zugleich gibt es

Überlappungen mit der Mineralogie, da Gesteine und Mineralien natürliche Festkörper sind. Die Fachrichtung Kristallographie liefert das theoretische Rüstzeug für die strukturelle Charakterisierung geordnet aufgebauter Festkörper.

Festkörper als Materialien:

- Oxidkeramik, z.B. in Autoabgassensoren,  $ZrO_2$  mit  $Y_2O_3$
- Elektrodenmaterialien, z.B.  $\beta$ -Alumina, Batterietechnologie
- Hartstoffe, Beschichtungen, Werkzeuge, Konstruktionsmaterialien, z.B. SiC
- Hochleistungskeramiken (Konstruktionswerkstoff),  $Si_3N_4$  Si-Chips
- Glasfasern, optische Nachrichtenübertragung

Materialeigenschaften von Metalloxiden:

$\alpha$ - $Al_2O_3$ :	Korund, Schmirgel, Rubin, Saphir: Härte Schleif- und Poliermittel, hochfeuerfeste Keramik, Edelsteine
$ZrO_2$ :	Sauerstoffsensor, fester Ionenleiter
$Y_2O_3$ , dotiert:	Leuchtstoff
$TiO_2$ :	Isolator, Weißpigment
$CrO_2$ :	Ferromagnet
$BaTiO_3$ :	Perowskit, Ferroelektrikum
$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ :	Ferroelektrikum (PZT)
$Y_3Fe_5O_{12}$ :	Granate, Lasermaterialien (z.B. YIG)
$\beta$ - $NaAl_{11}O_{17}$ :	schneller Na-Ionenleiter
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ :	Supraleiter
$NbO$ :	Supraleiter

Die folgenden Fragen und Stichworte werden in FC I aufgeworfen und diskutiert:

Wie synthetisiert man Festkörper? (Hochtemperatur-Umsetzung, Lösung, Schmelze, Sol-Gel, Hydrothermal, chemischer Transport, Gasphasenreaktionen)

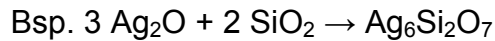
Reaktivität des Festkörpers? Diffusion(-sgeschwindigkeit)?

Grundsätzliche Unterschiede zwischen Molekülchemie und Festkörper?

Wozu Kristalle?

Es gibt einen alten Spruch: „Corpora non agunt nisi fluida.“ = Körper wirken nicht, wenn sie nicht fließen. Von dieser Denkweise muß man sich trennen.

Bsp. festes Silberoxid reagiert mit festem Siliciumdioxid:



Wenn man Festkörper synthetisiert, ist die Form, in der der Stoff anfällt, wichtig.

Möglichkeiten:

- a) reiner, möglichst perfekter Einkristall
- b) Einkristall, der Defekte aufweist, u.U. mit definierten Verunreinigungen
- c) Pulver
- d) polykristallines Werkstück, z.B. Keramik
- e) dünne Schicht

Die Form und Bearbeitung bestimmt häufig die Eigenschaften. Große Kristalle spielen z.B. in der Industrie eine Rolle als:

- BaF<sub>2</sub> Szintillatoren, CO<sub>2</sub>-Laser
- CaF<sub>2</sub> Excimer-Laser
- MgF<sub>2</sub> Mikrolithographie
- LiF → CsI UV, IR-Optik
- AgBr, AgCl
- LaF<sub>3</sub>:Eu (Phosphore = Leuchtmittel)

Was sind Szintillatoren?

Alkalimetallhalogenide, Erdalkalimetallhalogenide, organische Flüssigkeiten und Kunststoffe, die

- bei Auftreffen ionisierender Strahlung Licht aussenden
- kinetische Energie in Licht (UV/VIS) mit hoher Ausbeute (lineare Beziehung) umwandeln (keine Absorption, kurze Abklingzeit, Brechungsindex gleich)
- als Fenstermaterial von Photomultipliern eingesetzt werden
- durch Dotierung eine Veränderung der Bandstruktur erfahren

## 2. Klassische Hochtemperatursynthese („keramische Methoden“)

Keramiken = thermisch und chemisch stabile, nichtmetallische Festkörper, die durch Hochtemperaturprozesse gebrauchsfertig gemacht werden. Viele Eigenschaften werden durch die Mikrostruktur (Gefüge) bestimmt, diese ist vom Herstellungsverfahren abhängig.

### *Tonkeramik Sonderkeramik*

wie Oxidkeramik (BeO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) Elektro- oder Magnetkeramik (BaTiO<sub>3</sub>, M<sup>II</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Nichtoxidkeramik (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, B<sub>4</sub>C, BN)

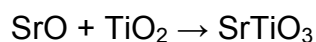
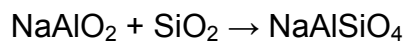
### *Cermets*

Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe

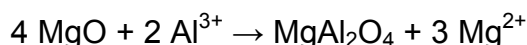
Hochtemperaturmethoden beschränken sich aber nicht auf die Synthese von Keramiken. Insofern ist der Begriff „keramische Methoden“ etwas irreführend. Die am häufigsten genutzte Methode für die Synthese polykristalliner Festkörper ist die direkte Reaktion im festen Zustand einer Mischung fester Ausgangsstoffe. Hierzu ist es nötig, hohe Temperaturen und/oder Drucke (500 – 2000 °C) anzuwenden, damit die Reaktionsgeschwindigkeiten hoch genug sind.

Beeinflusst werden die Reaktionen durch die Thermodynamik (freie Energie) und die Kinetik (Geschwindigkeit).

Reaktionen bei hohen Temperaturen:



Ionen müssen wandern, Bsp. Spinellbildung (T > 1400 °C)



Die Diffusion verläuft so, daß die Ladungsbilanz stimmt (Ladungsneutralität).

Kristallstrukturen von MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wiederholen! Unterschiede/Ähnlichkeiten

des Kochsalz-Strukturtyps, des Spinell-Strukturtyps und des Korund-Strukturtyps diskutieren.

Probleme:

- die Diffusionsstrecken verlängern sich
- die Oberflächen der Körner können passiviert sein
- die Reaktionszeiten sind lang

Reaktion von festen Einzelkomponenten (Elemente oder Verbindungen) bei Temperaturen um 1000 °C (Öfen mit Widerstandsheizung) oder bis 2000 °C (Induktionsöfen, elektrischer Lichtbogen, CO<sub>2</sub>-Laser).

Vorgehensweise:

- Einwiegen
- Pulverisieren, Vermengen,
- Tablettieren
- Erhitzen (Tiegel!)

mikrokristalline Pulver, 1:1, Mörser, Tablette, Tiegel 900 °C

Tiegel: Quarzglas; Pt, Au (Fluoride); Nb, Ta (intermetallische Verbindungen)

Problem: Phasengrenzen (heterogene Reaktion)

Ausgangsstoffe: Elemente, einfache Verbindungen, aber: Oxide häufig „totgebrannt“, Carbonate, Oxalate (Precursoren)

Bsp.  $3 \text{ CuO} + 2 \text{ BaCO}_3 + \frac{1}{2} \text{ Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 2 \text{ CO}_2$  (in Ofen oder Mikrowelle)

Reaktivität im Festkörper gibt es nur, weil es Defekte gibt. Das Fehlerkonzept von J. Maier beschreibt Punktdefekte als Hauptdarsteller im chemischen Zusammenspiel, ähnlich wie Protonen und Hydroxid-Ionen in wässriger Lösung wirken..

Bei Festkörperreaktionen werden viele oder sogar alle Bindungen gelöst und neu geknüpft. Deshalb sind hohe Energien nötig, die üblicherweise über hohe Temperaturen zugeführt werden. Die Reaktivität der Teilchen hängt von ihrer

Beweglichkeit ab. Bei geringen Ladung-zu-Radius-Verhältnissen ist die Gitterenergie niedriger, die Reaktionstemperaturen liegen dann auch niedriger (Bsp. Alkalimetall-Ionen, insbesondere  $\text{Cs}^+$ ). Kleine, hochgeladene Teilchen hingegen reagieren erst bei höheren Temperaturen, ihre Diffusionsrate ist niedrig.



Festkörperreaktionen sind möglich, weil Teilchen im Festkörper diffundieren können. Die Diffusion im Festkörper beruht auf verschiedenen Transportmechanismen:

1. Leerstellenmechanismus
2. Zwischengittermechanismus
3. Zwischengitterstoßmechanismus

In einem Idealkristall würde die Diffusion kollektive Bewegungen ganzer „Teilchenstäbe“ voraussetzen. Eine solche Bewegung ist unwahrscheinlich.

Voraussetzung für die Transportmechanismen ist, daß ein Kristall nie ideal aufgebaut ist, sondern Defekte aufweist. Nicht alle Atome sind auf ihren „Gitterpositionen“. Man unterscheidet Punktdefekte und ausgedehnte Defekte. Erstere haben einen großen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften (z.B. Reaktivität), aber auch auf die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern (Ionenleitung). Zu letzteren sind sogenannte Versetzungen und Korngrenzen zu zählen, die vorallem für die makroskopischen Materialeigenschaften von Bedeutung sind.

Punktdefekte werden auch als nulldimensionale Fehler bezeichnet. Man unterscheidet intrinsische und extrinsische Fehler. Intrinsische Fehler beruhen auf Fehl- oder Leerstellen (engl. vacancies) und besetzten Zwischengitterpositionen (engl. interstitials) im strukturellen Aufbau, die Zusammensetzung der betrachteten Verbindung ändert sich nicht. Als extrinsische Fehler bezeichnet man Fremdatome, seien es Verunreinigungen oder bewußt zugesetzte Dotierungsmittel. Natürliche Beispiele für extrinsische Defekte sind Edelsteine wie Rubin (rot) oder Saphir (blau), bei denen es sich um Aluminiumoxid (Korund,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit geringen Mengen fremder Metallatome auf Al-Positionen handelt.

Für das Auftreten intrinsischer Defekte gibt es zwei Fehlordnungsmodelle und eine eigene Nomenklatur. Man unterscheidet die Schottky- und die Frenkel-Fehlordnung.

Grundlagen des Fehlerkonzeptes:

Idealkristall (Fiktion)

Realkristall (Teilchensorte A)

Leerstelle (an A-Position)  $V_A$

Zwischengitterplatz  $i$

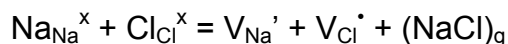
Zwischengitterteilchen (der Teilchensorte B)  $B_i$

Substitutionsteilchen (der Teilchensorte B, auf A-Position)  $B_A$

Ladung  $x = 0$ ,  $\cdot = +$ ,  $' = -$

Schottky-Fehlordnungsmodell:

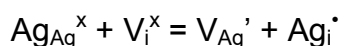
In einem Ionenkristall der Zusammensetzung AB bilden sich in beiden Teilgittern (anionisch, kationisch) zwei Leerstellen  $V_A$  und  $V_B$ , die als Schottky-Paar bezeichnet werden. Die Ladungsneutralität bleibt gewahrt, das heißt, daß für eine  $AB_2$ -Verbindung mit einer  $V_A$  zwei  $V_B$  gebildet werden müssen. Schottky-Fehlordnung dominiert die Defektsituation in Verbindungen wie NaCl, ZnS und CsCl. Die Bildung eines Schottky-Paares kann man für NaCl beispielhaft wie folgt beschreiben:



Im Idealkristall befände sich ein  $\text{Na}^+$ -Teilchen auf einem  $\text{Na}^+$ -Platz und ein  $\text{Cl}^-$ -Teilchen auf einem  $\text{Cl}^-$ -Platz. Damit wäre keine Überschußladung an diesen Positionen vorhanden. Im Realkristall gibt es eine Leerstelle im Na-Teilgitter und eine im Cl-Teilgitter. Demzufolge fehlt im Na-Teilgitter eine positive Ladung, die Leerstelle ist negativ geladen. Im Cl-Teilgitter gilt umgekehrt, daß die Leerstelle positiv geladen ist.

Frenkel-Fehlordnungsmodell:

Ein Teilchen wechselt von seinem Teilgitterplatz auf einen Zwischengitterplatz. Hierbei wird eine Leerstelle und eine Zwischengitterposition gebildet. Meistens bewegt sich das kleinere (häufig Kation) Teilchen oder das niedriger geladene Teilchen. Frenkel-Fehlordnung dominiert die Defektsituation in Verbindungen wie AgCl (Kation) und  $\text{CaF}_2$  (Anion). Der Prozeß lässt sich wie folgt beschreiben:



Die Beweglichkeit von Teilchen, die über die drei intrinsischen Transportprozesse diffundieren, ist über die Eigenleitfähigkeit der Stoffe quantifizierbar. Sie liegt im Bereich von etwa  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Sie steigt entsprechend der Boltzmann-Verteilung entropiebedingt mit der Temperatur.

Die Bildung eines Defektes ist endotherm, es wird jedoch Entropie gewonnen. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ . In Abhängigkeit von der Temperatur gibt es eine bestimmte Defektkonzentration.

Für N Kationen und N Anionen in AB ist die Zahl der Schottky-Defekte (pro  $\text{m}^3$ ):

$$n_s = N e^{(-\Delta H_s / (2kT))}$$

mit  $\Delta H_s$  = Enthalpie, die benötigt wird, um ein Defektpaar zu bilden.

### 3. Reaktionen in Schmelzen

Man unterscheidet Schmelzen

- der Reaktanden
- im Flux (Fremdschmelze), vgl. Züchtung von Einkristallen (Bsp.  $\text{CaB}_6$  in Al, Smp.  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Klassisches Beispiel:



Probleme:

- Mitreaktion des Flußmittels, Bsp.  $\text{CaCl}_2 + 2 \text{ Ca} + 3 \text{ C} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Cl}_2\text{C}_3$  (nicht  $\text{CaC}_2$ , wie angestrebt)
- Synproportionierung, Bsp.  $\text{La} + 2 \text{ LaI}_3 \rightarrow 3 \text{ LaI}_2$  ( $850 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Vergleich: Festkörperreaktion/Reaktion in Schmelze

Bsp. Synthese der Supraleiter  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bzw.  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  aus  $\text{M}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO}$  bei  $800\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , in  $\text{NaOH}$ -Schmelze bei  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4. Transport von Materie über flüchtige Phasen

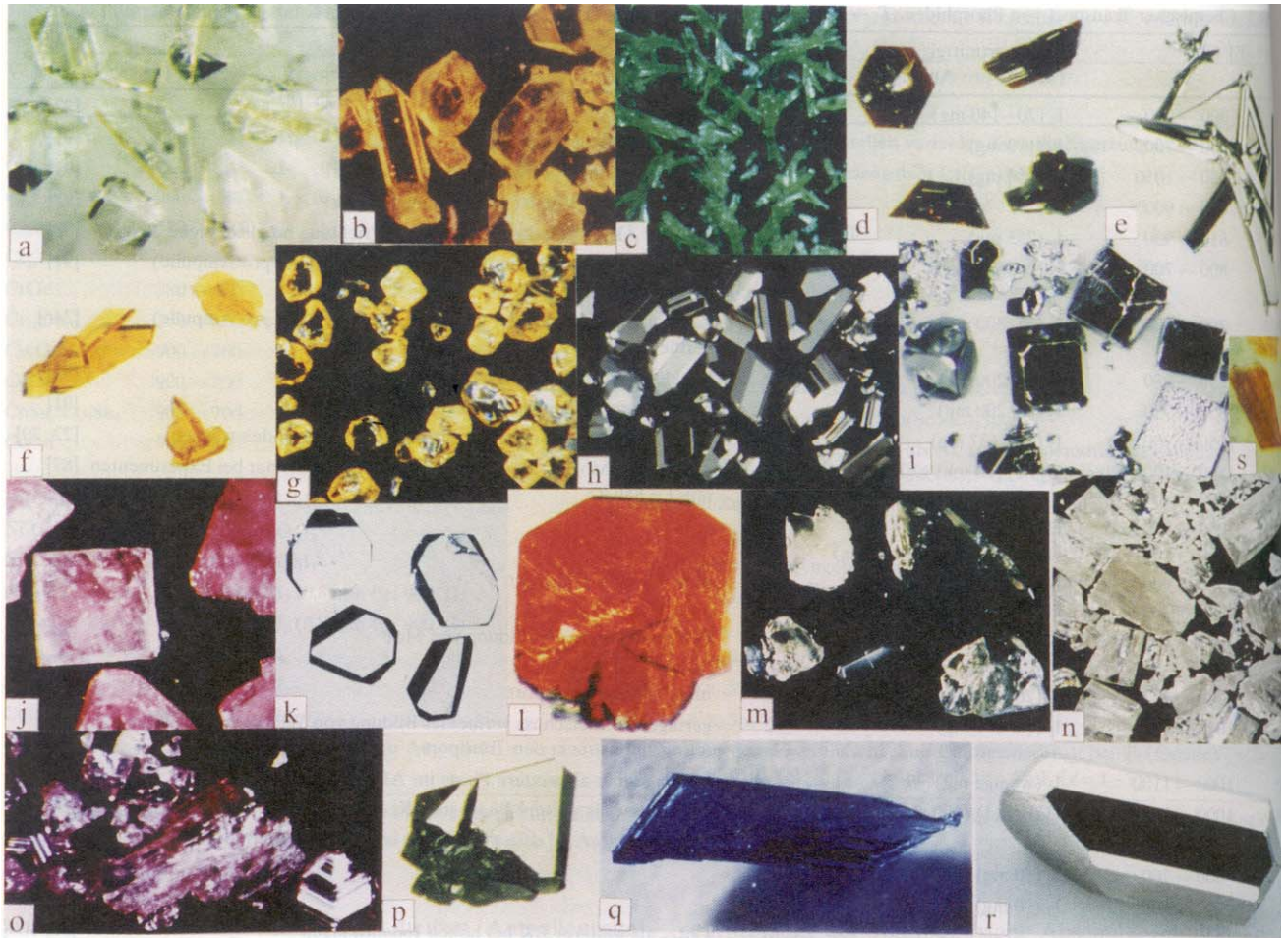


Abbildung 5. Durch chemischen Transport erhaltene Kristalle: a)  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Kristallgröße ca. 2 mm), b)  $\text{NiSO}_4$  (0.5 mm), c)  $\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  (0.3 mm), d)  $\text{RhPO}_4$  (0.5 mm), e)  $\beta\text{-WP}_2$  (5 mm), f)  $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  (0.4 mm), g)  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (0.3 mm), h)  $\text{CoP}_2$  (2 mm), i)  $\text{CoP}_3$  (2 mm), j)  $\text{NdNbO}_4$  (1 mm), k)  $\text{CuS}$  (0.5 mm), l)  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (2 mm), m)  $\text{FeSO}_4$  (1 mm), n)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (0.4 mm), o)  $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$  (1 mm), p)  $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$  (4 mm), q)  $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (10 mm), r)  $\text{CrP}$  (8 mm), s)  $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$  (0.5 mm).

Der chemische Transport wurde erstmals 1846 entdeckt und beschrieben, als R. Bunsen beim Studium des Vulkanismus in Island beobachtete, daß Eisenoxid im Chlorwasserstoff-Strom transportiert werden kann ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCl}$ ).

Bei dem 1890 von Mond und Langer beschriebenen Prozeß zur Reinigung von Nickel über Nickel-tetracarbonyl handelt es sich ebenfalls um einen exothermen Transportprozeß ( $\text{Ni} + 4 \text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4$  50/280 °C).

1925 entwickelten Van Arkel und de Boer das Aufwachsverfahren zur Herstellung hochreiner Metalle (Ti, Hf, V, Cr, Nb, Ta, Th, Zr).

Ti-Draht 1200 °C, Ti-Senke 400-500 °C:  $\text{Ti} + 2 \text{I}_2 = \text{TiI}_4$

Zr/ZrI<sub>4</sub> 280 °C → 1450 °C

„Sublimation von kalt nach heiß?“

Mobilisierung von glühendem Platin:  $\text{Pt} + \text{O}_2 = \text{PtO}_2$  (1500 °C)

Transport über  $\text{PtO}_3$  ( $\text{Pt} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{PtO}_3$ ), das bei hohen Temperaturen transportiert wird und sich in der Kälte wieder abscheidet. Es ist in der Gasphase massenspektroskopisch nachweisbar.

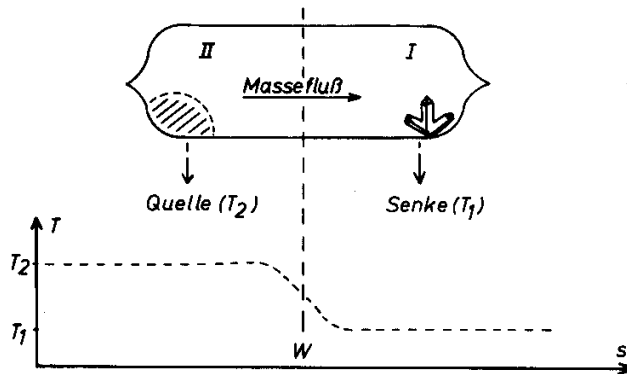
Die wissenschaftliche Untersuchung und Beschreibung des chemischen Transports stammt von H. Schäfer aus der Zeit zwischen 1950 und 1980.

Er stellte fest, daß für die Mobilisierung fester Phasen zumindest einer der Ausgangsstoffe muß über die Gasphase transportierbar sein muß.

Bsp.  $\text{Ti} (\text{f}) + 2 \text{I}_2 (\text{g}) = \text{TiI}_4 (\text{g})$

allgemein:  $n \text{A} (\text{f}) + m \text{X} (\text{g}) = \text{A}_n\text{X}_m (\text{g})$

X = Transportmittel, AX = Gaskomplex



Diese Reaktionsgleichung nennt man chemische Transportreaktion (CTR). Es muß ein reversibles Gleichgewicht zwischen einem Edukt, dem Transportmittel und dem Gaskomplex mit  $\Delta H \neq 0$  existieren. Mindestens eines der Edukte muß über die Gasphase transportierbar sein. Man spricht von chemischen Transport, wenn eine nichtflüchtige oder feste Phase A in einem Temperaturgradienten wandert, wobei

eine reversible Reaktion zwischen A und einem zugesetzten Stoff X zu einem Gasphasenkomplex AX den Transport bedingt.

Im Temperaturgefälle bewegen sich die Teilchen durch Strömung, Diffusion und thermische Konvektion. In einer geschlossenen Anordnung bestimmt die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  die Transportrichtung (Vorzeichen von  $\Delta H$ ).

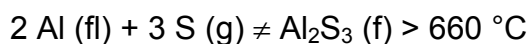
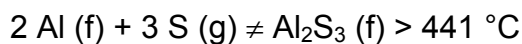
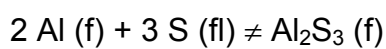
$\Delta H < 0$ , exotherm  $T_{\text{kalt}} \rightarrow T_{\text{heiß}} (T_1 \rightarrow T_2)$  Bsp. Ti

$\Delta H > 0$ , endotherm  $T_{\text{heiß}} \rightarrow T_{\text{kalt}}$  Bsp. Pt

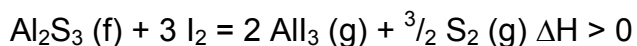
Transportreaktionen werden im Labor typischerweise in Quarzglasampullen (12 x 1,5 cm, Wandstärke 1,5 mm) bis zu einer Temperatur von 1150 °C durchgeführt, wobei der Innendruck 10 atm nicht übersteigen sollte.

Anwendungsbeispiele:

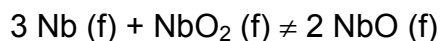
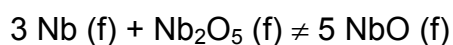
1) Förderung von Reaktionen beim Problem der Deckschichtbildung



aber: bei Zusatz von elementarem Iod:

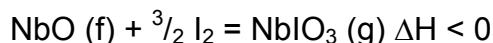


2) Förderung der Reaktion beim Problem hoher Reaktionstemperaturen

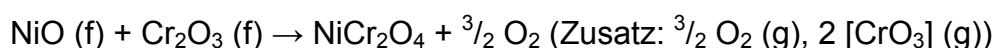


(ca. 1600-1700 °C notwendig)

aber: bei Zusatz von elementarem Iod:



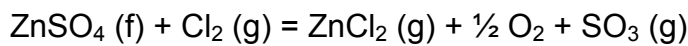
Fest-Fest-Reaktion, für die das Vorhandensein von Sauerstoff wichtig ist: Bildung von Ni-Cr-Spinell (1100 °C)



H<sub>2</sub>O oder O<sub>2</sub> als Transportmittel stammt häufig aus der Quarzwand.

## 3) Kristallzüchtung, Bsp. Wasserfreie Sulfate

$\text{FeSO}_4 = \text{FeO} + \text{SO}_3$  ( $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ) Sublimation ist nicht möglich, in der Schmelze peritektische Zersetzung.



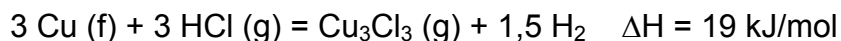
Zinkchlorid wandert von heiß nach kalt und es scheiden sich große Zinksulfat-Kristalle ab (Alarm: laut Gmelin sublimiert Zinksulfat Heptahydrat, tatsächlich handelt es sich nicht um eine Sublimation, sondern um Chemischen Transport, denn der Ausgangsstoff enthält  $10^{-5} \% \text{Cl}$ ).

## 4) Unterdrückung von Verdampfung und Sublimation

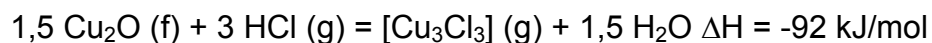
Beispiel: Halogenlampen

Ein Wolfram-Draht wird an der heißesten Stelle dünner, weil W abdampft. Setzt man der Gasphase etwas Halogen zu, werden WX-Komplexe gebildet, die sich gerade an dieser heißen Stelle wieder zersetzen, so daß der Draht verstärkt wird. (Vorsicht: wenn Wasser oder Sauerstoff zugegen ist, bilden sich die bei hohen Temperaturen leicht flüchtigen Wolfram-Sauerstoff-Gaskomplexe  $\text{W}_3\text{O}_8$  und  $\text{W}_3\text{O}_9$ , die mit umgekehrter Richtung transportiert werden.)

## 5) Reinigung von Feststoffen, Bsp. Trennung von Cu und CuO



(wandert zum kühleren Ampullenende)



(wandert zum wärmeren Ampullenende)

## 6) Unerwartet niedrige Reaktionstemperaturen

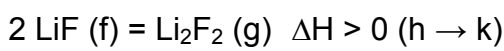


Warum reagiert Quarz bereits bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C mit HF? Wegen der kinetisch gehemmten Bildung von SiF<sub>4</sub> erwartet man die Reaktion bei etwa 1200 °C ( $\Delta H < 0$ ). In Gegenwart von H<sub>2</sub>O oder O<sub>2</sub> bildet sich aber bereits bei niedrigeren Temperaturen ein stabiler Gasphasenkomplex der Zusammensetzung Si<sub>2</sub>OF<sub>6</sub>.

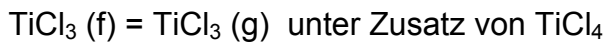
### Unterschiede zwischen dem Chemischen Transport und allgemeinen Transportphänomenen über die Gasphase

#### 1) Unterscheidung von der Sublimation

Beim CT hat die Gasphase eine andere Zusammensetzung als die feste Phase. Dies ist die einzige Unterscheidungsmöglichkeit zwischen einem endotherm verlaufenden Transport und der Sublimation.

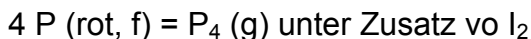


Sublimation mit Unterdrückung des Zerfalls:



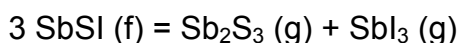
Hier ist TiCl<sub>4</sub> kein Transportmittel. Seine Zugabe wirkt der Zersetzung nach  $4 TiCl_3 = 3 TiCl_4 + Ti$  entgegen (TiCl<sub>3</sub> ist  $\frac{1}{2} Ti_2Cl_6$ ).

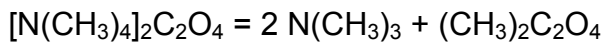
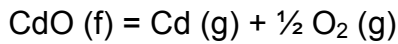
Katalytische Sublimation:



Obwohl sich in der Gasphase PI<sub>3</sub> und P<sub>2</sub>I<sub>4</sub> bilden, handelt es sich nicht um einen chemischen Transport. Dies erkennt man daran, daß von heiß nach kalt transportiert wird, obwohl, die Bildungsenthalpie negativ, die Reaktion also exotherm ist. Der fördernde Einfluß des Iods ist auf eine positive Beeinflussung des Verdampfungskoeffizienten zurückzuführen.

#### 2) Unterscheidung von der thermischen Zerlegung und Rekombination





Was kann man transportieren?

Chloride, Fluoride, Silicide, Phosphate, Sulfate, Niobate, Phosphide, Oxide,  
Intermetallische Phasen

Vorteile dieser Synthesemethode:

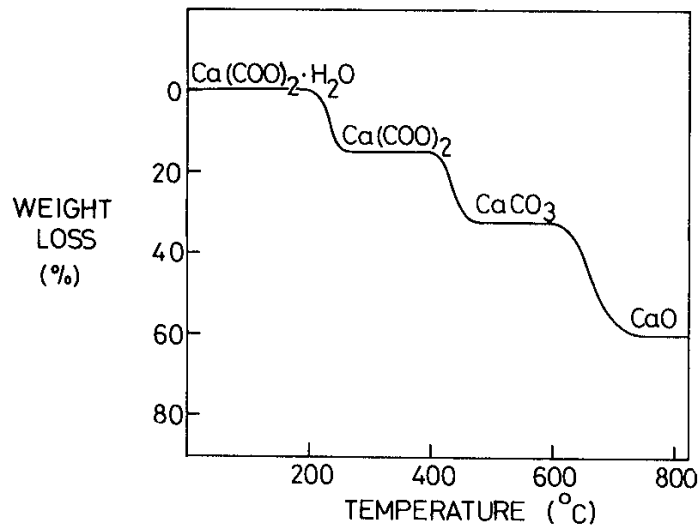
- Beweglichkeit der Bausteine der Reaktanden wird erhöht  
(Mineralisatorwirkung)
- Deckschichtbildung wird vermieden
- relativ niedrige Temperatur (metastabile Phase)
- gut kristalline Präparate erhältlich
- wegen der Reversibilität der heterogenen Reaktion sind die Arbeitsvorschriften gut reproduzierbar
- Anwendung von Gasphasengleichgewichten führt zur Herstellung einphasiger Verbindungen mit Homogenitätsgebieten

Die thermodynamische Analyse ermöglicht das Verständnis und die Vorhersage des Reaktionsgeschehens.

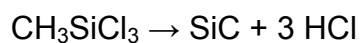
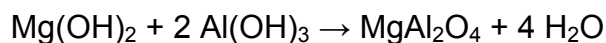
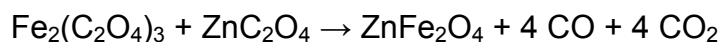
Lit. R. Gruehn, R. Glaum, Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Festkörpern, Angew. Chem. 112 (2000) 706-731.

## 5. Precursor-Methode

Der Charakter der Ausgangsverbindungen beeinflusst den Verlauf von Festkörperreaktionen. „Totgebrannte“ Edukte sind wenig reaktiv und erfordern hohe Reaktionstemperaturen. So gelingt zum Beispiel die Synthese von Calciumsilicat  $\text{CaSiO}_3$  aus  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  nur bei sehr hohen Temperaturen. Vorläuferverbindungen (Precursor) sind Substanzen, die sich im Reaktionsgemenge zu den Ausgangsstoffen oder direkt zu den gewünschten Produkten sowie gasförmigen Nebenprodukten zersetzen.



Beispielsweise ist Calciumoxalat Hydrat ein Precursor für Calciumcarbonat und -oxid. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser (100-200 °C), Kohlenmonoxid (> 400 °C) und Kohlendioxid (> 700 °C). Der Zersetzungsprozeß kann mittels der thermischen Analyse (Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektroskopie) analysiert werden. Die thermogravimetrische Kurve zeigt vier Stufen. Im Falle der analogen Magnesium-Verbindung sieht man nur drei Stufen, da die Abspaltung von CO und CO<sub>2</sub> simultan erfolgt. Andere geeignete Vorläuferverbindungen sind Nitrates, Chromate und Ammoniakate.





## Si/B/N(C)-Keramikfasern aus Silazanen

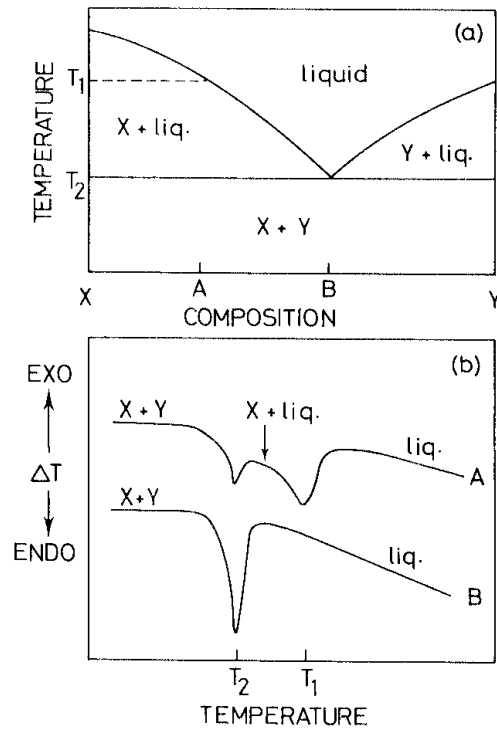
M. Jansen et al.; Science **1999**, 285 699.

Einschub: Thermische Analyse

Methoden, bei der Eigenschaften von Stoffen als Funktion der Temperatur gemessen werden, z.B.:

- Thermogravimetrie
- Differenzthermoanalyse (DTA, DSC)
- (temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie)
- (thermooptische Analyse)

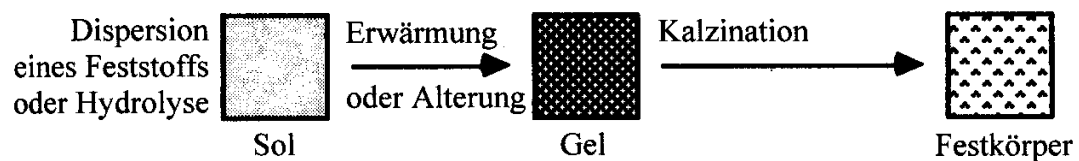
-

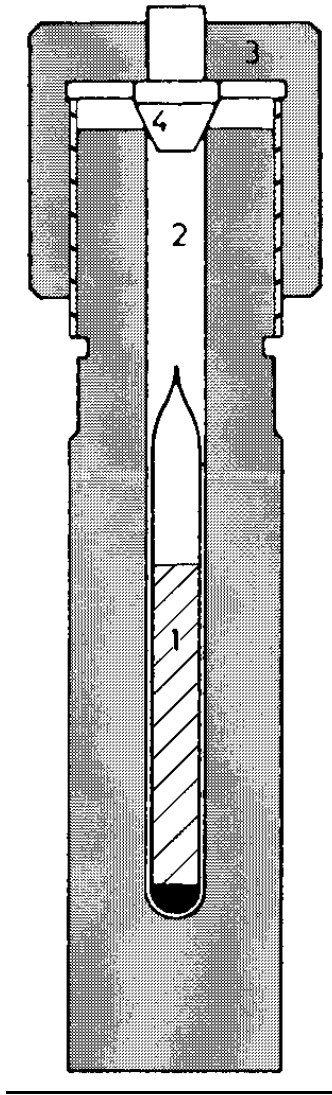


## 6. Sol-Gel-Methode und Hydro(Solvo-)thermalsynthese

Verschiedene Syntheserouten sind bislang vorgestellt worden, insbesondere die Fest-Fest-Reaktionen, diverse Precursor-Routen und die chemischen Transportreaktionen. In dieser Stunde sollen besondere Synthese- und Kristallisationsstrategien, bei denen Wasser und andere Lösungsmittel eine Rolle spielen, vorgestellt werden.

### Sol-Gel-Methode (Lit. Smart, Moore)





- Hydrolyse (Solvolyse) eines Precursors oder Dispersion eines Feststoffes: Sol = kolloidale Lösung (Lösungsmittel oft Wasser)
- kolloidale Lösungen (Partikelgröße 1-100 nm): gute Vermischung der Reaktionspartner
- Erwärmung, Alterung: Gel = halbfester Stoff mit polymerem Netzwerk und darin enthaltener Flüssigkeit (meist Wasser)
- Kalzinierung (Erhitzen): Lösungsmittel geht raus, Carbonate, Alkoxy-Gruppen werden zersetzt zu Oxiden, Kristallisation

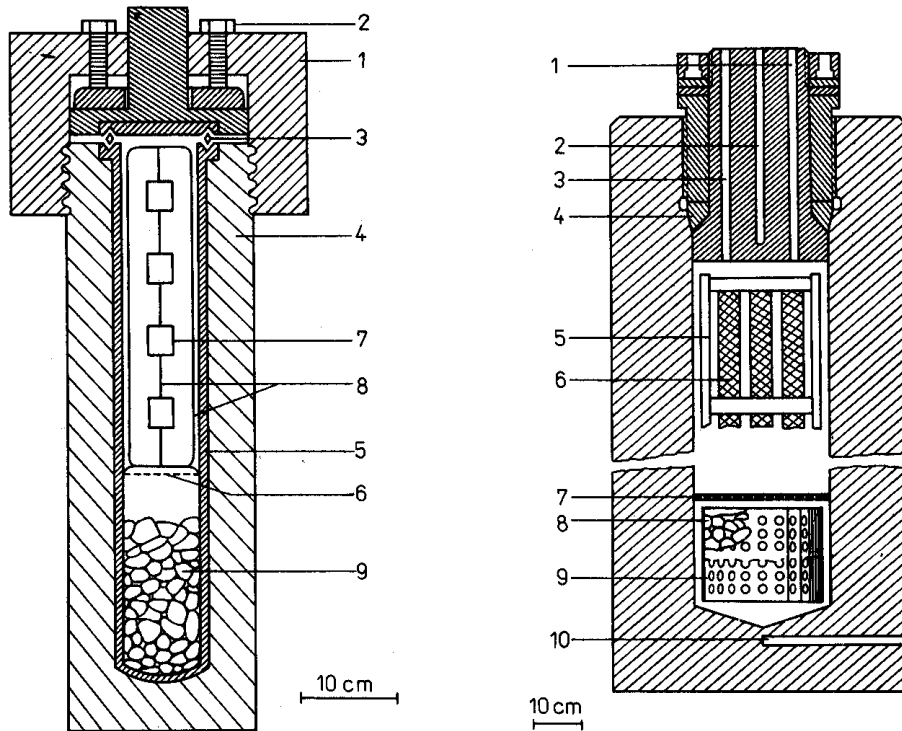


Abb. 4.5.-13

Schema eines Autoklaven für die technische Kristallzüchtung (nach LAUDISE und NIELSEN 61)

1 Verschraubung des Autoklaven mit dem Kopfteil, 2 Bolzen zum Verschließen des Autoklaven, 3 Dichtung (sogenannter Deltaring), 4 Autoklav, 5 Innenmantel, 6 Baffle (durchbohrte Metallscheibe), 7 Keimkristalle, 8 Keimkristallhalter, 9 Nährmaterial

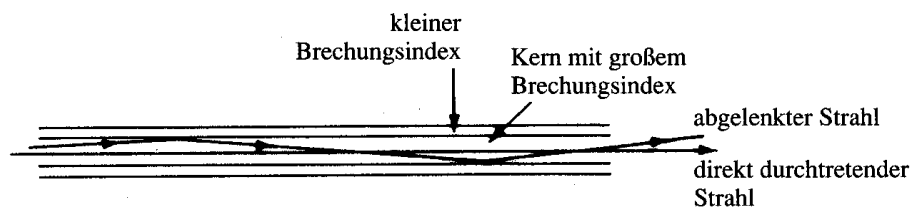
Abb. 4.5.-14

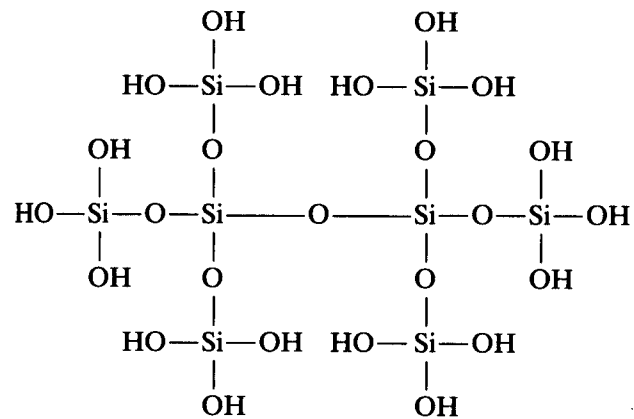
Industriautoklav für die Quarzsynthese (nach LAUDISE und SULLIVAN 59)

1 Rohr zur Überdruckmembran, 2 Bohrung für Thermoelemente, 3 Rohr zum Manometer, 4 BRIDGMAN-Dichtung, 5 Rahmen für Keimkristalle, 6 Keimkristall, 7 Siebplatte (Baffle), 8 Nährmaterial, 9 korbartiger Vorratsbehälter für das Nährmaterial

a) Beispiel: Kieselglas (optische Fasern) mit hoher Reinheit

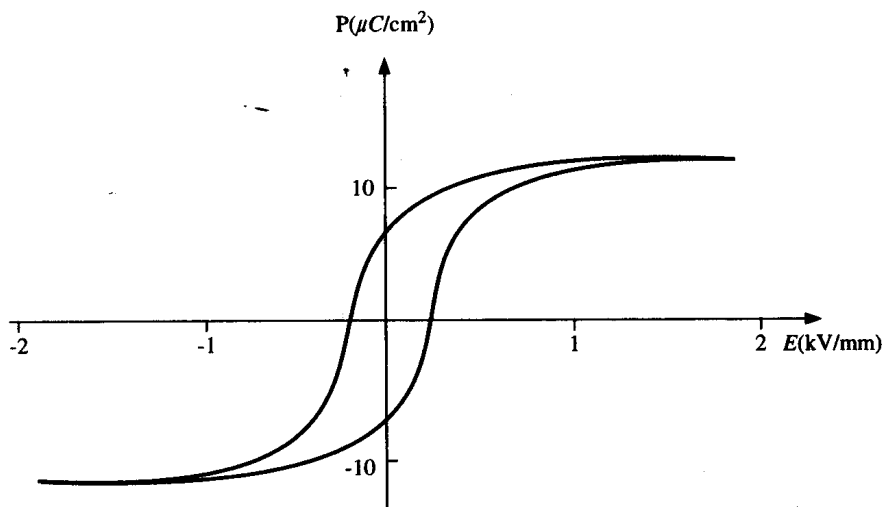
Kieselsäureester  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Methyl-, Ethyl-, Propyl-) werden hydrolysiert, Orthokieselsäure polymerisiert über zunächst kleine (Sol: kann in Form gegossen werden), dann mittelgroße (Gel: kann zu Fasern gezogen werden) Moleküle zu  $\text{SiO}_2$ . Das Kalzinieren erfolgt bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  (Glas).





b) Ferroelektrische Materialien (optische Schalter):  $\text{LiNbO}_3$  und  $\text{BaTiO}_3$

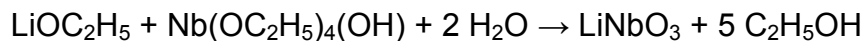
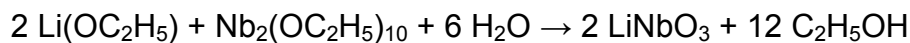
Durch ein elektrisches Feld kann unterhalb einer bestimmten Temperatur (TC, Stabilitätsgrenze der ferroelektrischen Phase) eine Polarisation induziert werden, weil sich die Dipolmomente ausrichten.



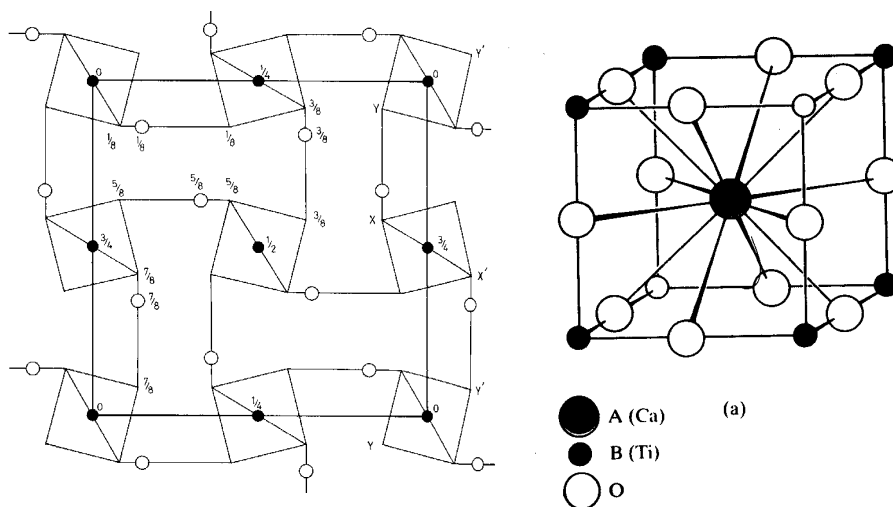
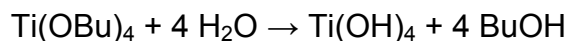
	$T_c(^{\circ}\text{C})$
Barium titanate, $\text{BaTiO}_3$	120
Rochelle salt, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Between $-18$ and $+24$
Potassium niobate, $\text{KNbO}_3$	434
Potassium dihydrogen phosphate, KDP, $\text{KH}_2\text{PO}_4$	$-150$
Lead titanate, $\text{PbTiO}_3$	490
Lithium niobate, $\text{LiNbO}_3$	1210
Bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	675
Gadolinium molybdate, GMO, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	159
Lead zirconate titanate, PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	Depends on $x$

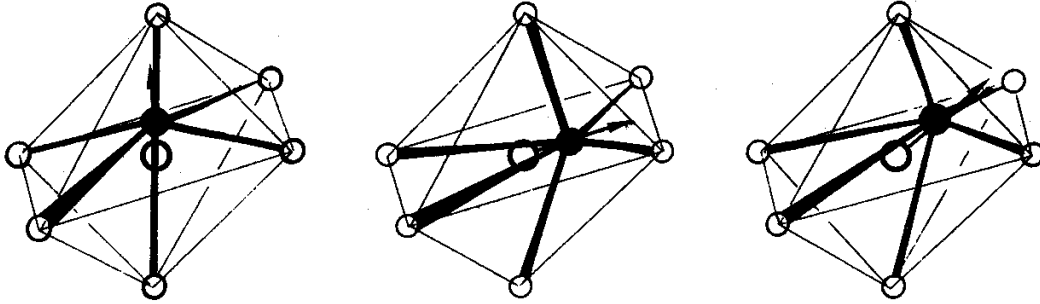
### Warum Sol-Gel?

- durch HT-Synthese erhält man Phasengemische oder nicht exakt stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen. Weiterer Vorteil: niedrige Reaktionstemperatur.



-  $\text{BaTiO}_3$  wird in der modernen Elektronik für Kondensatoren in definierten Korngrößenverteilungen benötigt, die man durch die HT-Synthese ( $\text{BaCO}_3 f + \text{TiO}_2 f = \text{BaTiO}_3 f + \text{CO}_2 g$ ) nicht so gut einstellen kann





### Hydrothermalverfahren (Solvothelmalverfahren)

Prinzip:

Die Reaktionspartner liegen kolloidal gelöst vor (Teilchen zwischen 1 und 1000 nm). Der Name leitet sich vom Hydrolyseprozeß des Kieselsäureesters über ein Sol zum Kieselglas (Quarzglas) ab. Hier dauert der Alterungsprozeß etwa ein Jahr.

Solvothermale Reaktionen sind heterogen verlaufende Reaktionen in flüssigen Medien oberhalb der Siedetemperatur und oberhalb 1 bar.

Solvothermale Bedingungen: Flüssigkeit in einem Temperaturbereich, in dem Lösungsmittel normalerweise gasförmig ist, dazu nötig: Druck

- Erdinneres: Bildung und Kristallisation von Mineralen (z.B. Zeolithen)
- Labor, Technik: druckfestes Gefäß (Autoklav), Substanzen werden in Lösungsmittel erhitzt, Bsp. synthetische Smaragde (500-600 °C, 1 kbar)
- Lösungsmittel: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>
- Zusatz von Mineralisatoren, Erhöhung der Löslichkeit (Säuren, Basen, komplexbildende Stoffe)
- im Inneren der Autoklaven: Teflongefäß oder Glasampulle (letzteres erfordert Gegendruck durch ein einkondensiertes Gas!)
- wichtig: Füllgrad des Autoklaven (Folie)

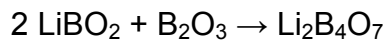
Vorteile:

niedrige Reaktionstemperaturen, normalerweise unlösliche Stoffe (z.B. Metalloxide) sind im überkritischen Wasser löslich (Mindestlöslichkeit 2-5%)

Beispiel: Herstellung von Schwingquarz (Piezoelektrische Eigenschaften: Folie)

Kristallisation von  $\text{SiO}_2$  in alkalischer Lösung und in einem Temperaturgradienten nahe  $380^\circ\text{C}$ , bei höherer Temperatur wird  $\text{SiO}_2$  angelöst, Konvektion, Rekristallisation bei niedriger Temperatur an kleinen Impfkristallen, Problem: überhitzte Lösungen, insbesondere stark alkalische, wirken korrodierend: Teflon- ausgekleidete Stahlautoklaven (bis  $250^\circ\text{C}$ )

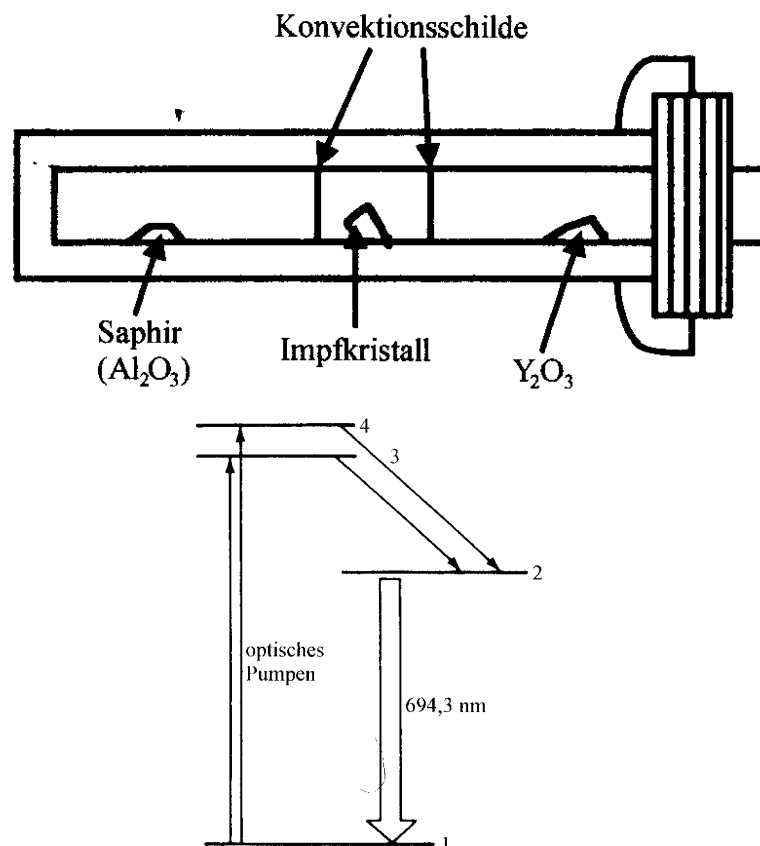
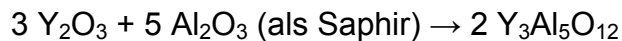
ebenfalls piezoelektrisch und hydrothermal synthetisierbar: LBO (Lithiumtetraborat)

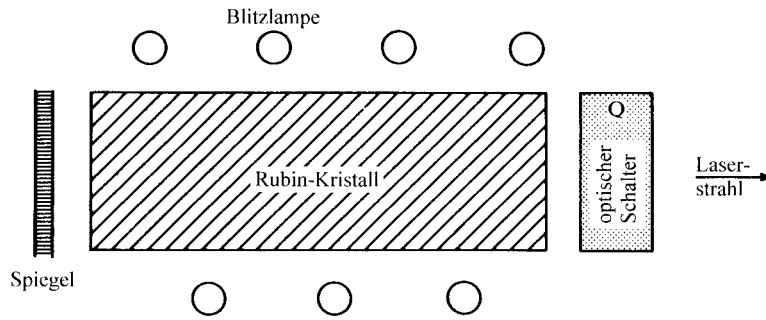


(60 % Füllgrad, Ameisensäure als Mineralisator,  $250^\circ\text{C}$ , 100 bar, 8 Tage)

Beispiel: YAG, Yttrium-Aluminium-Granat

Die Ausgangsverbindungen unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit stark und werden an unterschiedlichen Stellen im Temperaturgradienten vorgelegt





Granat  $M_3^{II}M_2^{III}[SiO_4]_3$

## 7. Reaktionen unter Druck

Hoher Druck kann Phasenumwandlungen (Bsp. Graphit  $\rightarrow$  Diamant, 3000 °C, > 100 kbar;  $\alpha$ -Quarz/K.z.4  $\rightarrow$  Coesit  $\rightarrow$  Stishovit/K.z.6) und Reaktionen initiieren.

Synthesen unter Druck können in Autoklaven oder im Pressen durchgeführt werden. Üblicherweise wird die Anwendung hohen Druckes mit Reaktionstemperaturen oberhalb 100 °C kombiniert.

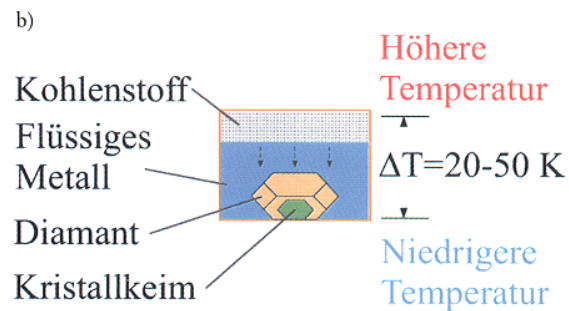
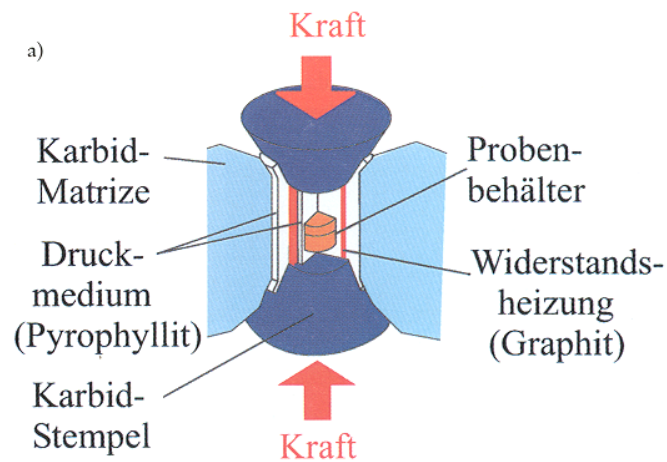
Reaktionen unter Druck kann man bereits in dickwandigen Glas- oder Quarzampullen durchführen (auch Solvothermalsynthesen). Um sie am Zerbersten zu hindern, werden sie in Autoklaven (Druckfeste Behälter aus Stahl) gegeben und ein Gas wird in den Autoklaven einkondensiert, welches einen Gegendruck auf die Ampulle ausübt.

Reaktionen mit Gasen können auch direkt in in Autoklaven durchgeführt werden, z.B. Oxidationen mit Wasserstoff:



Fluorierungen mit elementarem Fluor werden in Autoklaven aus Monel-Metall durchgeführt.

Die Hochdrucksynthese von Diamant erfordert Temperaturen und Drücke von ca. 1630 -1970 K und ca. 6 GPa in Gegenwart von Metallen.



## 8. Modifizierung, Intercalation, Ionenaustausch

Schichtverbindungen können andere Stoffe intercalieren. Lange schon ist bekannt, daß Graphit mit elementarem Alkalimetall reagiert und Intercalat bildet, in denen die Schichten kondensierter Kohlenstoffatom-Sechsringe durch Kalium-Ionen separiert sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde für Titansulfid gemacht:



Auch beim Ionenaustausch wird das Wirtsgitter nicht oder nur unwesentlich verändert. Voraussetzung ist, daß die Ionen mobil sind. Dies gelingt zum Beispiel in Salzschnmelzen:



Auch Raumnetzstrukturen können durch Reaktion mit Alkalimetallen modifiziert werden, so zum Beispiel der gelbe, transparente Isolator Wolframtrioxid, der mit Natrium reduziert wird und die berühmten, farbigen Wolfram-Bronzen bildet, die als Pigmente eingesetzt werden. Mit Lithium entsteht blauschwarzes, metallisches Lithiumwolframat, welches ein zusätzliches Elektron im Leitungsband hat. Es wird für selbstabblende Rückspiegel eingesetzt:

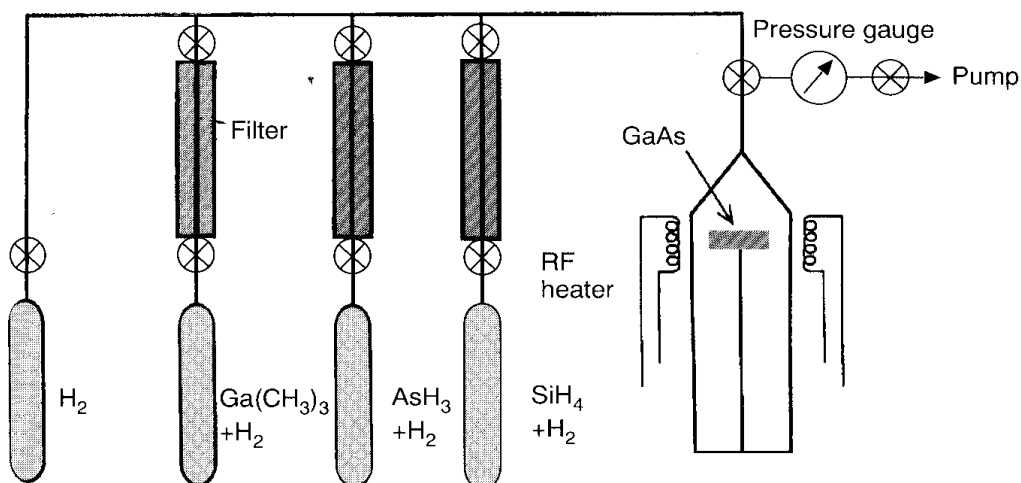


Wolframtrioxid kristallisiert in einem verzerrten  $\text{ReO}_3$ -Strukturtyp mit eckenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaedern. Die Alkalimetallionen befinden sich dann zwischen acht dieser Oktaeder, ähnlich wie die Calcium-Ionen im Perowskit-Strukturtyp.

## 9. Dünne Schichten

- Schutzschichten
- Miniaturisierung von Komponenten in elektronischen Bauteilen
- besondere Eigenschaften wegen großer Oberfläche
- physikalische Methoden: Kathoden-Sputtern (Glockengefäß mit  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  torr Ar oder Xe, Potentialgefälle von einigen kV, resultierende Glimmentladung, positive Ionen werden zur Kathode Target hin beschleunigt, dort Materialabtrag, Kondensation auf Substrat); Vakuumverdampfung ( $10^{-6}$  torr/Hochvakuum, Verdampfungsquelle wird geheizt oder mit Elektronen beschossen, Film auf Substrat, Substrat = elektrisch isolierender Stab aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Glas, MX, Si)
- chemische Methoden: CVD; Kathodische Abscheidung (Elektrobedeckung); Stromlose Abscheidung (Ni-Filme), Anodische Oxidation (Oxidfilme auf Al, Ta, Nb, Zr); Thermische Oxidation ( $\text{Al}/\text{O}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30-40 Å)

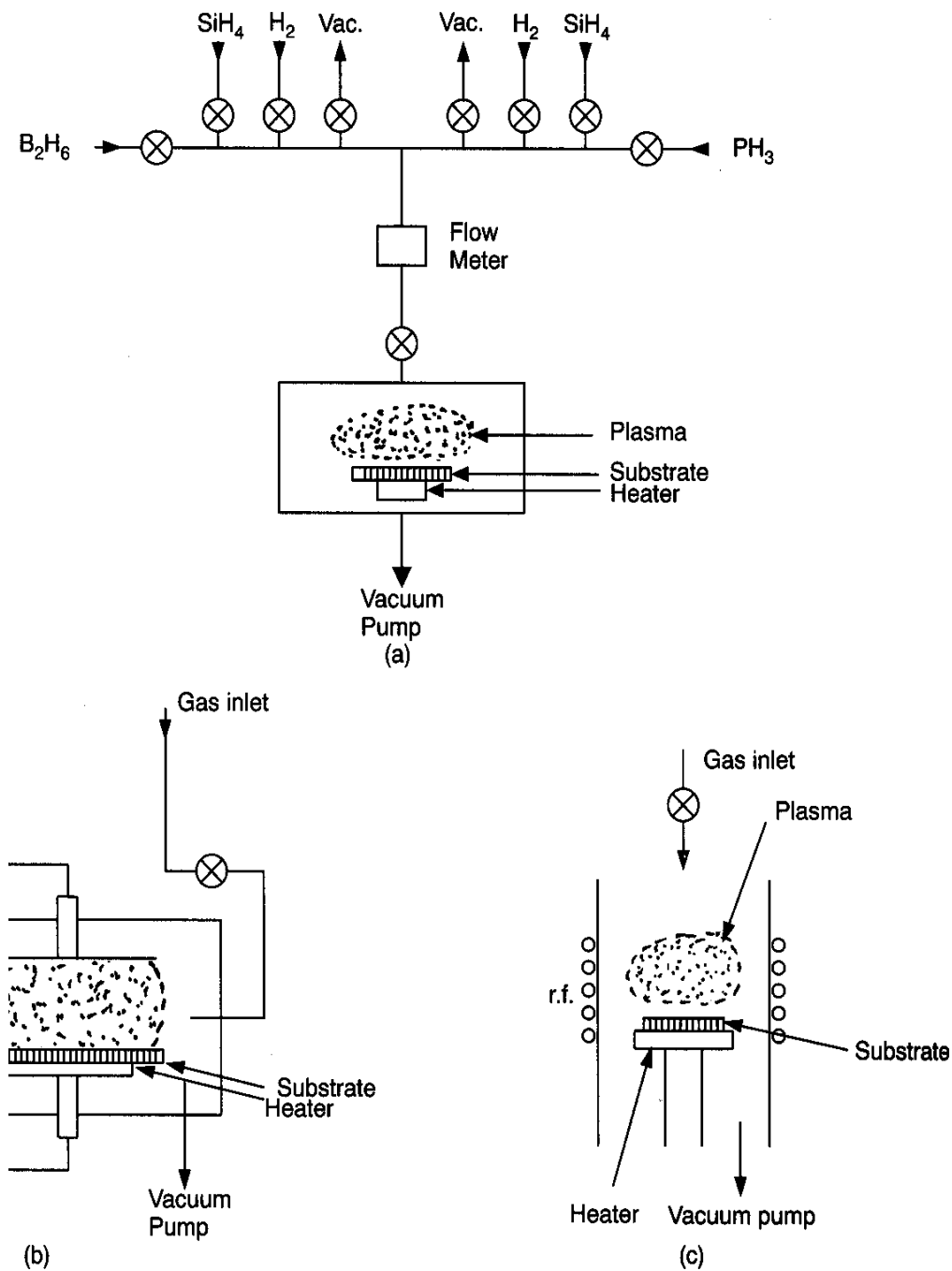
CVD = Chemical Vapor Deposition:



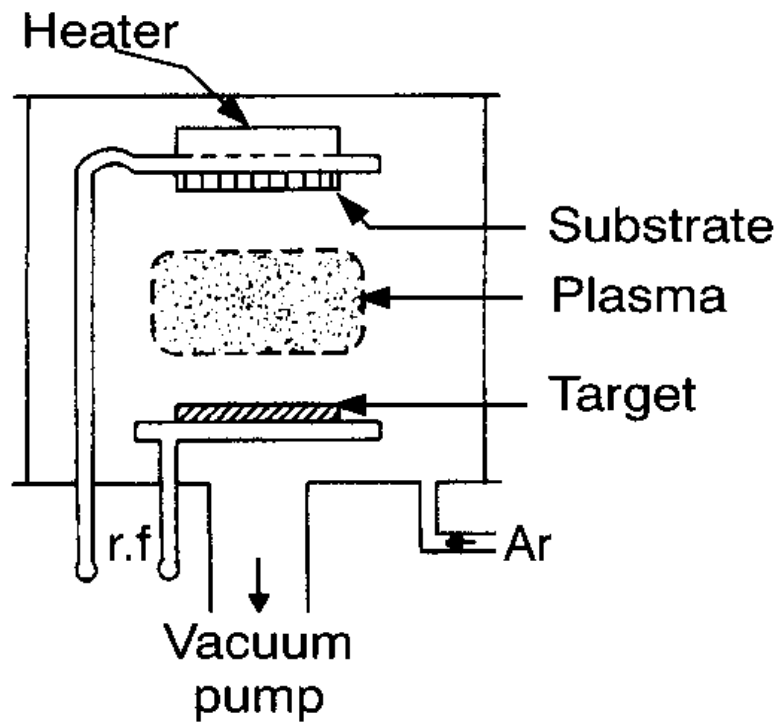
Einkristalline Filme können bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen epitaxial auf Substraten wachsen. Hierzu werden geeignete Vorläuferverbindungen verdampft bzw. zersetzt (Pyrolyse, Photolyse). Große Bedeutung hat dieses Verfahren zur Herstellung von Schichten reinen Siliciums,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und von III/V-

Halbleitern. Hierzu wird z.B.  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{H}_2$  reduziert oder  $\text{SiH}_4$  pyrolysiert und auf Si-Wafern abgeschieden. Ausgangsstoffe für die III/V-Halbleiter sind  $\text{AsCl}_3$  und Ga in  $\text{H}_2$ - oder  $\text{HCl}$ -Atmosphäre.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wird aus  $\text{NH}_3$  und  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{SiCl}_4$  erhalten.  $\text{GeH}_4$  wird zu Ge zersetzt. Dieser Gasphasentransport beruht nicht auf einer klassischen chemischen Transportreaktion.

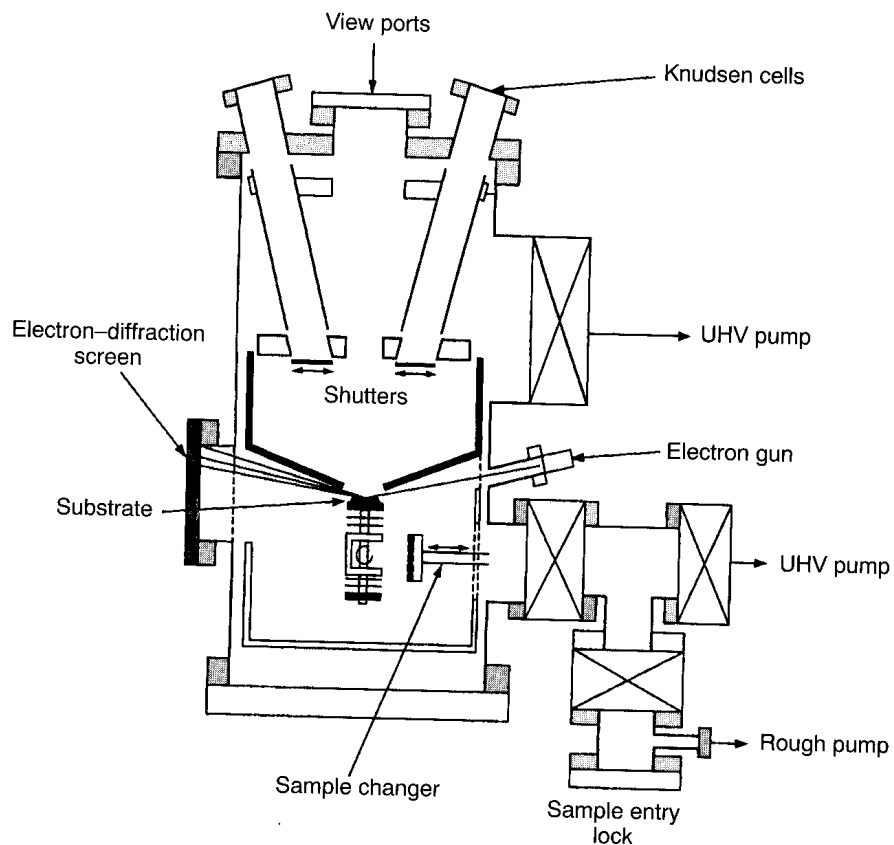
PECVD (plasma enhanced)



## Sputtern



## Molekularstrahlepitaxie



### Einschub: Eigenschaft GMR (giant magnetoresistance)

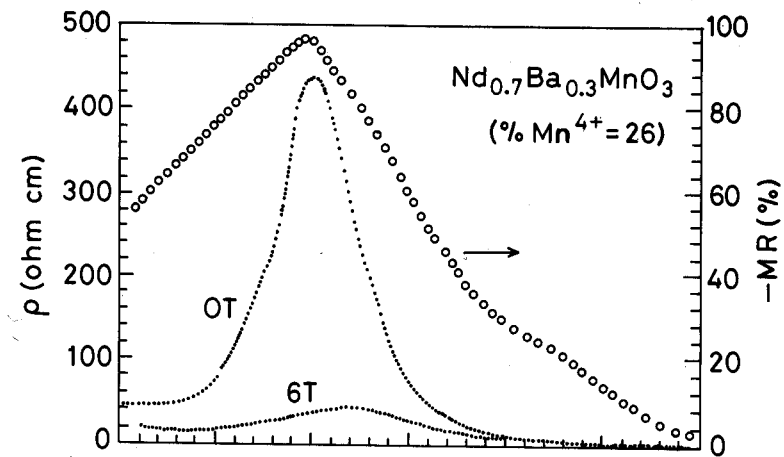
Ende der 80er Jahre beobachteten P. Grünberg (Jülich) und A. Fert (Paris), daß es bei Einwirkung eines Magnetfelds große Widerstandsänderungen (6-50 %) in Materialien mit einer Abfolge sehr dünner Schichten (nm) verschiedener Metalle, sogenannte Multilagenschichtsysteme, gibt. Dieser Effekt wurde z.B. für Fe/Cr, Fe/Cu, Fe/Re, Co/Cu beobachtet. Nachteil dieser rein metallischen Systeme ist das notwendigerweise hohe Magnetfeld (Sättigungsmagnetisierung zu hoch).

Heute kennt man bereits Systeme mit  $\Delta R/R \leq 200 \%$ .

Dieser Effekt wird für die Sensor- und Speichertechnologie ausgenutzt, insbesondere für Festplatten (IBM 2002: 16,8 GByte). IBM hat bereits 30000 verschiedene Multilagen-Kombinationen erprobt. Die Änderung der Orientierung in einer magnetischen Schicht führt durch den Spacer hindurch zu einer Ausrichtung der anderen Schicht (Kopplung). Bei einer bestimmten Dicke der Zwischenschicht springt das System von der ferromagnetischen Ausrichtung der Spins in einen Zustand mit antiparallelen Spins, wobei der Widerstand stark ansteigt, weil die Leitungselektronen spin-abhängig gestreut werden. Legt man wieder von außen ein Magnetfeld an, um die ferromagnetische Ausrichtung zu erzwingen, nimmt der Widerstand stark ab. Die Bandstruktur wird verändert.

In den Festplatten wird inzwischen ein „spin valve“-System verwendet: wenn die Festplatte am Sensor vorbei kommt, geht ein schwaches Magnetfeld von ihr aus, die magnetische Orientierung der einen Schicht ändert sich, während die Orientierung der zweiten Schicht durch einen starken Antiferromagneten festgehalten wird. Der Widerstand ändert sich.

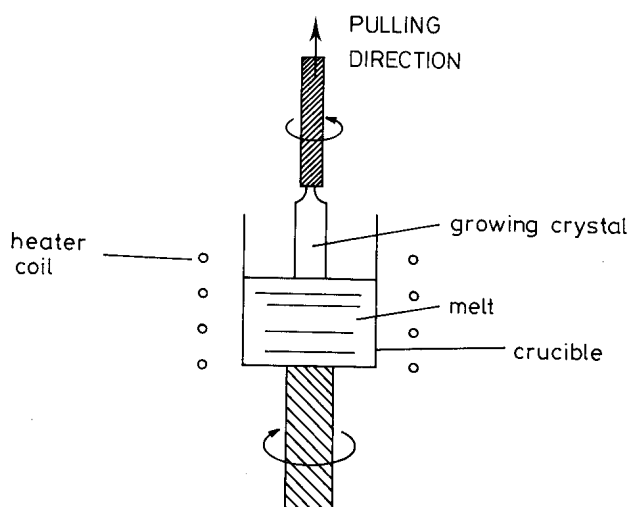
Ein starker GMR-Effekt (100 %) wird für bestimmte Manganate beobachtet, die sich von  $\text{LaMnO}_3$  ableiten und einige  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen enthalten.  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A = Ca, Sr) wird für große x wegen einer  $\text{Mn}^{3+}$ -O- $\text{Mn}^{4+}$ -Wechselwirkung (Zener-Doppelaustausch) ferromagnetisch und zeigt einen Isolator-Metall-Übergang.



## 10. Kristallzucht

Für eine Reihe von Anwendungen, aber auch für grundlagenorientierte Arbeiten ist es wichtig, große Kristalle zur Verfügung zu haben. Zur Züchtung großer Kristalle gibt es verschiedene, zum Teil schon sehr alte Verfahren. Die wichtigsten sind:

- Verneuil-Methode
- Bridgeman-Stockbarger-Methode
- Kyropoulos-Methode
- Czochralski-Methode

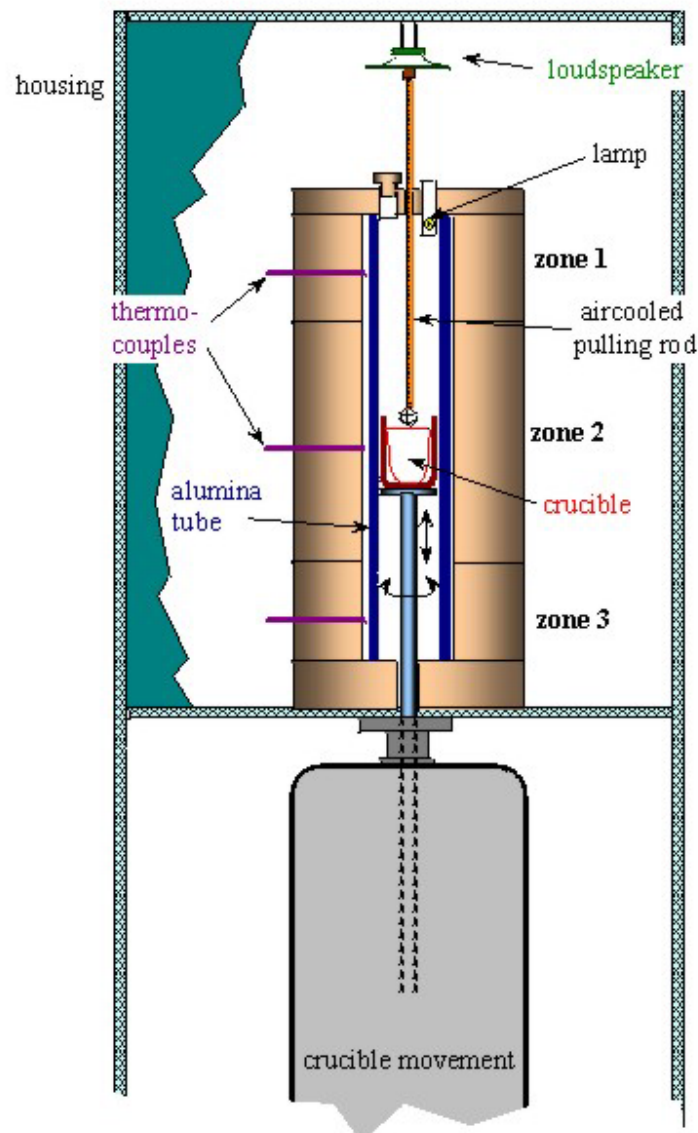


Bei der Czochralski-Methode wird das Material durch Induktions- oder Widerstandsheizung in einem inerten Tiegel aufgeschmolzen. Die Temperatur der Schmelze liegt knapp über dem Schmelzpunkt. Ein Impfkristall wird in die Schmelze eingetaucht und vorsichtig angehoben. Man zieht ihn aus der Schmelze heraus und beobachtet Kristallwachstum an der Grenzfläche. Der Durchmesser wird durch die Zuggeschwindigkeit kontrolliert. Der Vorteil der Methode liegt darin, daß keine weiteren Kristallkeime durch Kontakt mit der Tiegelfwand gebildet werden. Mittels dieser Methode sind Kristalle von Silicium, Germanium, III/V-Halbleitern, Keramiken/Oxide, Seltenerd-Perowskiten ( $\text{LnAlO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ), Granaten und Scheeliten gezogen worden.

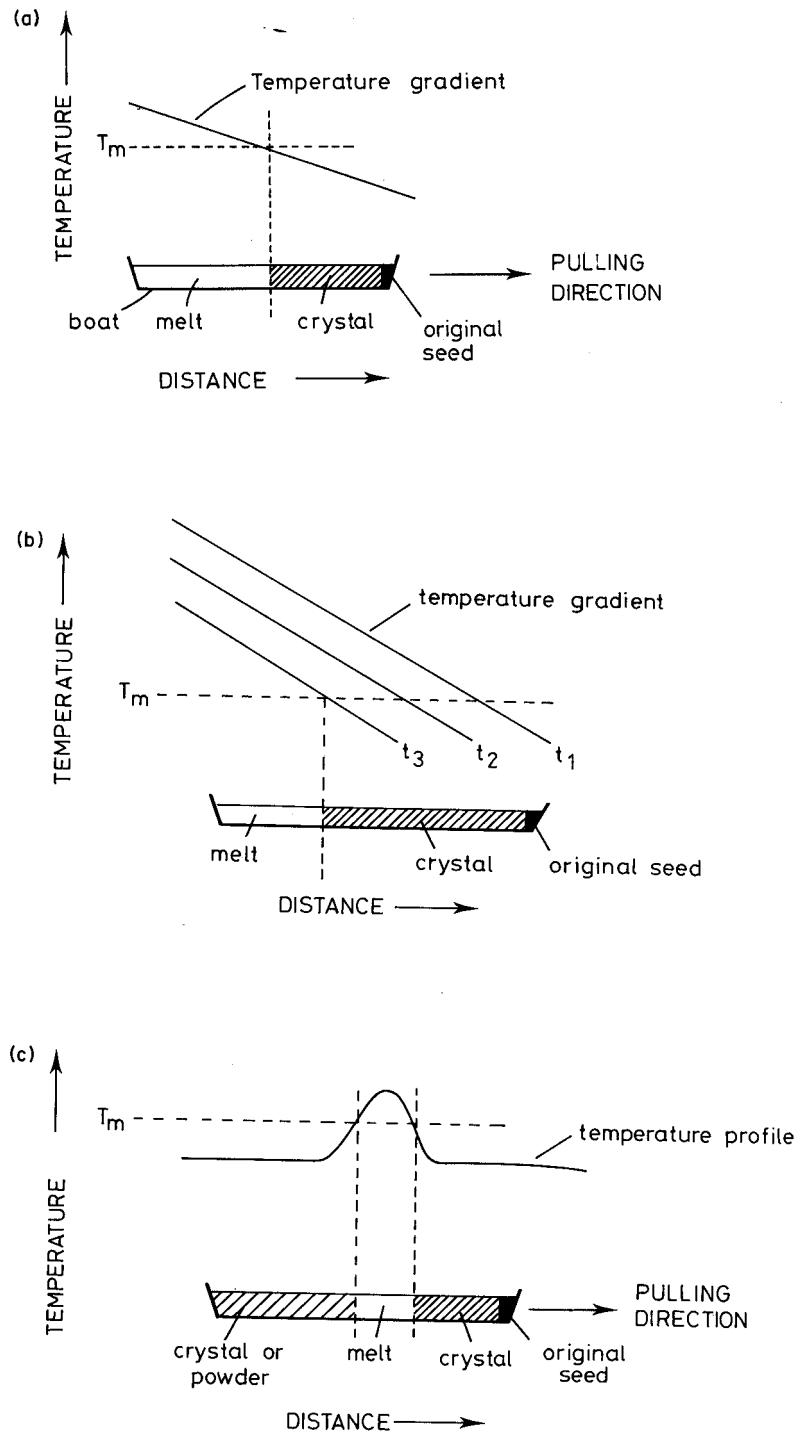
### 3-zone furnace for crystal growth by the top seeding method

The device was specially designed for top-seeded growth with a very even temperature gradient in both the axial and the radial direction. The principal component is a tube furnace with *Kanthal* windings, divided into 3 independently powered and controlled zones, which allow the establishment of the desired temperature profile within the furnace chamber. A **thermal homogeneity of  $\Delta T \approx 2^\circ\text{C}$**  over an axial furnace length of 200 mm is attainable.

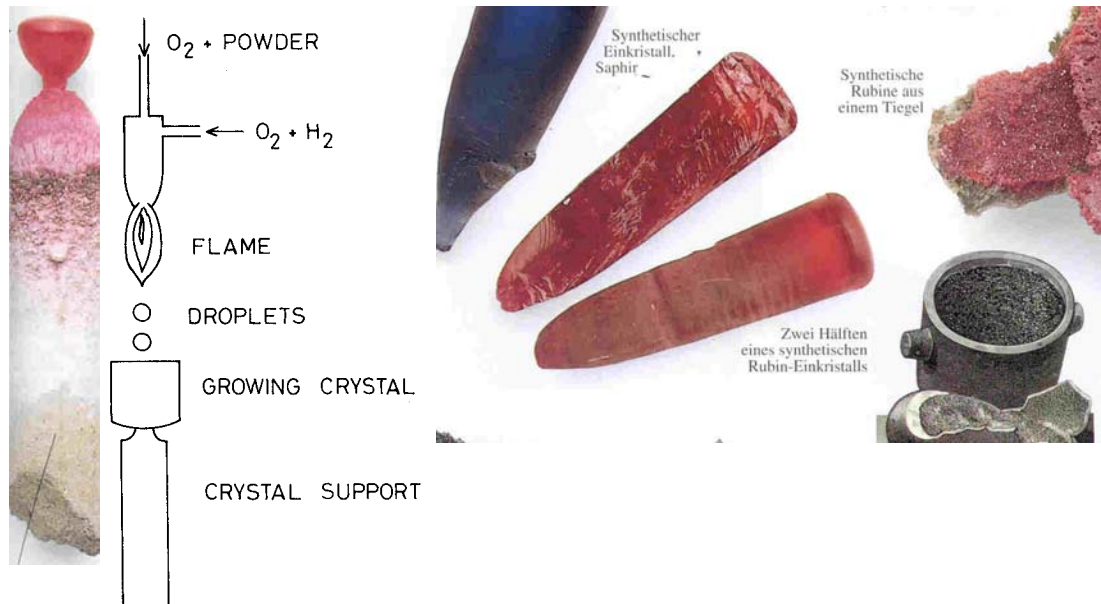
A platinum crucible with a volume of 100 ml, fitted into an alumina crucible to reduce deformation by the melt, is placed on a crucible holder, which can be rotated and moved vertically along the furnace axis, thus allowing an adjustment of the crucible within the temperature gradient of the furnace.



Bei der Kyropoulos-Methode wächst bei ähnlichem Aufbau der Kristall in die Schmelze hinein.



Die Bridgman-Stockbarger-Methode nutzt einen Temperaturgradienten über die Schmelze aus, so daß im kälteren Bereich der Schmelze Kristallkeime gebildet werden. Die Tiegel sind konisch geformt, wodurch die Zahl individueller Keime gering gehalten wird. Eine Variante ist das Zonenschmelzen, bei dem ein Bereich des Materials aufgeschmolzen und durch den Kristall bewegt wird.



**Tab. 1.1.-9 Farbvarietäten von synthetischen Korunden und Spinellen**  
(nach VOLLSTÄDT und BAUMGÄRTEL 75)

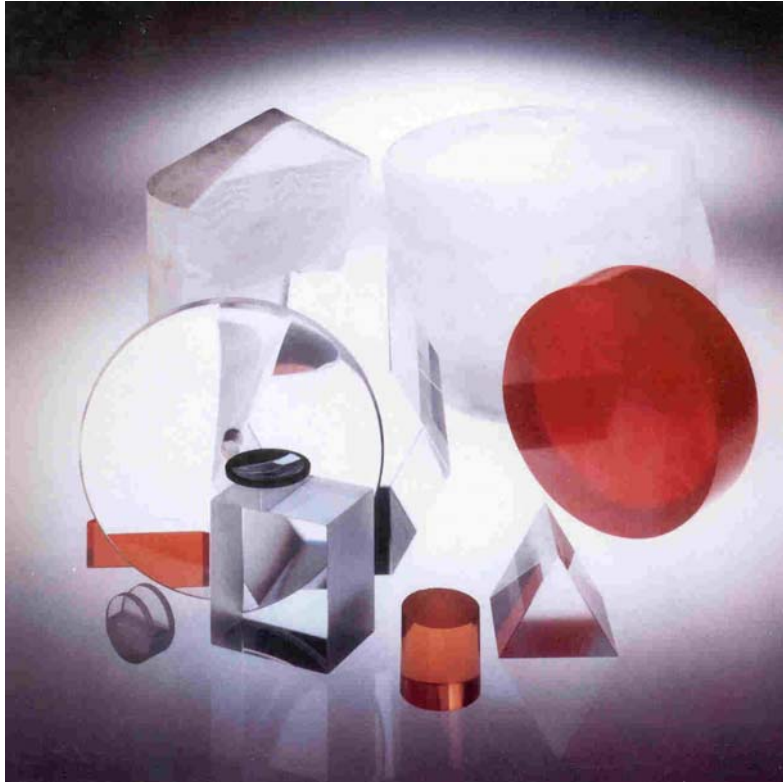
Bezeichnung	färbende Beimengung
<b>Korund <math>Al_2O_3</math></b>	
weißer oder Leuko-Saphir (farblos)	
Saphir (blau in allen Farbtiefen)	$TiO_2 + Fe_2O_3$
Rubin (rosa und rot in allen Farbtiefen)	$Cr_2O_3$
violetter Saphir	$Cr_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$
Padparadscha (orangerot)	$Cr_2O_3 + NiO$
gelber Saphir	$NiO$
aquamarinfarbener Saphir	$NiO + Fe_2O_3 + TiO_2$
grüner Saphir (turmalinfarben)	$Co_2O_3 + V_2O_5$
alexandritfarbener Korund	$V_2O_5$
<b>Spinell, <math>MgAl_2O_4</math> (bzw. <math>MgO \cdot Al_2O_3 \dots MgO \cdot 3.5 Al_2O_3</math>)</b>	
farblos	
rosa	$Fe_2O_3$
gelb	$MnO$
hellgrün	$MnO + Co_2O_3$
dunkelgrün	$Cr_2O_3$
blau (in allen Farbtiefen)	$Co_2O_3$

Die Verneuil-Methode wird auch Flammenfusion genannt. Hier wird das Ausgangsmaterial pulverförmig in eine  $H_2/O_2$ -Flamme gegeben, und die Schmelze tropft auf einen Impfkristall. Die Kristallisation erfolgt am oberen Ende des Impfkristalls, der langsam nach unten aus der heißen Zone gezogen wird. Auf diese Art sind große Rubin- und Saphir-Kristalle gezogen worden.

- Flammenfusion: 1904 entwickelt
- hochschmelzende Oxide
- künstliche Edelsteine

- feines Pulver fällt durch Knallgas- oder Plasmabrenner und schmilzt in der Flamme
- auf der Oberfläche des wachsenden Kristalls erstarrt die Schmelze
- Extrembeispiel: CaO Smp. ca. 2600 °C

#### Anwendungsbeispiel: Szintillatorkristalle



Der Szintillationsvorgang in einem anorganischen Szintillator wird bestimmt durch die von der Kristallgitterstruktur des Materials abhängigen Energiezustände. Elektronen können nur diskrete Energiebänder besetzen. Im Valenzband befinden sich die gebundenen Elektronen, während sich im Leitungsband die frei beweglichen Elektronen aufhalten. Valenzband und Leitungsband sind durch eine Energielücke  $E_g$  voneinander getrennt. In einem reinen Isolatorkristall können sich dort keine Elektronen aufhalten. Durch Energieaufnahme kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Dadurch entsteht im Valenzband ein Loch. Bei der Relaxation eines Elektrons in das Loch des Valenzbandes wird ein Photon mit der Frequenz  $E_g = h \nu$  emittiert. Bei reinen Kristallen ist dieser Prozess ineffektiv und die Frequenz des emittierten Photons liegt aufgrund der Größe der Energielücke außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs.

Um die Wahrscheinlichkeit der Emission eines sichtbaren Photons zu erhöhen, werden Alkalihalogenidkristalle gezielt dotiert. Die als Aktivatoren bezeichneten Dotierungen erzeugen Fehlstellen im Gitter, an denen die Bandstruktur geringfügig von der Bandstruktur des nominell undotierten Kristalls abweicht. Durch diese Fehlstellen erhöht sich damit die Emissionswahrscheinlichkeit und verringert sich die Bandlücke. Die Ausbeute an sichtbaren Photonen nimmt zu.

I/VII-, II/VI-, III/V-, IV/IV-Verbindungen:

ionisch → kovalent, Abnahme des Bandabstandes

Einbau von Fremdatomen in anorganische Wirtsgitter: Bsp. NaCl(Tl), CsI(Tl)

Anregung durch energiereiche Strahlung bewirkt hohe Dichte an freien Elektronen und Löchern, Tl-Ionen werden zur Emission angeregt

Organische Leuchtstoffe:

Broser, H. Kallmann messen 1947 durch Kernstrahlung hervorgerufene Lichtblitze in Naphtalin; heute: Anthracen, Toluol, Xylol

Zu den am häufigsten eingesetzten Szintillatoren gehören die anorganischen Alkali- und Erdalkalihalogenide sowie organische Flüssigkeiten und Kunststoffe. Die anorganischen Szintillatoren haben eine höhere Lichtausbeute und Linearität, jedoch langsamere Ansprechzeiten. Die organischen Kristalle weisen bei höherer Zeitauflösung eine geringere Lichtausbeute auf.

EXKURS: Wichtige NLO-Materialien/Strukturchemie der Borate (Lit.

Greenwood/Earnshaw, Holleman/Wiberg)



## 11. Interpretation von Phasendiagrammen

Phasendiagramme geben in graphischer Form die Temperatur- (T) und Druckbereiche (p) sowie die Zusammensetzungsbereiche (x) wieder, in denen Phasen oder Mischungen von Phasen thermodynamisch stabil sind.

Sie enthalten Information über die Zusammensetzung von Verbindungen oder Festen Lösungen, Phasenumwandlungen und Schmelztemperaturen.

Die Phasenregel von W. J. Gibbs ist die Grundlage von Phasendiagrammen:

$$P + F = C + 2$$

P = Zahl der Phasen im Gleichgewicht

F = Zahl der Freiheitsgrade (unabhängige Parameter: T, p, x)

C = Zahl der Komponenten

Phasen sind physikalisch abgegrenzte, mechanisch trennbare, homogene Bereiche. SiO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> sind zwei verschiedene, unterschiedlich zusammengesetzte kristalline Phasen. MgSiO<sub>3</sub> und Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> sind ebenfalls zwei unterschiedliche, wenn auch aus den gleichen Komponenten bestehende Phasen. Auch die beiden Polymorphe von Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, die β- und die γ-Form, sind zwei verschiedene kristalline Phasen mit unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften.

Eine feste Lösung, z.B. die Mischung von α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ist hingegen eine homogene Phase mit variabler Zusammensetzung.

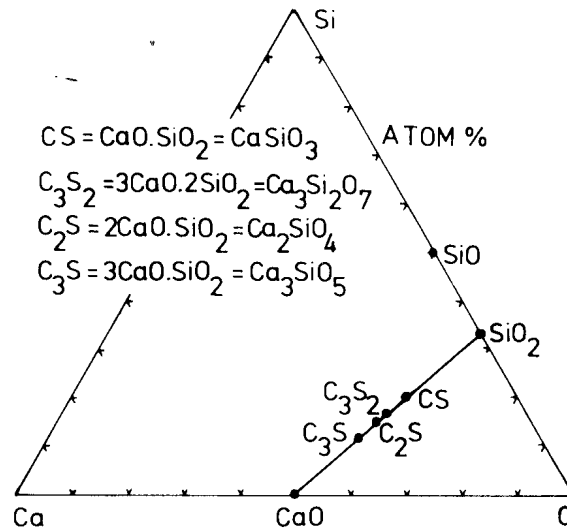
Im flüssigen Zustandsbereich ist die Zahl separierbarer Phasen geringer, da die meisten Systeme mischbar sind. Bei hohen Temperaturen sind z.B. SiO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O vollständig mischbar, während es im kristallinen Zustand in diesem System zahlreiche definierte Phasen gibt.

Im gasförmigen Zustand gibt es immer nur eine Phase (Dichteunterschiede werden ignoriert).

Die Zahl der Komponenten eines Systems ist die kleinste Zahl der Bestandteile, die nötig sind, um die Zusammensetzung einer Verbindung zu beschreiben.

Beispiel:

Alle Calciumsilicate können bestehend aus den Komponenten CaO und SiO<sub>2</sub> beschrieben werden. Es ist also nicht nötig, ein Dreikomponenten-System (Ca, Si, O) zu formulieren. In der Darstellung eines ternären Systems Ca-Si-O finden sich alle Calciumsilicate auf einer binären Verbindungslinie zwischen den Zusammensetzungen CaO und SiO<sub>2</sub>.



**Fig. 6.1** Binary join CaO–SiO<sub>2</sub> in the ternary system Ca–Si–O. Note the method used for the labelling of phases, C –CaO, etc. This type of abbreviation is widely used in oxide chemistry

Die Zahl der Freiheitsgrade eines Systems ist die Zahl unabhängiger variabler Parameter ( $p$ ,  $T$ ,  $x_i$ ), also die Zahl der Parameter, die spezifiziert werden müssen, damit das System vollständig definiert ist.

Beispiel: Kochendes Wasser

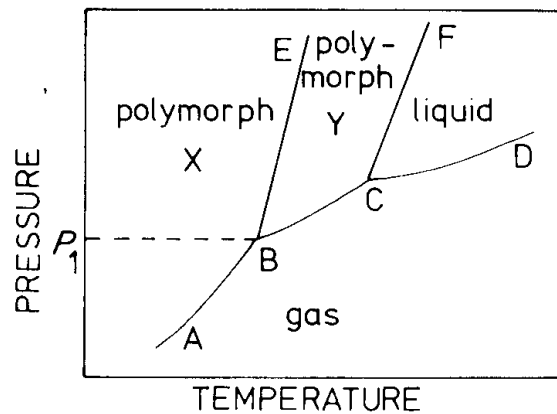
Das System besteht aus zwei im Gleichgewicht stehenden Phasen der selben Zusammensetzung, Wasser und Dampf. Die einzige Komponente ist H<sub>2</sub>O. Nach  $P + F = C + 2$  ist die Zahl der Freiheitsgrade 1, d.h. das System ist definiert durch die Angabe entweder der Temperatur oder des Druckes.

In festen Phasen ist der Dampfdruck häufig vernachlässigbar. Deshalb lautet die Phasenregel dann  $P + F = C + 1$ .

Der Gleichgewichtszustand ist immer der mit der niedrigsten Freien Energie.

## Einkomponentensysteme

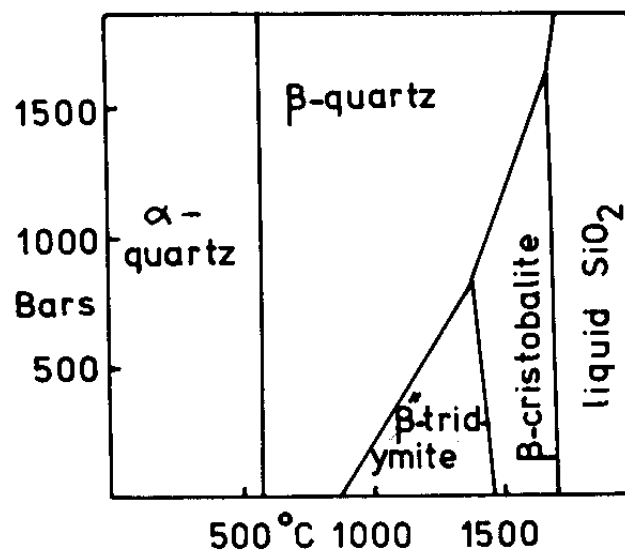
Einkomponentensysteme sind bivariant ( $F = 2$ ), wenn es eine Phase gibt, univariant, wenn es zwei gibt, und invariant ( $F = 0$ ), wenn drei Phasen vorliegen. Man stellt sie üblicherweise in einem p-T-Diagramm dar. Die Flächen in diesen Diagrammen sind bivariant, die Kurven univariant und Kreuzungspunkte der Kurven invariant (Tripelpunkte).



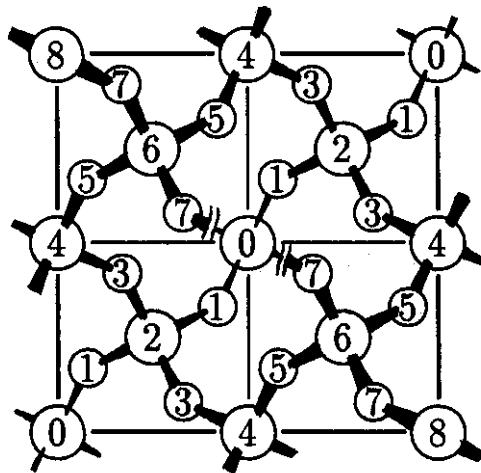
**Fig. 6.3** Schematic pressure versus temperature phase diagram of a one-component system

BE ist die Umwandlungskurve der Phasen X und Y. FC ist die Schmelzkurve. AB und BC sind Sublimationskurven. CD ist die Dampfdruckkurve.

Beispiel:  $\text{SiO}_2$

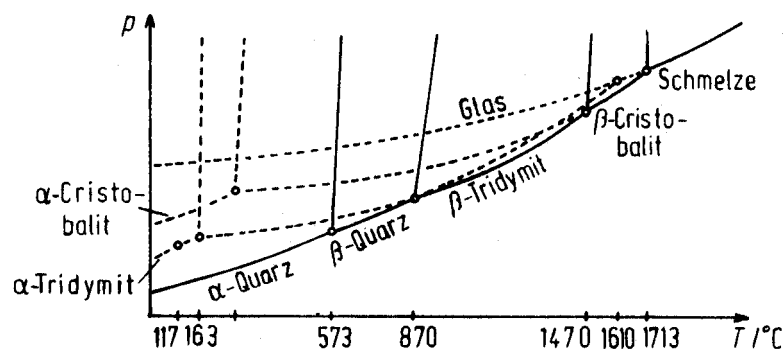


Siliciumdioxid ist das häufigst auftretende Oxid und Bestandteil der wichtigsten Keramiken sowie der Erdkruste. Es gibt einen komplizierten Polymorphismus mit einer Reihe von Phasenumwandlungen erster Ordnung sowie zusätzlichen Veränderungen.



$\beta$ -Cristobalit

Bei Normaldruck erhält man durch Heizen aus  $\alpha$ -Quarz bei 573 °C  $\beta$ -Quarz, bei 870 °C  $\beta$ -Tridymit und bei 1470 °C  $\beta$ -Cristobalit, bis dann bei 1710 °C der Schmelzpunkt erreicht ist. Die Cristobalit-Struktur kann von der des Diamants (des elementaren Siliciums) abgeleitet werden, indem man jeweils zwischen zwei Si-Atome ein Sauerstoffatom einschiebt. Hieraus resultiert ein Netzwerk eckenverknüpfter  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, wobei der Si-O-Si-Bindungswinkel 147 ° beträgt und die Tetraeder Drehschwingungen gegeneinander ausführen. Im Mittel erscheinen die Si-O-Si-Bindungen linear, die Winkel 180°.

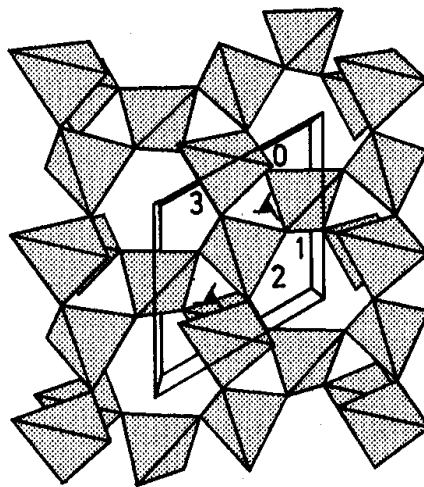


Metstabile Phasen finden sich in einem Phasendiagramm normalerweise nicht, können aber mit gestrichelten Linien eingezeichnet werden. So kann man zum Beispiel Cristobalit unterkühlen und zwischen 240 und 270 °C eine reversible Phasenumwandlung von  $\beta$  in  $\alpha$  beobachten. Dieser Vorgang entspricht einem Einfrieren der Schwingung.

Tridymit leitet sich von der Struktur des hexagonalen Diamanten genauso ab, wie Cristobalit von der des kubischen. Die Si-O-Si-Winkel betragen etwa 150 °C.

Quarz hat eine dichtere Struktur als Cristobalit und Tridymit. Die Tetraeder bilden Spiralen, die entweder alle rechts- oder alle linkshändig gewunden sind (Rechtsquarz, Linksquarz). Die Händigkeit der Kristalle führt zu optischer Aktivität und piezoelektrischen Eigenschaften. Wieder sind die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Form durch leichtes Verdrehen der Tetraeder gegeneinander ineinander überführbar.

Bei hohem Druck liegt  $\text{SiO}_2$  in Form des Coesits, Keatits und Stishovits vor. Stishovit hat Rutil-Struktur, also K.z. 6 für Si.



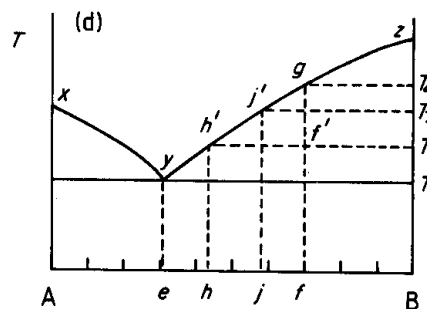
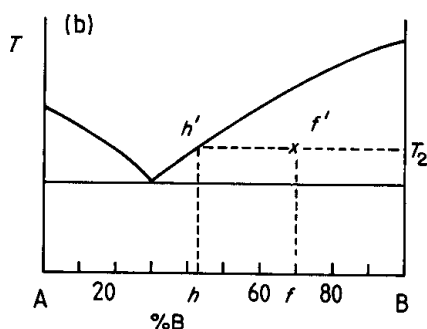
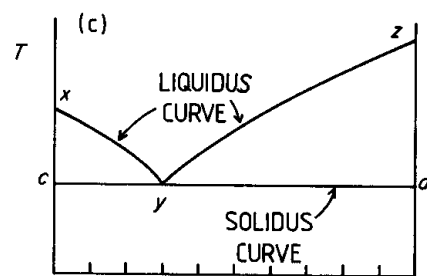
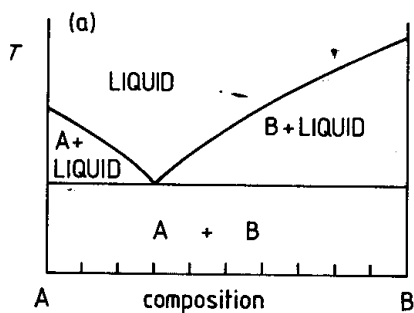
$\alpha$ -Quarz

Auch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BeF}_2$  kommen mit  $\text{SiO}_2$ -Strukturtypen vor. Eis kristallisiert hexagonal im Tridymit-Typ. Wenn es unterhalb -140 °C aus der Gasphase kristallisiert, bildet es eine Cristobalit-Struktur.

## Zweikomponentensysteme

Zweikomponenten-Systeme (binäre Systeme) haben drei unabhängige Variablen: Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Üblicherweise wird die Temperatur gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Das einfachste eutektische System zweier Stoffe, die keine ternären Verbindungen oder feste Lösungen bilden, zeigt Bereiche, in denen entweder eine oder zwei Phasen vorliegen. Die flüssige Phase ist einheitlich, das Feld also bivariant. Die andern Flächen stehen jeweils für zwei Phasen und sind univariant.

In einem einfachen eutektischen System (Abb. oben links) gibt es keine Verbindungen oder feste Lösungen der beiden Komponenten, sondern nur Mischungen der Endphasen (hier: A, B). Bei hohen Temperaturen gibt es eine flüssige Phase (bivariant: jeder Punkt in dieser Fläche repräsentiert einen anderen Zustand bezüglich der Zusammensetzung und Temperatur). Dazwischen gibt es Regionen, in denen der Feststoff teilweise geschmolzen ist, also Mischungen aus fester und flüssiger Phase vorliegen und die Zusammensetzung von der des Feststoffes verschieden ist. Die Regionen, in denen Mischungen vorliegen, sind univariant.



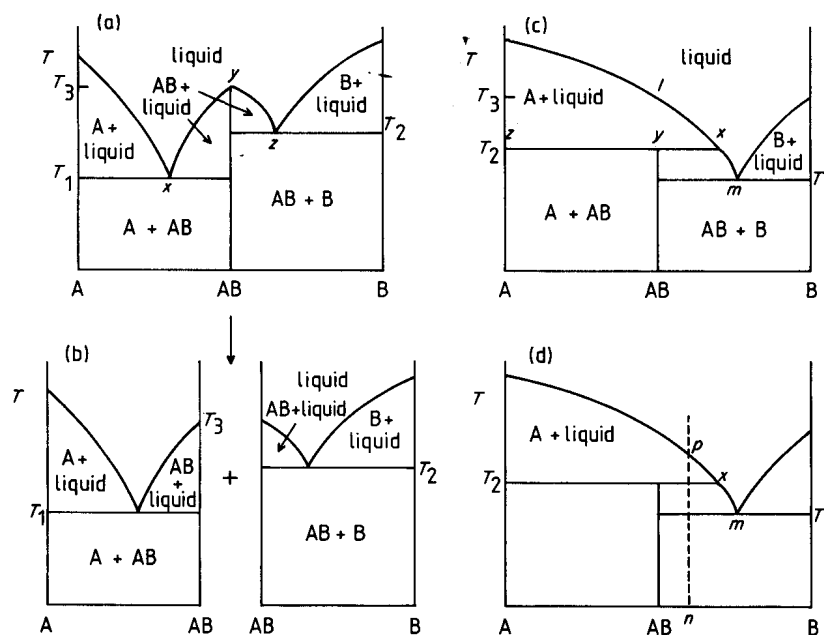
Oberhalb des Liquidus ist die Mischung völlig geschmolzen, unterhalb des Solidus, gänzlich fest.

Um die relative Menge zweier Phasen in einer Mischung zu ermitteln, verwendet man die Lever-Regel ( $m_1 \cdot xy = m_2 \cdot yz$ ). Für das obenstehende Bild bedeutet das:

Masse der Flüssigkeit  $\cdot hf =$  Masse von B  $\cdot fb$

Die beiden Massen addieren sich zu 1. Daraus ergibt sich für Masse B =  $hf/fb$  und für Masse Flüssigkeit  $Bf/fb$ .

Zweikomponenten-Systeme mit Verbindungsbildung zeigen für die stöchiometrische Verbindung eine vertikale Linie im Phasendiagramm, die an dem Punkt endet, an dem die Verbindung thermisch instabil wird. Wenn die Verbindung an diesem Punkt komplett in eine flüssige Phase derselben Zusammensetzung überführt wird, spricht man von kongruentem Schmelzen. Jeder der durch die vertikale Linie getrennten Bereiche kann als einfaches eutektisches System behandelt werden. Wenn die Verbindung inkongruent schmilzt, wird sie am Endpunkt der vertikalen Linie in eine Mischung aus Schmelze und einer reinen, festen Komponente zerfallen (A, liquid). Die Schmelze hat die Zusammensetzung x. Der peritektische Punkt x ist invariant, und es koexistieren drei Phasen: die reine, feste Komponente, die Verbindung und die Schmelze (A, AB, liquid).

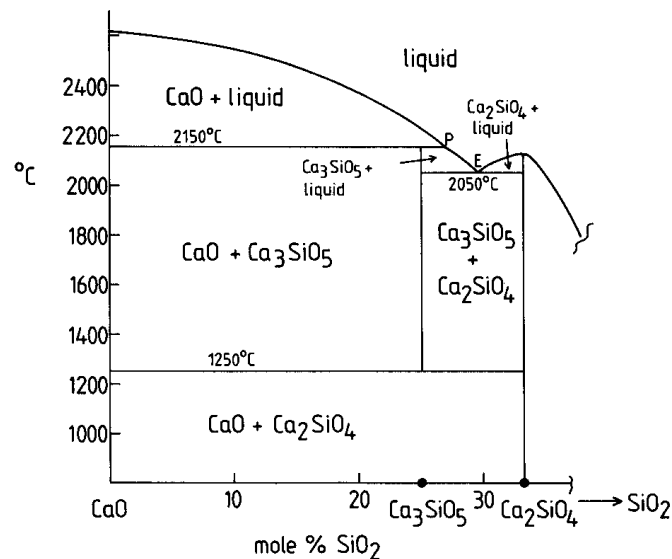


Wenn die Verbindung AB eine begrenzte thermische Stabilität hat, zersetzt sie sich vor Erreichen des Schmelzpunktes in eine Mischung der beiden festen Komponenten (A, B).

Beispiel: CaO - SiO<sub>2</sub>

- Verbindung Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, kongruent schmelzend bei 2130 °C
- Verbindung Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, inkongruent schmelzend bei 2150 °C (→ CaO, liquid), instabil unter 1250 °C (→ CaO, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)

Portland-Zement (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) ist besonders schnell härtend und ein wichtiger Bestandteil des Zements. Er kann nur durch Erhitzen auf etwa 1400 °C und sehr rasches Abkühlen (Abschrecken: metastabile Phase) erhalten werden und liegt dann kinetisch stabilisiert vor.



Zweikomponentensysteme mit festen Lösungen können vollständige Mischbarkeit über den Zusammensetzungsbereich zeigen. Der Schmelzpunkt der einen Komponente wird durch Zugabe der zweiten erniedrigt oder erhöht. Liquidus und

Solidus treffen sich bei der Zusammensetzung der reinen Phasen. Liquidus und Solidus können Minima oder Maxima haben.

Üblicher ist, daß zwei Phasen nur begrenzte Mischbarkeit aufweisen. Die entsprechenden Phasendiagramme weisen dann Bereiche der festen Lösungen, aber auch Zweiphasen-Bereiche.

Schließlich können auch Phasenumwandlungen im festen Zustand im Phasendiagramm abgebildet werden, wenn es sich um thermodynamische Umwandlungen erster Ordnung handelt, die durch eine Eigenschaftsänderung (Volumen, Enthalpie) begleitet werden, oder die rekonstruktiv im kristallographischen Sinne sind und das Bilden und Aufbrechen von Bindungen einschliessen. Sie werden ähnlich wie Schmelzvorgänge behandelt.

## Das Fe-C-Phasendiagramm

Der C-arme Teil dieses Phasendiagramms ist besonders wichtig für die Stahlherstellung. Es gibt bei Normaldruck drei Polymorphe des Eisens:  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Fe.

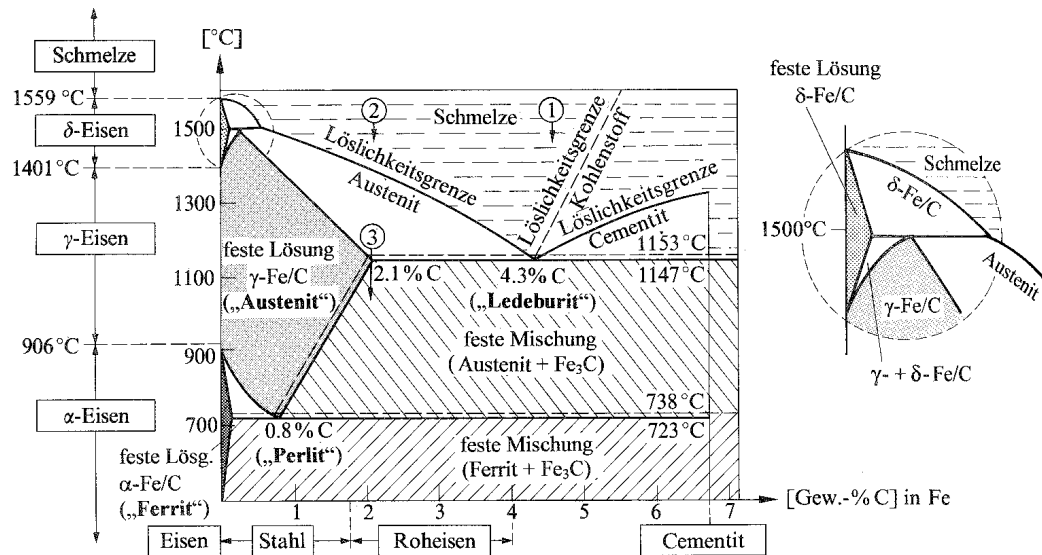


Fig. 305 Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff (die ausgezogenen Linien gelten für die  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Ausscheidung, die gestrichelten für die C-Ausscheidung).

## Literaturempfehlungen

A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Wiley 1988

L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie

U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner 1992

W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Teubner 2002

Anthony R. West: Solid State Chemistry, Wiley, 1994.

in E. Riedel: Moderne Anorganische Chemie, de Gruyter Verlag, 3. Kapitel (H.-J. Meyer)

E. R. Wölfel: Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, Vieweg 1987.

Hintergrund: Bergmann-Schäfer: Experimentalphysik, Band 6: Festkörper

Binäre Phasendiagramme: <http://www.format.mwn.de/werkstofflinks.htm>