

2.5. Einkristallzüchtung

2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern



Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

1. **Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper ✓
2. **Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Phasendiagramme (Einstoffsysteme) ✓
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme) ✓
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG) ✓
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern ✓
 - 2.5. Einkristallzüchtung ➡➡
 - 2.6. Spezielle Verfahren
3. **Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften

- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. XXX)
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 6.XXX.)
- ▶ D. R. Askeland, W. Wright: Science and engineering of materials, 7. Aufl., Cengage Learning, 2021 (Kap. XX)
- ▶ K. Th. Wilke, J. Bohm: Kristallzüchtung, J. A. Barth, Leipzig (1993).
- ▶ J. Hulliger, *Angew. Chem.*, 106, 151-171 (1994).
- ▶ W. J. Moore, *Der feste Zustand*, Vieweg (1977).
- ▶ G. Steffen: Farbe und Lumineszenz von Mineralien, Thieme Stuttgart (2000).
- ▶ J. Evers et al. *Chiuiz*, 50, 410-419 (2016).
- ▶ B. Neubig, W. Briesse, *Das große Quarzkochbuch*, Franzis-Verlag Feldkirchen (1997).
- ▶ www.djeva.ch

- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

Was ist ein Edelstein?

- ▶ **Definition** ? schöne (?) und seltene (?) Minerale mit gewisser (?) Härte

Was ist ein Edelstein?

- ▶ **Definition** ? schöne (?) und seltene (?) Minerale mit gewisser (?) Härte
- ▶ schön $\mapsto$ **Schmuckstein**
 - 'die vier Cs': c: cut, c: clarity, c: color, c: carat (Gewicht: 1 Karat = 200 mg)
 - reine, klare Farbe
 - hoher Brechungsindex n
 - große Dispersion: Differenz $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$

Was ist ein Edelstein?

- ▶ **Definition** ? schöne (?) und seltene (?) Minerale mit gewisser (?) Härte
- ▶ schön $\mapsto$ **Schmuckstein**
 - 'die vier Cs': c: cut, c: clarity, c: color, c: carat (Gewicht: 1 Karat = 200 mg)
 - reine, klare Farbe
 - hoher Brechungsindex n
 - große Dispersion: Differenz $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$
- ▶ auch nützliche ($\mapsto$ **Werkstoffe**) Minerale, aufgrund von
 - Härte (z.B. nach Mohs-Skala)
 - optischer Eigenschaften (Lasermaterial, Lumineszenz, Linsen usw.)
 - chemisch inert (Apparatebau)
 - thermisch belastbar (hochschmelzend)
 - andere physikalische Eigenschaften (z.B. piezoelektrischer Effekt, Wärmeleitfähigkeit)

Übersicht der wichtigsten Edelsteine

'Edelstein'	chem. Formel	Härte (Mohs)	n_D	ρ [g/cm ³]
Diamant	C	10	2.42	3.52
Korund (Saphir, Rubin)	Al ₂ O ₃	9.5	1.77	4.00
Spinell	MgAl ₂ O ₄	8	1.73	3.58
Beryll (Smaragd, Aquamarin)	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	7.5	1.58	2.69
Chrysoberyll (Alexandrit)	BeAl ₂ O ₄	8.5	1.75	3.72
Quarz (Amethyst, Citrin)	SiO ₂	7	1.55	2.66
Rutil	TiO ₂	6	2.75	4.26
Zirkonoxid (CZ)	ZrO ₂	8	2.16	6.00
Y-Al-Granat (YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	8	1.83	4.55
Gd-Ga-Granat (GGG)	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	7.5	2.02	7.02

Warum größere (Ein-)Kristalle?

- ▶ Anwendung physikalischer Tensoreigenschaften (piezo/pyro)
- ▶ Erzielen hoher chemischer Reinheit (z.B. Halbleitern)
- ▶ Defekt-arm, wenige Baufehler (z.B. Laser)
- ▶ unverzwilligt
- ▶ mit bestimmten Defekten (z.B. dotierte Halbleiter)
- ▶ unterschiedliche Größe, Form, kristallogr. Orientierung oder Aspektverhältnis
- ▶ schön $\mapsto$ **Schmuckstein**
 - 'die vier Cs': c: cut, c: clarity, c: color, c: carat (Gewicht: 1 Karat = 200 mg)
 - reine, klare Farbe
 - hoher Brechungsindex n
 - große Dispersion: Differenz $n_{\text{grün}} - n_{\text{blau}}$
- ▶ in der Natur unbekannt (Si, GaAs, GGG usw.)
- ▶ Größe
- ▶ Preis

für die Auswahl der Züchtungsmethode relevante Kriterien:

- ▶ Schmelzpunkt
- ▶ thermodynamische Stabilität
- ▶ Schmelzverhalten: kongruent/inkongruent
- ▶ Löslichkeiten in möglichen Flussmitteln (p/T abhängig)
- ▶ Größe der Einkristalle
- ▶ kristallographische Orientierung der Kristalle
- ▶ Qualität der Kristalle (Verunreinigungen, Baufehler, optische Eigenschaften)
- ▶ Dotierung

- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

► Struktur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund-Typ) •

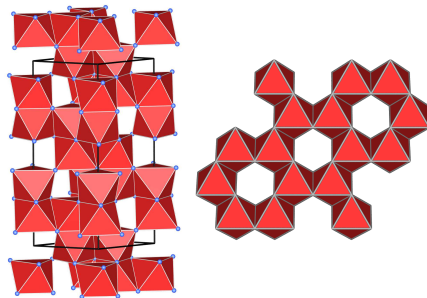
- h.c.p.-Packing von O^{2-} , Al^{3+} in $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken
- Ionenkristall mit hohem kovalenten Bindungsanteil

► Eigenschaften

- Mohs-Härte: 9.5
- Schmelzpunkt: $T_M = 2050\text{ }^\circ\text{C}$
- Farbvarietäten:
 - Rubin (rot: Cr^{3+} auf Al^{3+} -Plätzen)
 - Saphir (blau: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$)

► Verwendung

- Korund als Hartstoff
- Farbvarietäten für Laser-Anwendungen



VERNEUIL-Verfahren: Anlage und Vorgehen

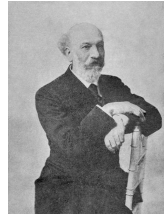
► Generelles

- seit 1902 bekannt, seither nahezu unverändert
- sehr schnelle Kristallisation aus der Schmelze

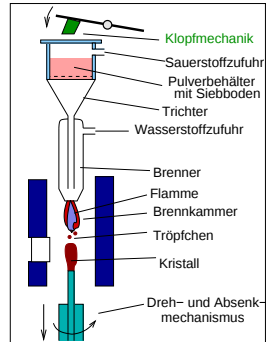
► Vorgehen (s. auch www.djeva.ch)

- Ausgangsmaterial: feines Pulver, z.B. von Alaun $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (und Cr_2O_3)
- durch Sieb in (Knallgas)-Flamme rütteln
- Schmelze als kleine Tröpfchen $\rightarrow$ auf Keimkristall
- Kristall wird abgesenkt (ca. 1 cm/h), damit immer gleicher Abstand zur Flamme besteht
- anschliessend: Tempern zum 'Ausheilen' (ca. 1 d bei ca. 2000 °C)

- ✓ Verfahren bis $T_M \approx 2200$ °C verwendbar, billig
- ✓ Kristalle bis 30 cm Länge und 5 cm Durchmesser
- ✗ Kristalle relativ schlecht: viele Baufehler und Spannungen, da hohe Abkühlraten
(ausreichend nur für Schmuck/als Hartstoff)



Auguste Victor Verneuil (1856-1913)



- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

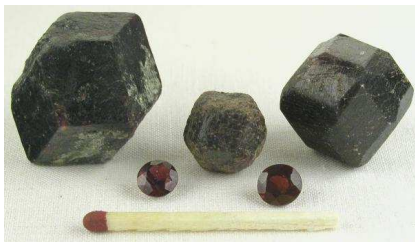
- ▶ bekannt seit 1918: JAN CZOCHELSKI (polnischer Chemiker, 1885-1953)
- ▶ Kristallisation aus stöchiometrischer Schmelze
- ▶ Verwendung zur Züchtung von
 - Elementarsilicium-Einkristallen für Halbleiter-Zwecke
 - GaAs-Halbleiter (modifiziertes Verfahren)
 - Laser-Kristalle (z.B. Nd-YAG)



Jan Czochralski (1885-1953)*

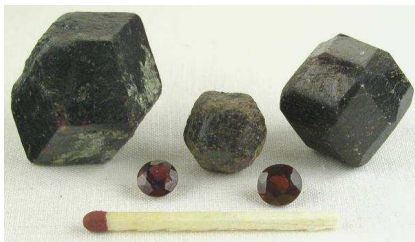
* www.ptwk.org.pl

- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit $C = \text{Si}$: häufige Minerale



	A_3	B_2	C_3
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3
Pyrop	Mg_3	Al_2	Si_3
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3
YAG (Yttrium-Aluminium-Gr.)	Y_3	Al_2	Al_3
GGG (Gadolinium-Gallium-Gr.)	Gd_3	Ga_2	Ga_3

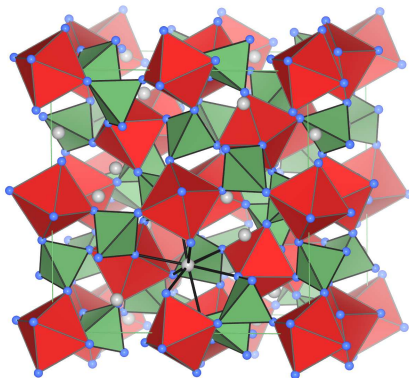
- ▶ allgemeine Formel: $A_3B_2C_3O_{12}$
- ▶ mit $C = \text{Si}$: häufige Minerale



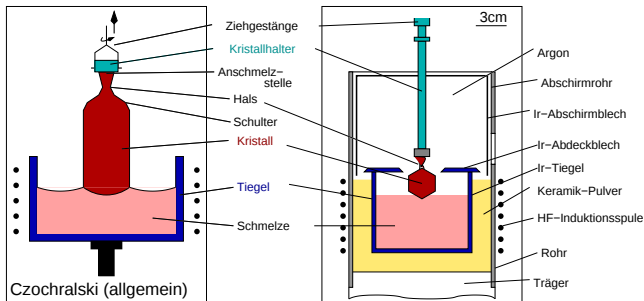
	A_3	B_2	C_3
Grossular	Ca_3	Al_2	Si_3
Uvarovit	Ca_3	Cr_2	Si_3
Pyrop	Mg_3	Al_2	Si_3
Andradit	Ca_3	Fe_2	Si_3
YAG (Yttrium-Aluminium-Gr.)	Y_3	Al_2	Al_3
GGG (Gadolinium-Gallium-Gr.)	Gd_3	Ga_2	Ga_3

▶ Struktur •

- $[\text{AlO}_{6/2}]$ -Oktaeder ($2\times$), mit
- $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern ($3\times$) über O-Ecken verknüpft
- A (z.B. Ln^{3+}) in Dodekaeder-Koordination (dotierbar z.B. durch Nd^{3+})



Granate nach CZOCHRALSKI



- **Anlage/Vorgehen:** (s. auch die **Kochur-Webseiten**)
- Ir-Tiegel, Oxide vorlegen
 - Züchtung unter Argon (wegen Tiegel-Abbrand)
 - Keim eintauchen
 - leichte Drehung beim Ziehen (gerade Wachstumsfront)

✓ sehr gute Kristalle, da langsames Wachstum

✓ orientierte Züchtung durch Keim möglich

✗ Probleme mit Tiegeln

✗ nur kongruent schmelzende Verbindungen

KDP

- ▶ Dipolumorientierung durch Verschiebung einzelner Ionen

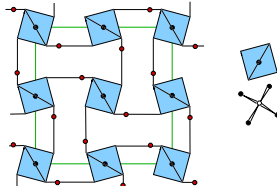
▶ Beispiele:

① BaTiO_3

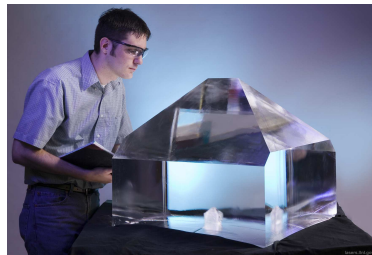
② LiNbO_3

③ KH_2PO_4 (KDP)

- Schichten über H-Brücken kondensierter Tetraeder
- Verschieben der H^+ ändert Polarisation der H_2PO_4^- -Tetraeder



- Polarisation nur in eine Richtung, damit Einkristalle erforderlich $\mapsto$



KDP-Kristall¹

¹ U.S. Department of Energy

- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

α -Quarz: Struktur, natürliche Quarze

► Struktur •

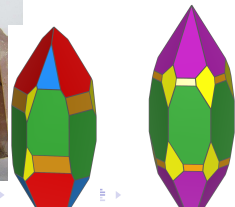
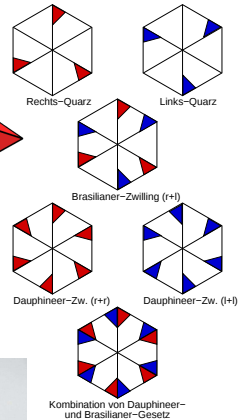
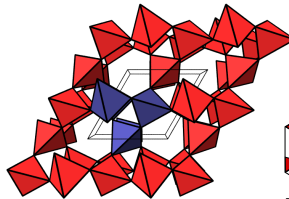
- trigonal,
- Raumgruppe $P3_121 \mapsto$ piezoelektrisch

► Farbvarietäten (natürlich)

- Bergkristall (weiss)
- Rauchquarz (rauchbraun)
- Citrin (gelb)
- Rosenquarz (rosa)
- Amethyst (violett)

► natürlich $\mapsto$ meist verzwillingt

- Brasilianer-Zwillinge (r+l)
- Dauphineer-Zwillinge (r+r)

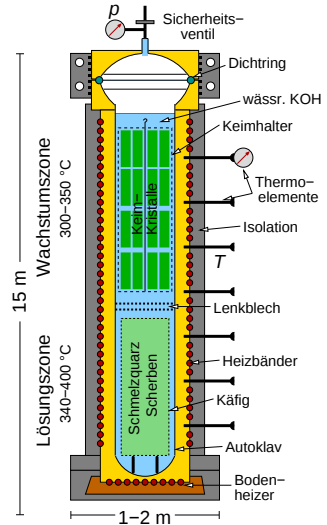


► Hydrothermal-Synthesen

- Lösungskristallisation: wässrige Lösung bei hohem T und p
- Autoklaven: Füllungsgrad + T bestimmen p
- für Oxide, die sich bei diesen Bedingungen in Wasser lösen
- ✓ auch metastabile Phasen möglich

► Synthese von α -Quarz

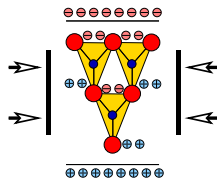
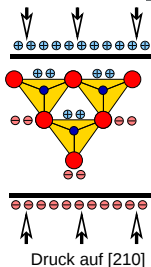
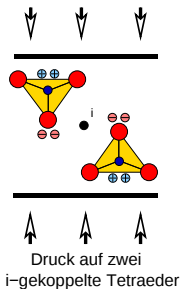
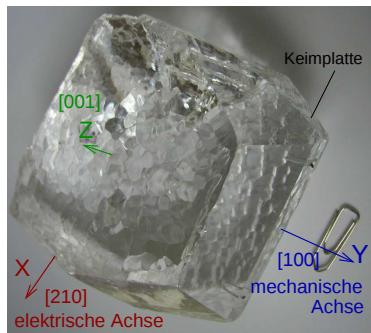
- Verfahren von G. Spezia (1905)* bis heute fast unverändert im Einsatz
- 0.5 M NaOH; Füllungsgrad 80-85 %; $p = 2000$ at
- Auflösen: ca. 400 °C
- Abscheidung: ca. 360 °C, an parallel (001) geschnittenen Keimplatten, ca. 0.5 mm/Tag
- (001)-Fläche wächst am schnellsten, wird beim Wachsen kleiner und 'picklig'
- Video, Epson



* G. Spezia, Atti. R. Accad. Sci. Torino 40, 254 (1905).

Quarz: Kristalle, Struktur, Piezoelektrizität

- ▶ typischer synthetischer Kristall $\Rightarrow$
- ▶ trigonal, Kristallklasse 32, RG $P3_121 \mapsto$ kein $i \mapsto$ piezoelektrisch
- ▶ piezoelektrische Koeffizienten: Tensoren 3. Stufe



- ▶ Sensorik (z.B. Tonabnehmer, Beschleunigungssensoren)
- ▶ Aktorik
- ▶ elektrische Bauelemente (z.B. Schwingquarz) →



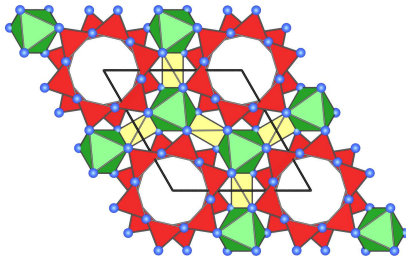
- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

► Generelles zur Synthese

- Kristallisation aus Schmelzmittel (wie Lösungsmittel, nur höhere T)
- auch für inkongruent schmelzende Verbindungen
- verschiedene Schmelzmittel, alle für Edelsteine eher unangenehm

► Beryll

- Formel: $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- in Natur recht große 'Kristalle' und grünliche hexagonale Säulen
- wichtiges Be-Mineral



- Struktur:
 - 6-Ring-Silicat; AlO_6 -Oktaeder, BeO_4 -Tetraeder
 - hexagonal, Si-Ringe um die c -Achse
 - Hohlräume um die c -Achse: z.B. mit He gefüllt (ohne Strukturzusammenbruch entfernbare)

▶ gefärbte Varietäten

- Smaragd (Emerald) (grün): wenig Cr^{3+} auf Al-Positionen
- Aquamarin (blassblau): $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ gemischtvalent Farbe nach Wärmebehandlung vertieft
- Rhyolit (rot)
- Heliodor (goldgelb): Fe
- Morganit (blaßrosa): Mn
- Goshenit (farblos)
- Maxix (dunkelblau): Strahlenschäden/ $\text{NO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ in Kanälen

▶ als Schmuckstein, seit 1848 synthetisch hergestellt durch

- Flux-Methode
- hydrothermal (s.u. bei Quarz)

▶ Herstellung im Labor

- MoO_3 als Lösungsmittel
- Quelle: $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BeO}$
- $T = 975^\circ\text{C}$
- einfache Kühlungskristallisation

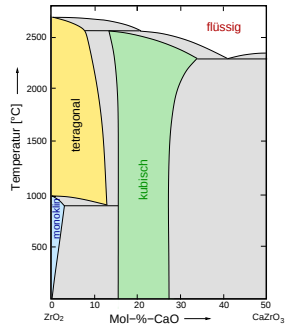
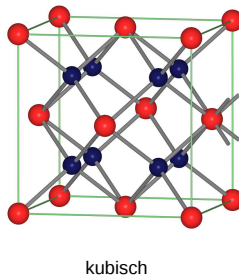
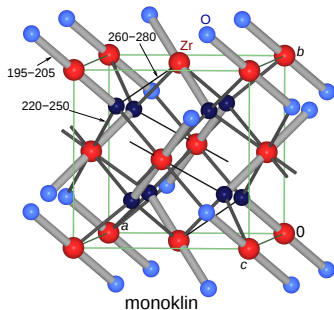
▶ andere Verfahren:

- Granate durch Kühlungskristallisation aus PbO/PbF_2 -Flux
- $1300^\circ\text{C} \rightarrow 950^\circ\text{C}$ mit $\dot{T} = 0.5 \text{ K/h}$
- ✗ Kristalle müssen bei 950°C vom Flux getrennt werden

- ① Einleitung, Übersicht
- ② VERNEUIL-Verfahren: Rubin, Saphir
- ③ CZOCHRALSKI-Verfahren: Silicium, Granate
- ④ Lösungszüchtung: KDP
- ⑤ Hydrothermalsynthese: Quarz
- ⑥ Flux-Growth: Beryll, Smaragd, Aquamarin
- ⑦ 'Skull-Melting': Zirkonia (CZ, ZrO_2)

Zirkonia (CZ, ZrO_2): Struktur, Verwendung

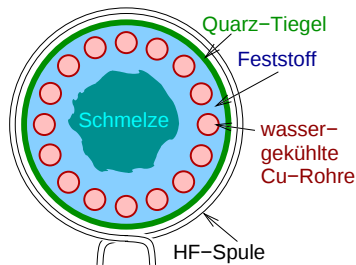
- Struktur • (monoklin) und • (kubisch)



- $T_M = 2750\text{ }^\circ\text{C}$
- Stabilisierung der kubischen Form (CaF_2 -Strukturtyp) durch Zusatz von ca. 20 % CaO oder Y_2O_3
- als 'Diamant-Imitat'

Zirkonia (CZ, ZrO_2): Synthese durch 'Skull-Melting'

- ▶ geeignet für Metalle und hochschmelzende Oxide
- ▶ Tiegel-frei (Eigentiegel)
- ▶ Quarztiegel mit HF-Heizung
- ▶ am Rand Ring aus wassergekühlten Cu-Rohren
- ▶ ZrO_2 : im Pulver eingebettetes Zr-Stückchen zum Reaktionsstart
- ▶ Schmelze durch ZrO_2 -Pulver gehalten
- ▶ s. Foto bei gemologyproject.com



Aufsicht auf einen 'Skull-Melting'-Ofen



CZ-Kristall mit 'Baguette'-Schliff