

## Verschiedene Möglichkeiten der Kristallisation

### 1. Kristallisation aus Lösung:

teilweises oder vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels  
langsam oder schnelles Absenken der Temperatur einer gesättigten Lösung

Fällen durch Zugabe reaktiver Komponenten oder von Löslichkeitssenkenden Lösungsmittelkomponenten  
Aussalzen durch Zugabe eines starken Elektrolyts  
Hydrothermalsynthese  
Elektrokristallisation

### 2. Kristallisation aus der Schmelze:

langsam abkühlen der Schmelze  
Zonenschmelzen

### 3. Kristallisation aus der Gasphase:

Sublimation  
chemischer Transport  
reaktive Abscheidung aus der Gasphase (CVD)

### 4. Kristallisation im festen Zustand:

Rekristallisation  
Entglasung  
Sol-Gel-Synthese keramischer Stoffe

## Verwendung von Einkristallen:

- Industrielle Kristallisation:  
polykristalline Massengüter mit mehr als  $10^6$  t pro Jahr für einzelne Produkte wie NaCl, Harnstoff, Zucker, Zeolithe
- Halbleiter-Technik (für Transistoren z. B. Si, Ge)
- Kristall- und Molekülstrukturbestimmung (ca. 8000 neue Strukturen pro Jahr)
- Trennung und Reinsynthese von Feinchemikalien, Pigmenten und Naturstoffen
- Kristallisation makromolekularer Stoffe (Proteine)
- Racematspaltung, absolute Konfigurationsbestimmung
- Herstellung fotografischer Filme
- Ultraschall-Technik (für Piezoelektrizitätsschwinger)
- Magnetblasenspeicher
- Szintillationszählern
- Festkörper-Laser
- in der Optik für Prismen u. Fenster (im Infrarotbereich z. B. KBr)
- elektrooptische Effekte in der Optoelektronik

Synthetische Einkristalle unterscheiden sich von den natürlich gewachsenen durch:

- höhere Reinheit
- durch beabsichtigte Verunreinigungen (Dotierung)
- weniger Kristallbaufehler
- einheitliche Morphologie (wenn gewünscht)
- bekannte Entstehungsgeschichte

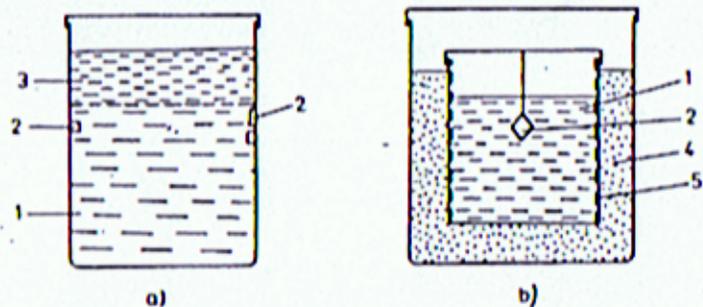


Abb. 4.3-7

Anordnung zur Kristallisation durch Diffusion des Lösungsmittels

a) Überschichten der Lösung mit einer anderen Flüssigkeit

b) Diffusion durch eine semipermeable Membran

1 Lösung, 2 Kristalle, 3 Schicht aus anderer Flüssigkeit, 4 Trockenmittel, 5 semipermeable Membran

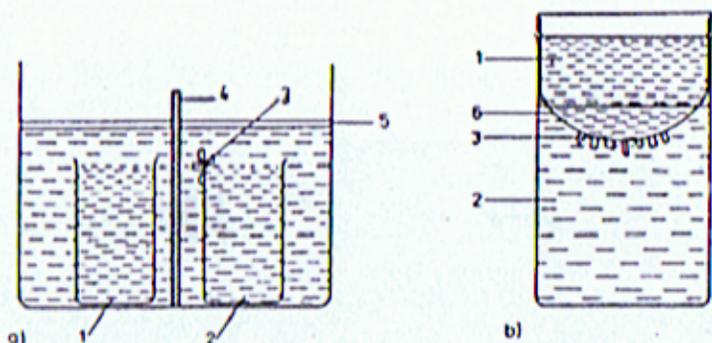


Abb. 4.3-1

Anordnungen zur Kristallzüchtung mittels Diffusionsreaktionen

1 Lösung I, 2 Lösung II, 3 Kristalle, 4 Diaphragma, 5 Schutzschicht aus nichtmischbarer Flüssigkeit (Paraffinöl), 6 Filterpapiereinsatz

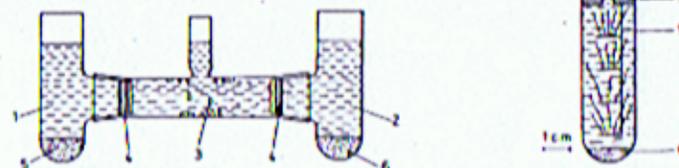


Abb. 4.3-2 (links)

Anordnung zur Kristallzüchtung mittels Diffusionsreaktionen

1 Lösung I, 2 Lösung II, 3 Kristalle, 4 Füllröhren bzw. Diaphragmen, 5 Bodenkörper I, 6 Bodenkörper II

Abb. 4.3-3 (rechts)

Apparatur zur Züchtung von  $PbCrO_4$ -Kristallen nach dem Diffusionsverfahren (nach ROZTICZY 65)

1 Lösung I, 2 Lösung II, 3 Kristalle, 4 Bodenkörper aus  $Na_2Cr_2O_7$ , 5 Einsatz zum Anwachsen der fadenförmigen Kristalle, 6 Bodenkörper aus  $PbCl_2$

Literatur:

K.-Th Wilke, J. Böhm, Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch, 1988

Internetadressen:

<http://www.mineralogie-erleben.de/syn.htm>

<http://www.min.uni-kiel.de/museumsfuehrer/TechnVerw/KristZuecht.html>

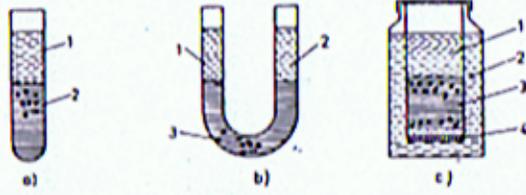


Abb. 4.3-8  
Einfache Anordnungen zur Kristallrichtung in Gelen  
1 Lösung I, 2 Lösung II, 3 Gel mit Kristallen (in der Anordnung a) auch die Lösung II enthalten),  
4 Fritte

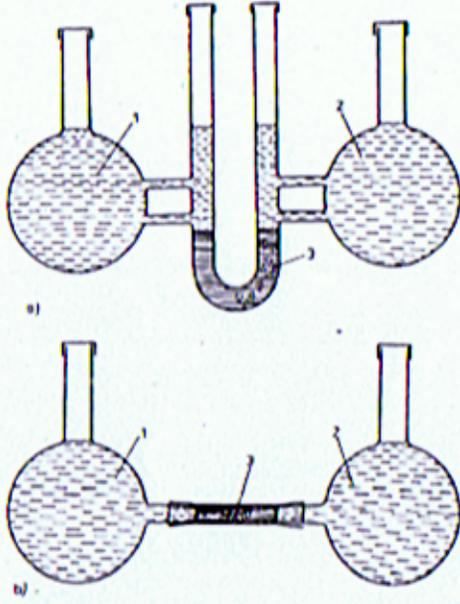
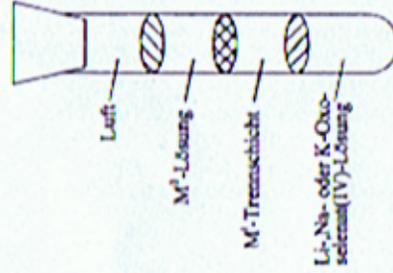
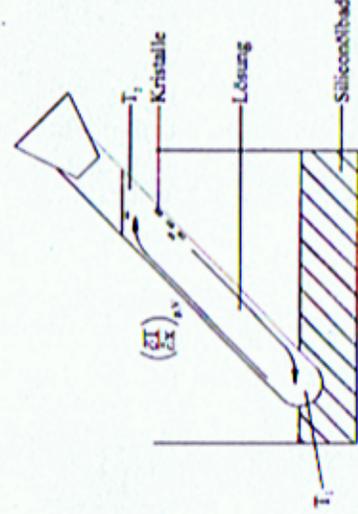


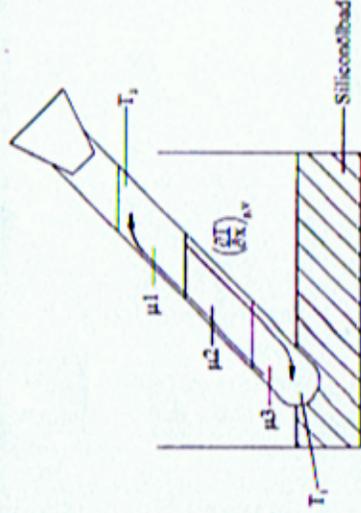
Abb. 4.3-9  
Anordnungen zur Kristallrichtung in Gelen mit Lösungserwärmern (nach O'CREAN 66  
sowie ARMSTRONG 68)  
1 Lösung I, 2 Lösung II, 3 Gel mit Kristallen



Diffusion/Gelkristallisation



Konvektion/Gradientenverfahren

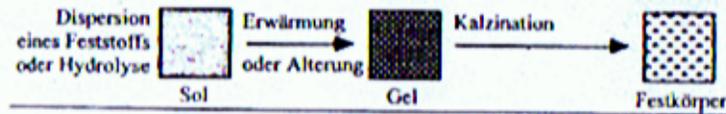


Diffusion + Konvektion

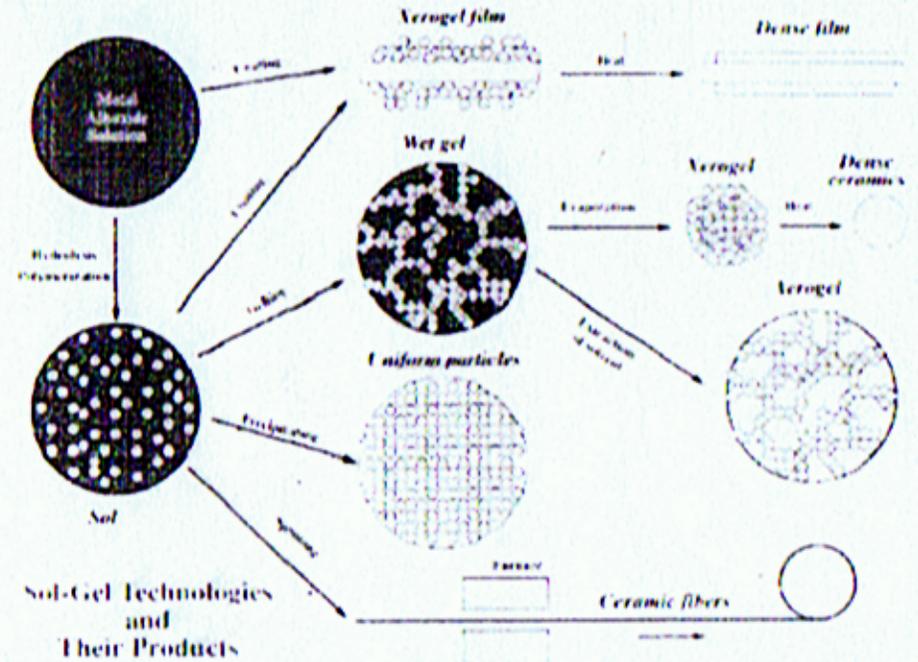
## Sol-Gel-Methode (Sol (Solvo-)thermalsynthese)

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)

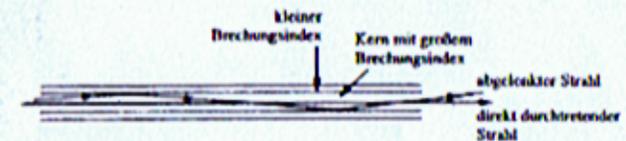


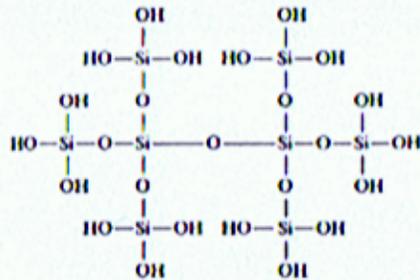
- Hydrolyse (Solvolyse) eines Precursors oder Dispersion eines Feststoffes: Sol = kolloidale Lösung (Lösungsmittel oft Wasser)
- kolloidale Lösungen (Partikelgröße 1-100 nm): gute Vermischung der Reaktionspartner
- Erwärmung, Alterung: Gel = halbfester Stoff mit polymerem Netzwerk und darin enthaltener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



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

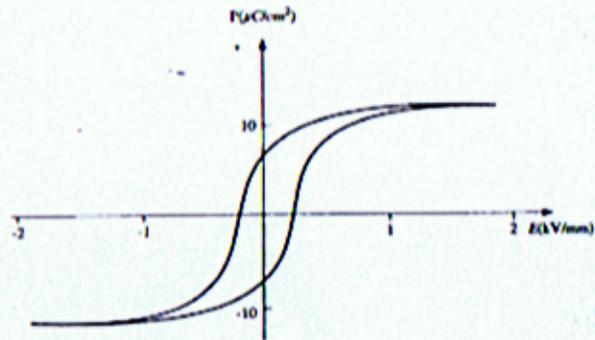
Kieselsäureester  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (Methyl-, Ethyl-, Propyl-) werden hydrolysiert, Orthokieselsäure polymerisiert über zunächst kleine (Sol: kann in Form gegossen werden), dann mittelgroße (Gel: kann zu Fasern gezogen werden) Moleküle zu  $\text{SiO}_2$ . Das Kalzinieren erfolgt bei 1300 °C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





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

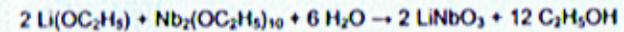
Durch ein elektrisches Feld kann unterhalb einer bestimmten Temperatur ( $T_C$ , Stabilitätsgrenze der ferroelektrischen Phase) eine Polarisation induziert werden, weil sich die Dipolmomente ausrichten.



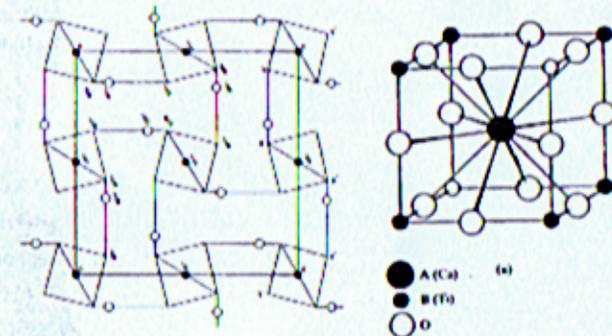
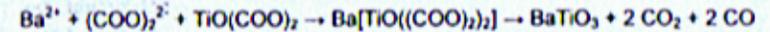
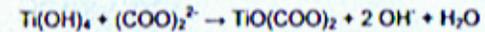
	$T_c$ (°C)
Barium titanate, $\text{BaTiO}_3$	120
Jacobs salt, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Between -18 and +24
Potassium niobate, $\text{KNbO}_3$	434
Potassium dihydrogen phosphate, KDP, $\text{KH}_2\text{PO}_4$	-150
Lead titanate, $\text{PbTiO}_3$	490
Lithium niobate, $\text{LiNbO}_3$	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

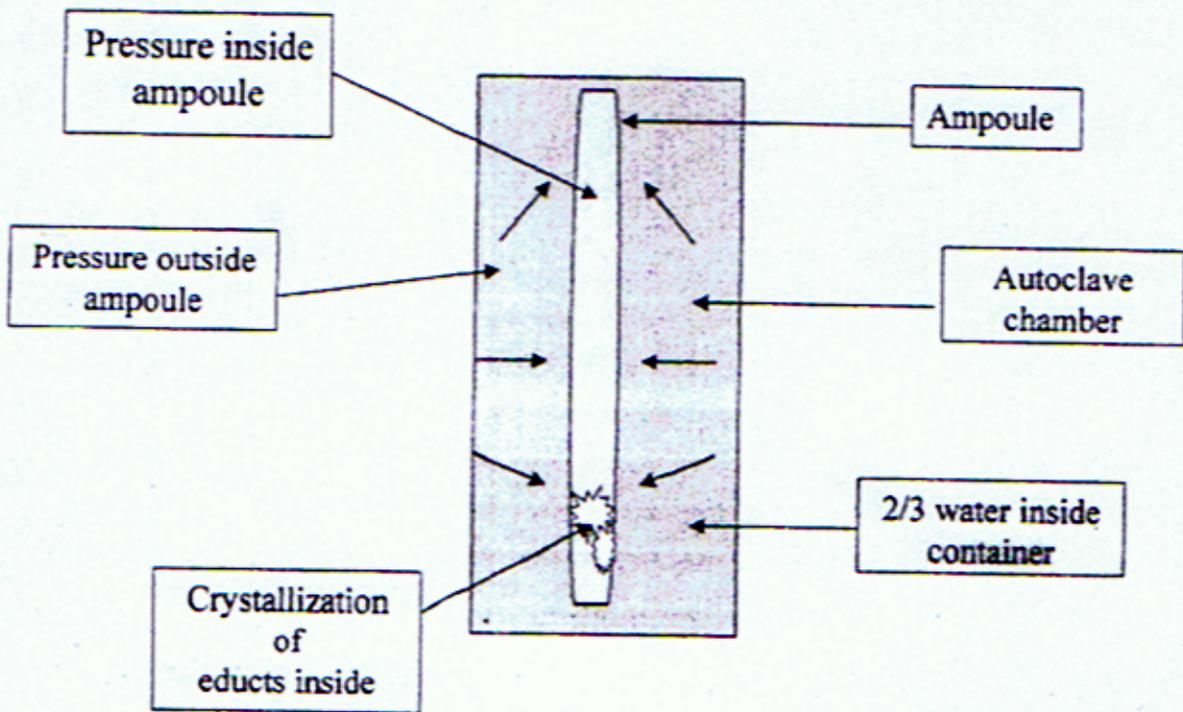
Warum Sol-Gel?

- 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 ( $\text{BaCO}_3 f + \text{TiO}_2 f = \text{BaTiO}_3 g + \text{CO}_2 g$ ) nicht so gut einstellen kann





A sketch of solvothermal synthesis apparatus

## Hydrothermalsynthese

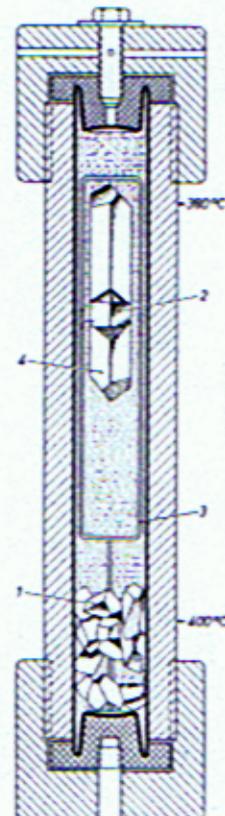
Chemischer Transport in überkritischen wässrigen Lösungen  
 ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $T_k = 374\text{ °C}$ ,  $p_k = 217,7\text{ atm}$ )

Autoklav zur Darstellung von  $\text{SiO}_2$ -Einkristallen ( $\rightarrow$  Quarz)

1500 bar, T- Gradient:  $400 \rightarrow 380\text{ °C}$

- 1: Ausgangsprodukt (Pulver)
- 2: Impfkristall
- 3: Kristallbefestigung
- 4: Produktkristall

Lit.: "Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie" A. Rabenau, Angew. Chem. 97 (1985) 1017



# Transport Reactions in Inorganic Chemistry

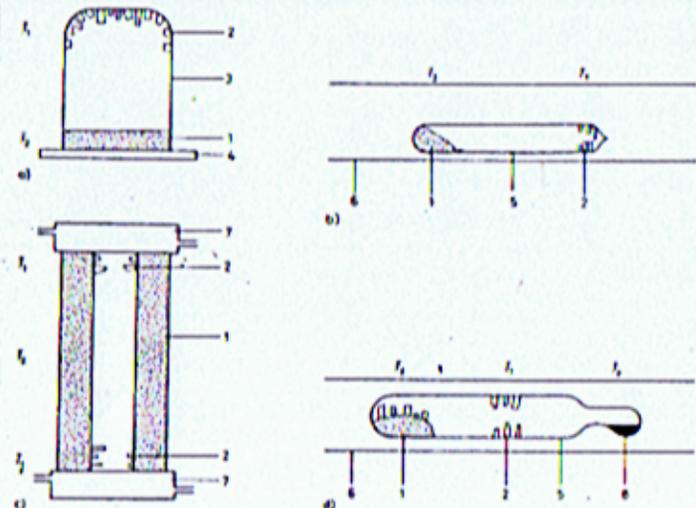
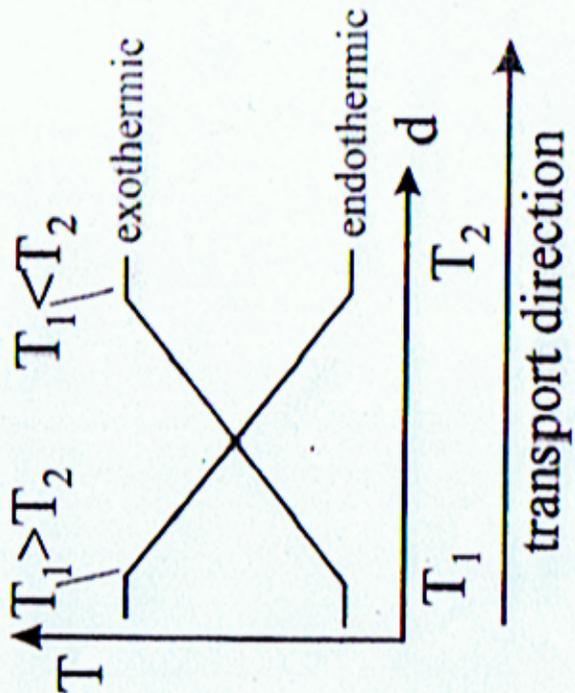
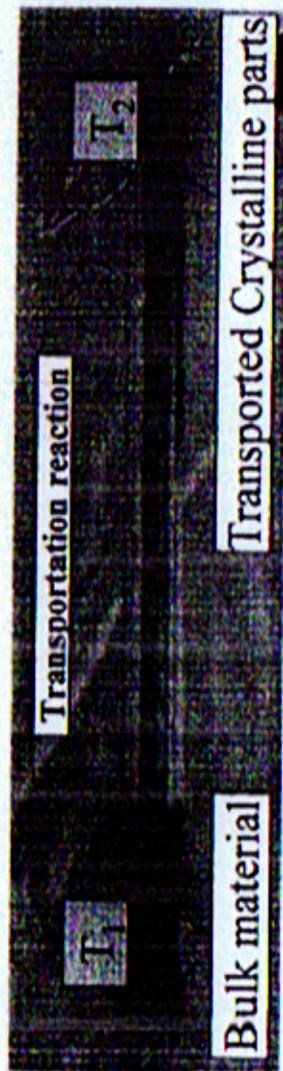


Abb. 21-3  
Anordnungen zur Sublimation im geschlossenen System  
a) Sublimation in einem ungentigtem Tiegel, b) Sublimation in einer abgeschlossenen Ampulle, c) Sublimation innerhalb eines Interkörpers, d) Sublimation in einer abgeschlossenen Ampulle unter Einstellung eines bestimmten Partialdruckes aus einem Reservoir  
1 Ausgangssubstanz, 2 wachsende Kristalle, 3 Tiegel (z. B. Platin), 4 Bodenplatte, 5 Ampulle, 6 Schutzrohr, 7 wassergekühlte Elektroden, 8 Reservoir mit leichtflüchtiger Komponente zum Einstellen des Partialdruckes.  
Im allgemeinen ist die Temperatur im Wachstumsraum  $T_1 < T_2$ , der Temperatur im Verdampfungsraum.

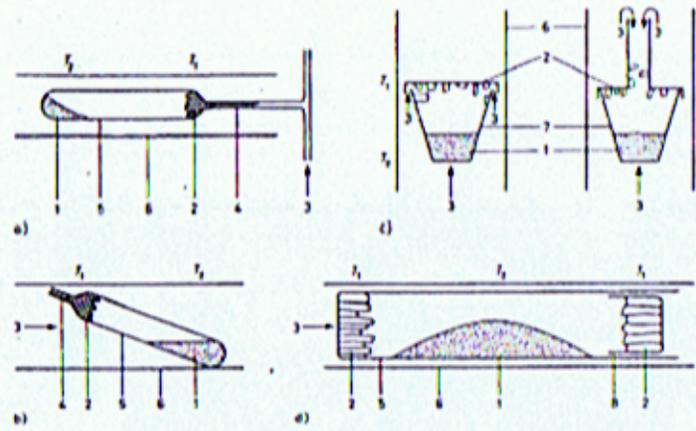


Abb. 21-4  
Anordnungen zur Sublimation unter geringem Gasaustausch mit einem inerten Spülgas  
a) und b) Gasaustausch durch eine Kapillare; c) Gasaustausch an einem nicht vollständig wachsenden Kristall; d) Gasaustausch am einem einseitig nur lose verschlossenen Rohr  
1 Ausgangssubstanz, 2 wachsende Kristalle, 3 inertes Spülgas, 4 Kapillare (Durchmesser 0,2 ... 0,3 mm), 5 Ampulle, 6 Schutzrohr, 7 Tiegel, 8 lose sitzende Verschlusskappe;  $T_1 < T_2$

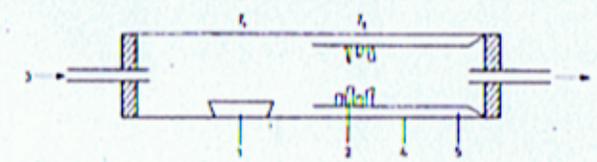


Abb. 21-7

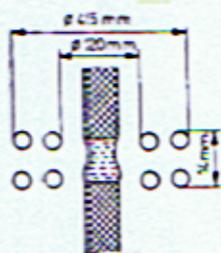


Abb. 3.3-18  
Hochfrequenz-Induktionsspule zum Schmelzen von TiC, TiN und ZrN (nach ORNSTEIN 76a)  
Stabdurchmesser ca. 10 mm

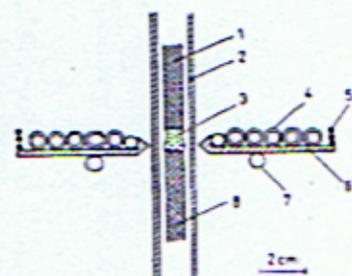


Abb. 3.3-19  
HF-Konzentrator zum teilweisen Zonenschmelzen (nach VAN DRILLEN und SAKOTO 77)  
1 aufschmelzender Stab (Ni), 2 Schutzrohr (Quarzglas), 3 Schmelzhaube, 4 HF-Induktionsspule (sawtooth Windung) fest mit dem Konzentrator verbunden, übrige Windungen isoliert, 5 Sensuspule (mit Leistungskontrolle), 6 Konzentrator (Kopfer), 7 Zonenkühlung, 8 wachsender Kristallstab

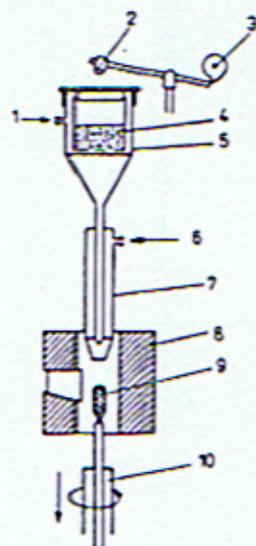


Abb. 3.4-1  
Schema des VERNETZ-Verfahrens

1 Sauerstoffzufuhr, 2 Klopfmehanismus, 3 Exzenter zum Antrieb des Klopfmehanismus, 4 Pulverbehälter mit Siebboden, 5 Trichter, 6 Wasserstoffzufuhr, 7 Brenner, 8 Brennkammer (Muffel), 9 Kristall, 10 Dreh- und Absenkmechanismus

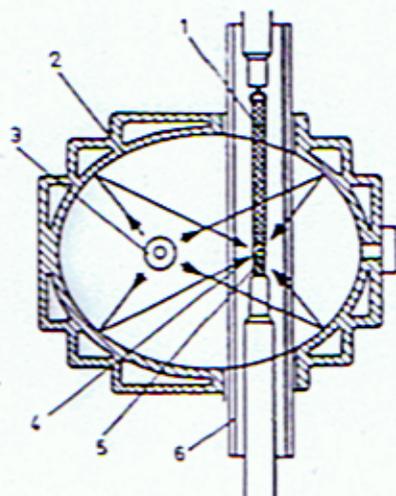


Abb. 3.3-22  
Lichtofen für das floating-zone-Verfahren (nach TAKEI 78)  
1 aufschmelzender Stab, 2 ellipsoidischer Spiegel, 3 W-Halogenlampe, 4 Schmelzzone, 5 wachsender Kristallstab, 6 Schutzrohr (Quarzglas)

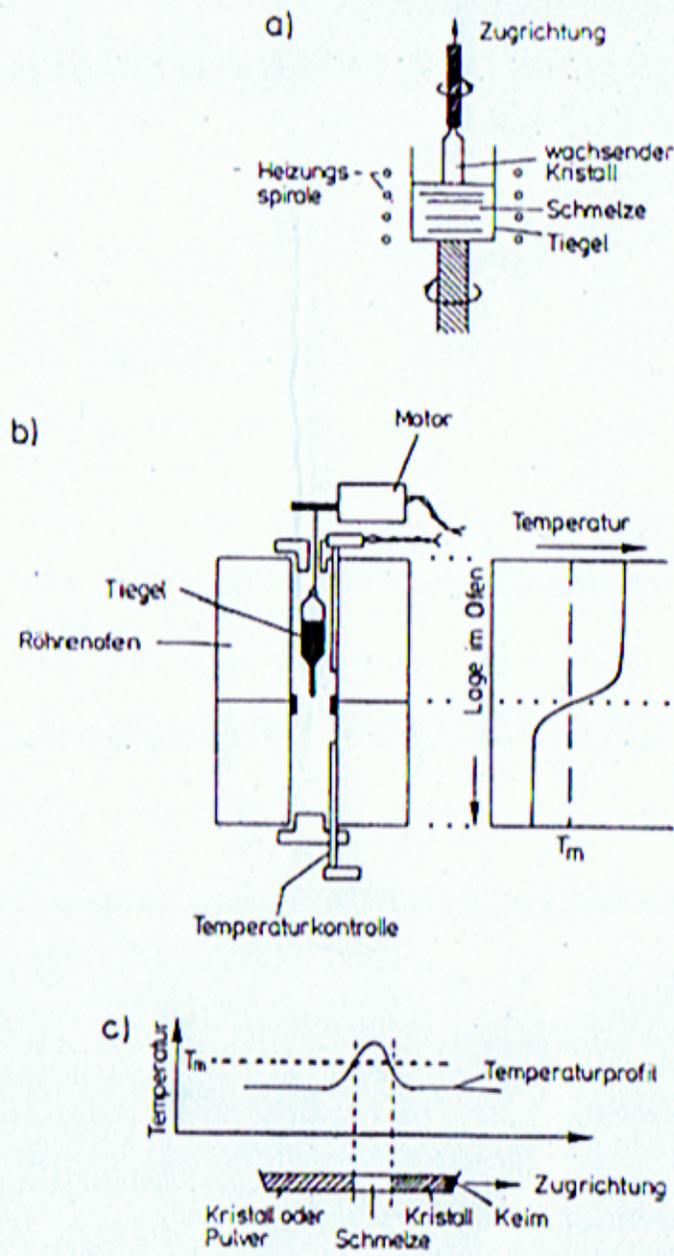


Abb. 4.1.1  
 a) Schematische Darstellung des Czochralski-Einkristall-Ziehverfahrens [Wes 84].  
 b) Schematische Darstellung einer typischen Apparatur für die Bridgman-Stockbarger-Einkristallzucht ( $T_m$  ist die Schmelztemperatur).  
 c) Zonenmelzverfahren [Wes 84].

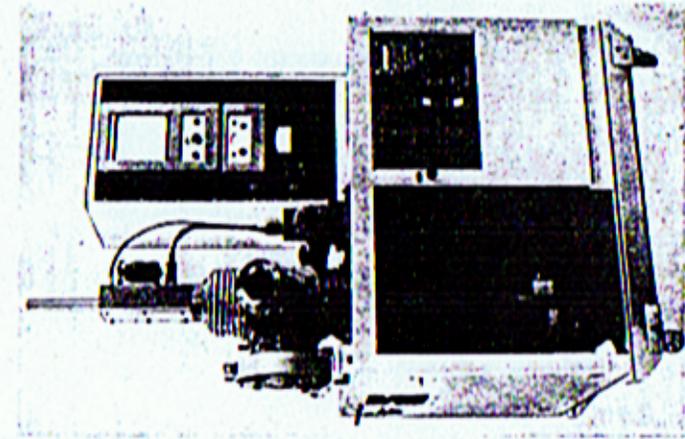


Abb. 3.2-21  
 Kristallzuchtapparatur der Fa. A. D. Little (USA)

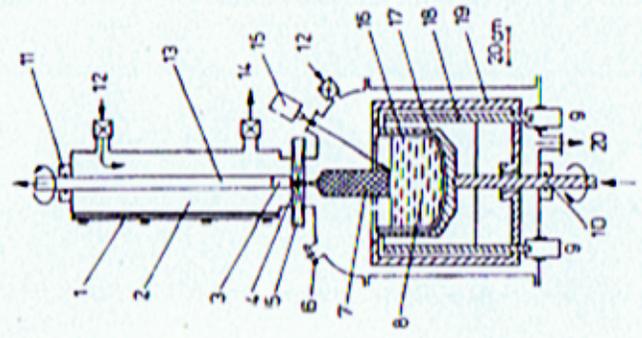
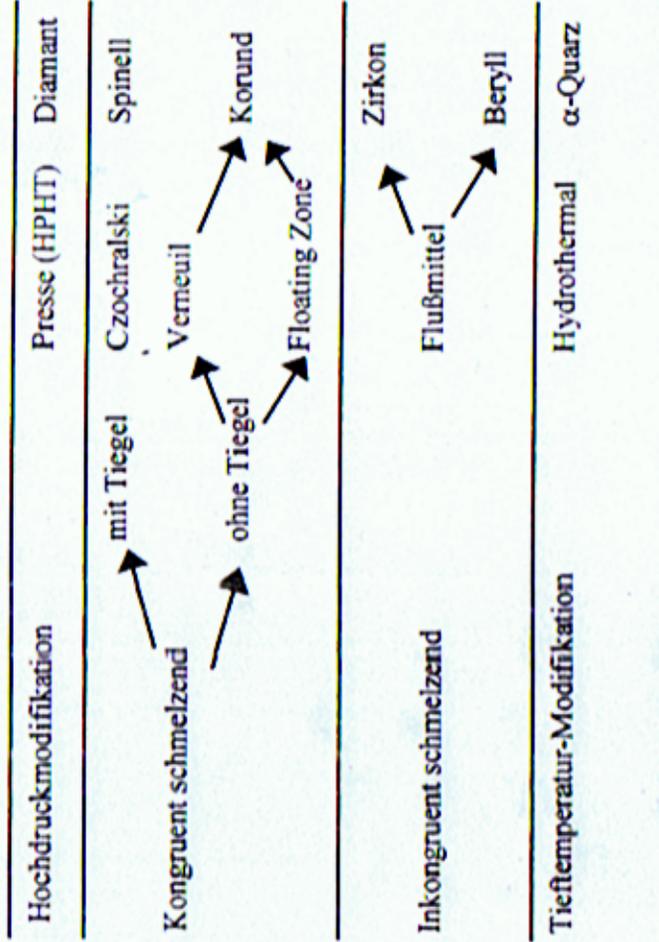
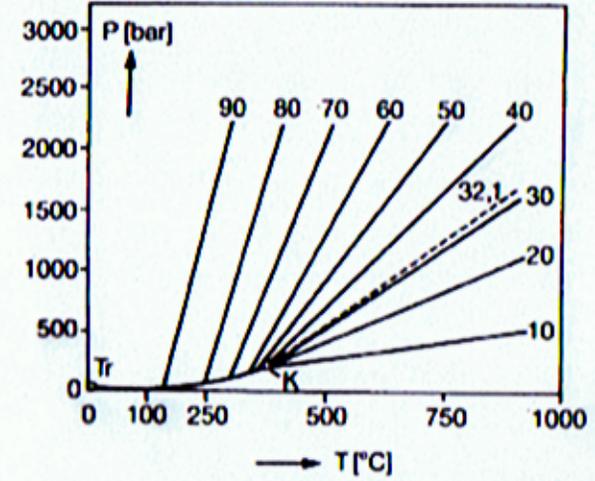
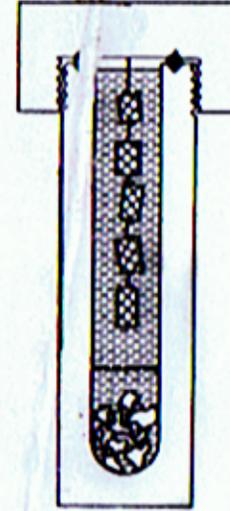


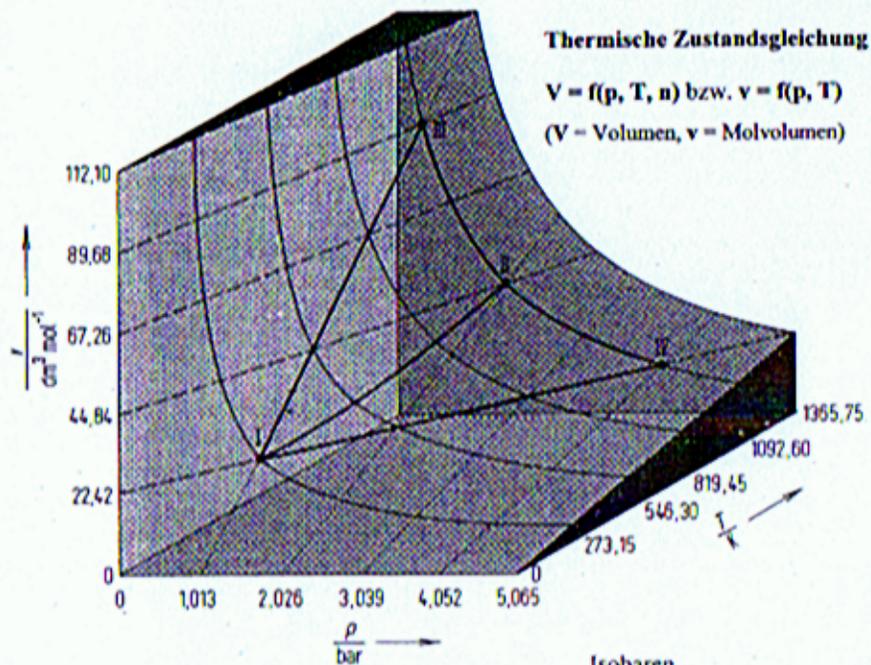
Abb. 3.2-58  
 Schema einer Zuchtapparatur zur Züchtung von Silicium nach dem Czochralski-Verfahren (nach ZILBERBERG 87)  
 1 Freizeite, 2 nach vorne zu öffnende Kammer, 3 Kristallträger, 4 Keimbildner, 5 Abgemessener Rückführer, 7 Keim, 8 Schmelze, 9 Strömungskammer, 10 Tiegelkammer, 11 Dichtung, 12 Gesteinskörnung, 13 Vakuumanschluß, 14 Sprinkler, 15 Sprinkler System zur Dichtungsüberprüfung, 16 Quarzgefäß, 17 Graphitgefäß, 18 Graphitträger, 19 Abschirmung, 20 Gesteinskörnung



## $\alpha$ -Quarz (Hydrothermalsynthese)

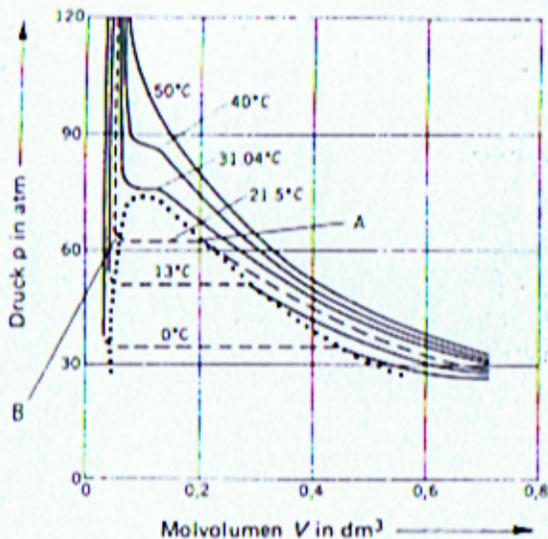


- Ausgangsmaterial: naturgewachsener Quarz oder Achat
- über der gelochten Metallscheibe (Baffle) werden Keimplatten aus  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  befestigt
- Lösungsmittel: IN NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung
- Temp.-Gradient: 390°C (unten) 380°C (oben)
- p bis 1500 bar
- bis zu 1kg schwere Einkristalle



Zustandsfläche des idealen Gases.

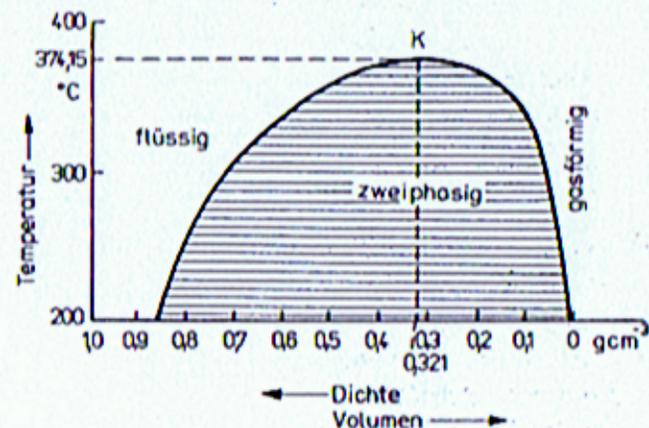
- ..... Isobaren
- Isochoren
- Isothermen



Isothermen von  $\text{CO}_2$  in der Nähe des kritischen Punktes (E. D. Eastman).

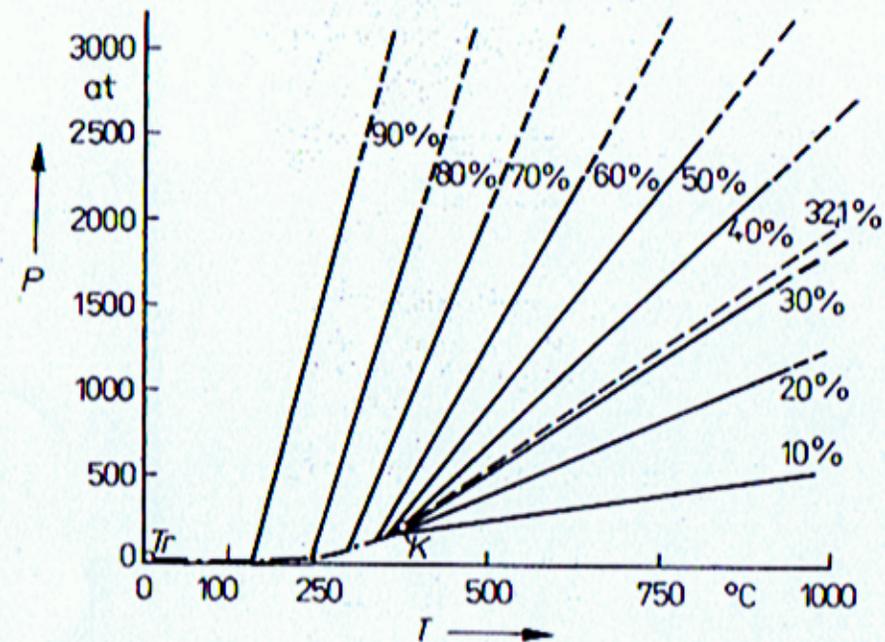
Tabelle 1.2: Daten des kritischen Druckes  $p_k$ , des kritischen Molvolumens  $V_k$  und der kritischen Temperatur  $T_k$

Gas	$p_k$ atm	$V_k$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$T_k$ K
$\text{N}_2$	33,5	0,0900	126,1
$\text{O}_2$	49,7	0,0744	153,4
$\text{CO}$	35,0	0,0900	134,0
$\text{CO}_2$	73,0	0,0957	304,3
$\text{NH}_3$	111,5	0,0724	405,6
$\text{H}_2\text{O}$	217,7	0,0450	647,2
$\text{CH}_4$	45,6	0,0988	190,2
Ar	48,0	0,0771	150,7
$\text{H}_2$	12,8	0,0650	33,3
He	2,26	0,0576	5,3
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	33,0	0,3102	470,3
$\text{CH}_3\text{OH}$	78,5	0,1177	513,1
$\text{C}_6\text{H}_6$	47,9	0,2564	561,6



$V$ - $T$ -Diagramm des Wassers (Ausschnitt; nach NACKEN 50)

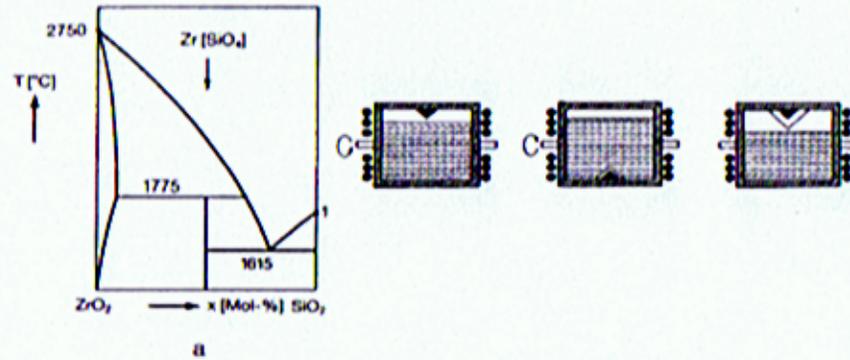
$V$  Volumen,  $T$  Temperatur,  $\rho$  Dichte,  $K$  kritischer Punkt mit den Koordinaten  $T_k = 374,15$  °C (kritische Temperatur),  $\rho_k = 0,321$   $\text{g cm}^{-3}$  (kritische Dichte, entsprechend einem kritischen spezifischen Volumen  $V_k = 3,12$   $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) sowie einem kritischen Druck  $P_k = 225,65$  at =  $2,213 \cdot 10^7$  Pa.



$P$ - $T$ -Diagramm des Wassers mit Isochoren (korrigiert nach KENNEDY et al. 58)

$P$  Druck,  $T$  Temperatur,  $K$  kritischer Punkt (vgl. Abb. 4.5.-1),  $T_r$  Tripelpunkt; Parameter: Füllungsgrad in %; gestrichelt: Isochore für die kritische Dichte  $\rho_k = 0,321$   $\text{g cm}^{-3}$ .

## Zirkon (Abkühlmethode)



Lösungsmittel muß folgende Eigenschaften besitzen:

- hohes Lösungsvermögen
- keine Mischbarkeit mit der kristallinen Phase
- niedriger Schmelzpunkt, hoher Siedepunkt
- geringe Viskosität
- hier: Li<sub>2</sub>O/MoO<sub>3</sub>

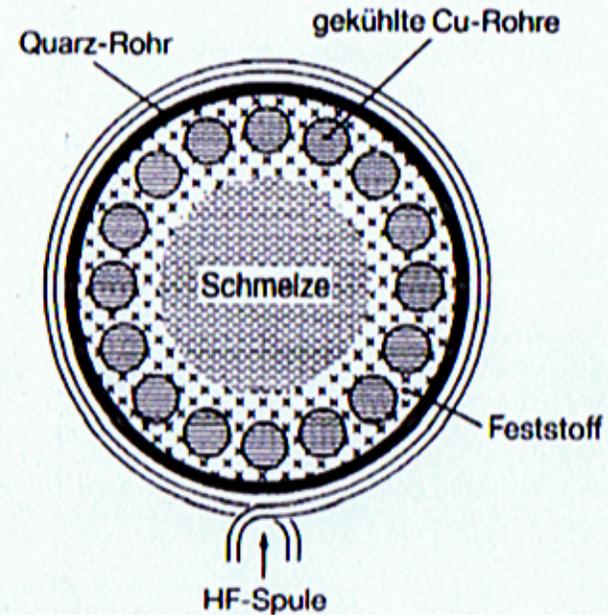
Vorgehensweise:

- Lösung wird gesättigt
- Lösung wird durch Abkühlen übersättigt (Ostwald-Miers-Bereich, keine spontane Kristallisation)
- Drehung des Tiegels
- Abkühlung des Systems mit 2 °C/min

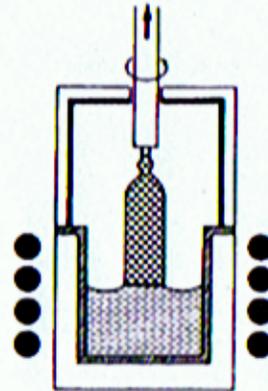
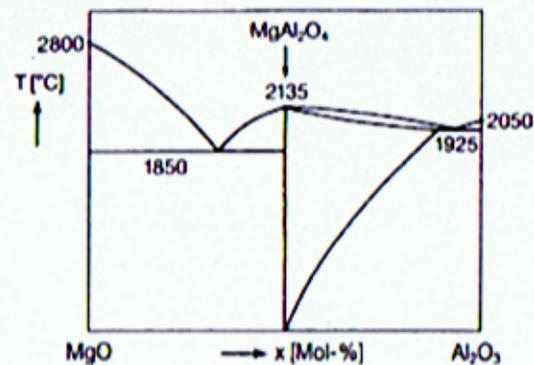
## ZrO<sub>2</sub> (kubische Modifikation, „Cirkonia“)

ZrO<sub>2</sub> (cub.) ist über 2300°C stabil, kann aber durch CaO oder Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei RT stabilisiert werden

Skull-Melting-Verfahren  
(allgemein für hochschmelzende Oxide)



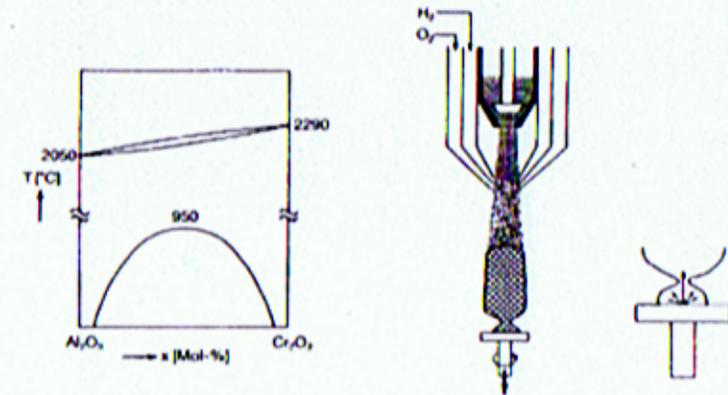
## Spinell-Synthese (Czochralski-Verfahren)



- Hochfrequenzheizung
- Iridiumtiegel (Halterung aus MgO)
- Ar/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>-Atmosphäre
- gekühlter Keimkristall wird unter Drehung (30-50 U/min) über ein Gestänge herausgezogen (1-50 mm/h)
- Schmelze erstarrt kristallographisch orientiert

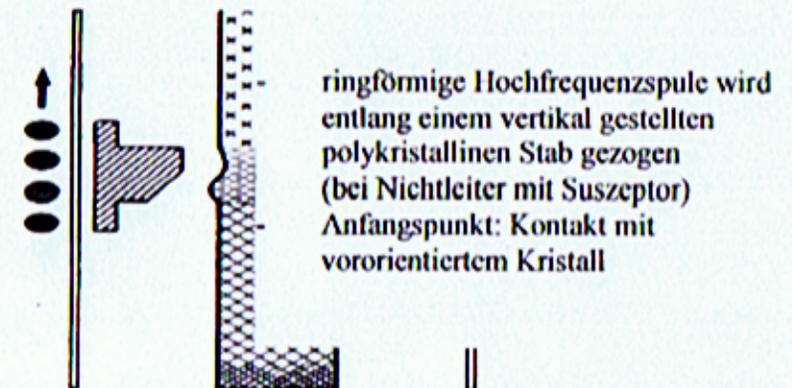
## Korund (Farbvarietät Rubin)

### a) Verneuil-Verfahren



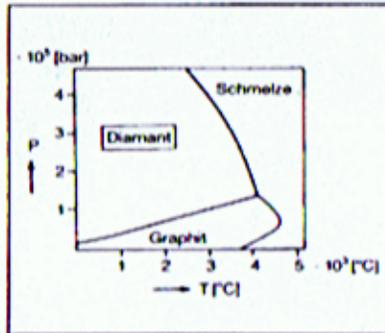
- Pulvermischung aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fällt durch einen Knallgasbrenner (Danielscher Hahn)
- vororientierter Kristall wird gedreht und nach unten bewegt

### b) Floating-Zone-Verfahren

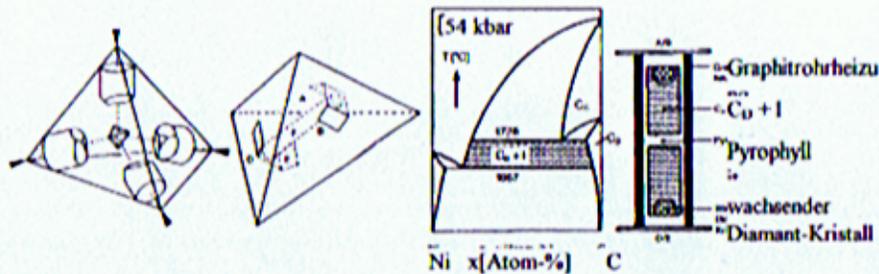


## Diamant-Synthese (HPHT-Verfahren):

p-T-Diagramm von Kohlenstoff:



Tetraederpresse:

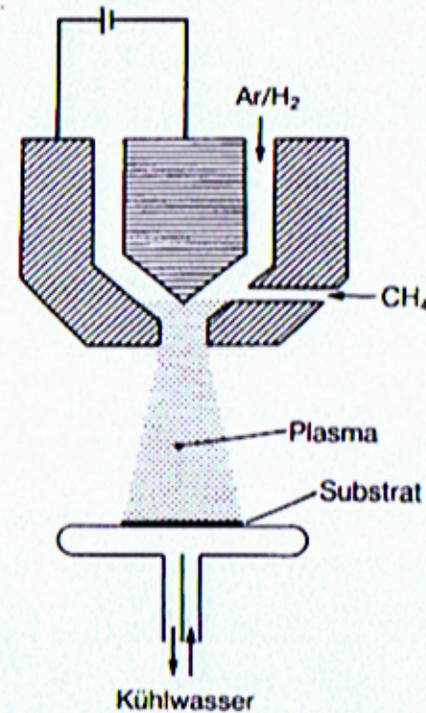


eingebettet in Pyrophyllit (Aluminiumschichtsilikat, wird unter hohem Druck plastisch)

Wachstumsrate: 1mm/Tag  
 Größe: bis 1cm  
 Weltproduktion: mehrere Tonnen/Jahr

## Diamant

DC-Plasma jet deposition (DC: direct current)



Abscheidungsrate: bis 930  $\mu m/h$

weiteres Verfahren: CVD: Chemical Vapour Deposition

dabei werden dünne Diamantschichten erzeugt