

# Synthetische Kristalle

Autor(en): **Emmenegger, F.P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =  
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **61 (1972)**

Heft 1

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-308486>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Synthetische Kristalle

F. P. EMMENEGGER

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Freiburg

## 1. Wie wächst ein Kristall?

Die Geometrie natürlicher Kristalle hat Wissenschaftler und Künstler seit Jahrtausenden fasziniert. Aber erst nach Entdeckung der Röntgenbeugung zu Beginn dieses Jahrhunderts konnte schlüssig bewiesen werden, daß die regelmäßige Form bedingt ist durch eine streng regelmäßige Anordnung der Atome, Ionen oder Moleküle, aus denen der Kristall aufgebaut ist. Das Problem, Kristalle im Laboratorium herzustellen, besteht nun darin, die submikroskopischen ( $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  cm) Kristallbausteine entsprechend dem Bauplan des Kristalls möglichst fehlerfrei über makroskopische (0,1 bis 10 cm) Distanzen anzuordnen. Man geht dazu von einer mobilen Phase, Gas oder Flüssigkeit, aus und erniedrigt die Beweglichkeit der darin vorhandenen Kristallbausteine so langsam, daß sie Zeit haben, den Platz zu finden, der ihnen im Festkörper (kondensierte Phase) nach der Bau-Ordnung des Kristalls zukommt. Der Zeitbedarf dieses geordneten Aufbaus hängt vom kristallisierenden Stoff und von experimentellen Parametern ab. Er kann innerhalb weiter Grenzen schwanken: Metallkristalle können aus ihrer Schmelze mit einer Geschwindigkeit von mehreren Dezimetern pro Stunde wachsen, was einer «bauplangemäßen» Anlagerung von mehreren hunderttausend Atomschichten pro Sekunde entspricht. Gewisse Mineralkristalle haben für ihr Wachstum vermutlich geologische Zeiträume benötigt.

Die Stabilitätsgebiete der mobilen und festen Phasen sind scharf gegeneinander abgegrenzt, doch gibt es beidseits der Grenzlinien ein Gebiet der Metastabilität (Fig. 1), in welchem sich der stabile Gleichgewichtszustand nur sehr langsam oder erst nach einem äußeren Anstoß einstellt. Man kann z. B. jede Flüssigkeit ein wenig unter den Gefrierpunkt abkühlen, ohne daß sie fest wird. Dies rührt davon her, daß für das Festwerden, d. h. die Kristallisation, zwei Vorgänge eine Rolle spielen: 1. die Keimbildung und 2. die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime. Die beiden Vorgänge haben nicht die gleiche Temperaturabhängigkeit (Fig. 2). Der durch Figur 2 illustrierte Tatbestand ist bedeutungsvoll für die Herstellung größerer Kristalle. Will man nämlich größere Kristalle züchten, so darf man die mobile Phase nur soweit unterkühlen, daß die Keimbildungshäufigkeit noch klein, die Wachstumsgeschwindigkeit aber schon merklich ist. Nur dann werden die wenigen spontan entstandenen Keime – oder ein von außen eingebrachter Keim – zu großen Individuen auswachsen. Kühlt man die mobile Phase zu weit unter die Sättigungstemperatur ab, so erhält man ein Konglomerat kleiner Kristalle, weil die Keimbildungshäufigkeit schneller zunimmt als die Wachstumsgeschwindigkeit.

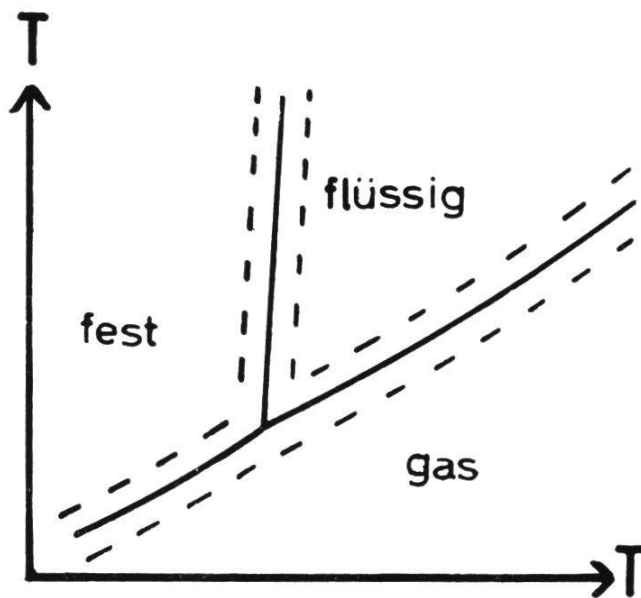


Fig. 1: Phasendiagramm eines Einstoffsystems.

Linien =  
Phasengrenzen  
Punktiert =  
metastabiler Bereich

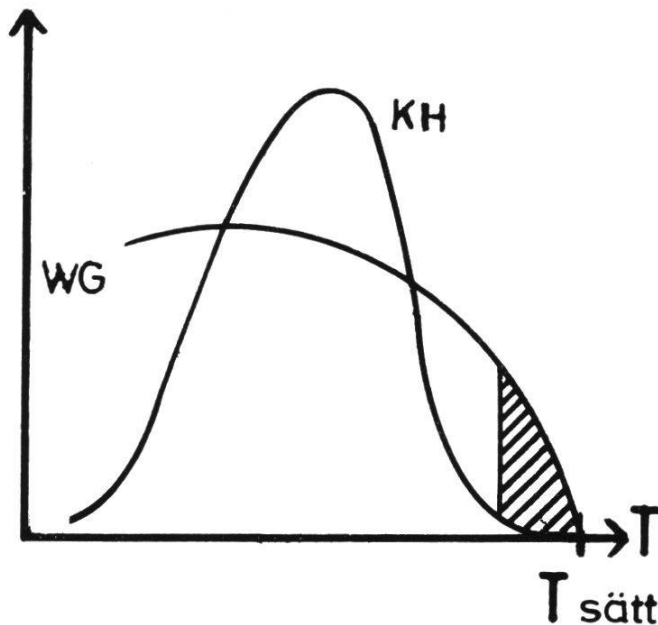


Fig. 2: Temperaturabhängigkeit von Keimbildungshäufigkeit (KH) und Wachstumsgeschwindigkeit (WG).

Schraffiert =  
metastabiler Bereich

## 2. Technische Kristallsynthese

«Art and Science of Growing Crystals» ist der Titel eines Buches über Kristallzucht. Wie Kunst und Wissenschaft ihren Niederschlag in zahlreichen Kristallzuchtverfahren gefunden haben, soll an ein paar Beispielen gezeigt werden.

### 2.1. Kristallzucht aus der Schmelze

Beim Verfahren nach Bridgman-Stockbarger (Fig. 3a) wird ein mit Schmelze gefülltes Gefäß (Tiegel, Ampulle) langsam von der oberen, wärmeren in die untere, kältere Zone eines Ofens abgesenkt. Sobald in der untersten Spitze des Gefäßes die Übersättigung genügend groß ist, bilden sich dort spontan Kristallkeime, von denen aber nur der Keim mit der günstigsten Orientierung (Kristallrichtung mit größter Wachstumsgeschwindigkeit parallel zur Gefäß-

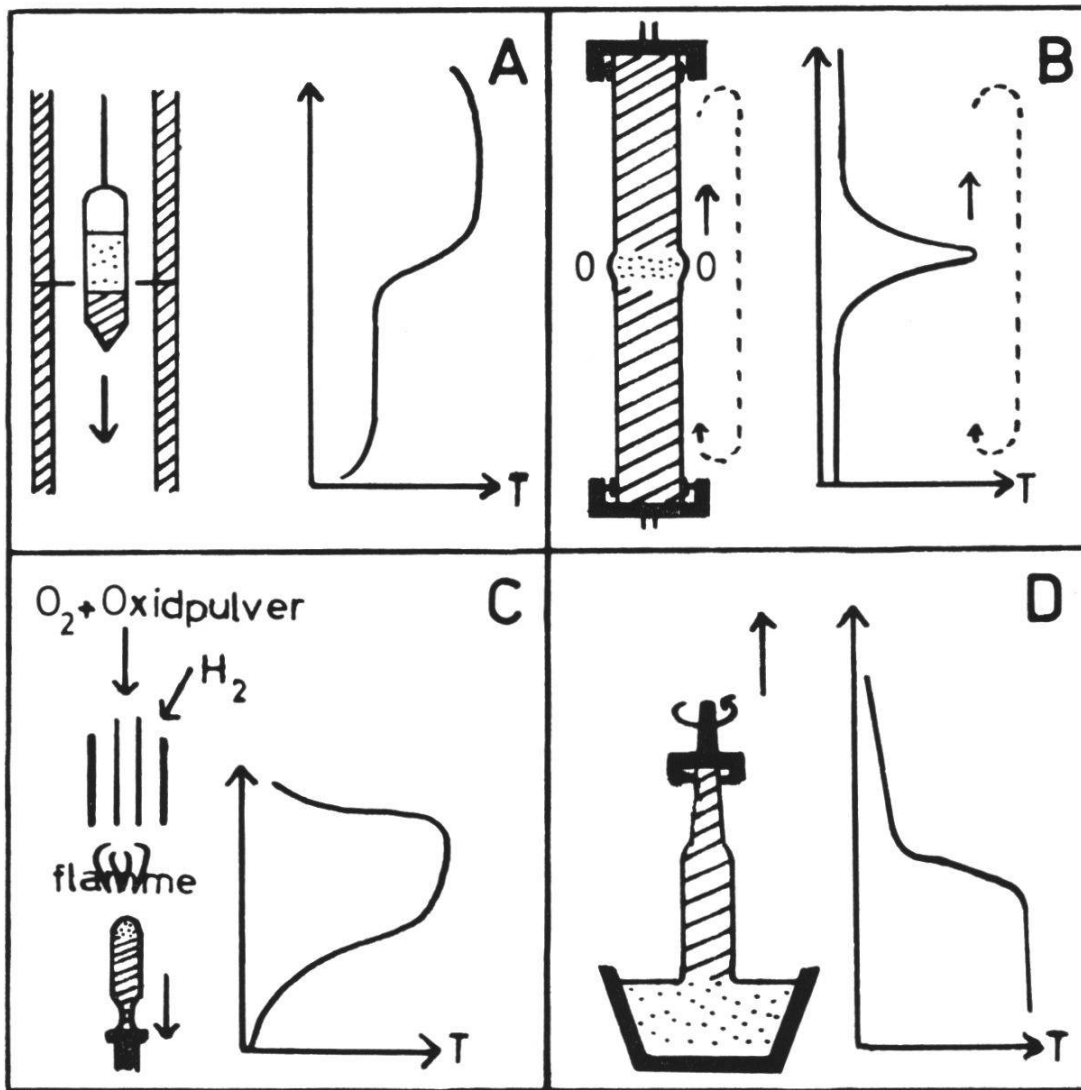


Fig. 3: Kristallzucht aus der Schmelze.

a) Bridgman – Stockbarger  
b) Floating-zone

c) Verneuil  
d) Czochralski

Achse) zu einem gefäßfüllenden Kristall auswächst. U. a. werden nach diesem Verfahren kilogrammschwere Einkristalle von Alkalihalogeniden hergestellt.

Verschiedene Schmelzzuchtverfahren leiten sich vom Pfann'schen Zonenschmelzen ab. Zur Herstellung von Siliziumeinkristallen für die Elektronik-Industrie wird z. B. mit einem beweglichen Heiz-Ring eine schmale geschmolzene Zone mehrmals in gleicher Richtung durch einen senkrechten Siliziumstab bewegt, der nur an den Enden festgehalten wird (sog. floating-zone-Verfahren, Fig. 3b). Man erreicht dadurch eine Reinigung des Materials und gleichzeitig eine Rekristallisation, die schließlich zu einem monokristallinen Stab führt.

Saphir, Rubin, Spinell und viele andere Oxide werden häufig nach dem Flammenschmelz-Verfahren von Verneuil (Fig. 3c) gezüchtet. Man läßt dabei feines Oxidpulver durch eine Knallgasflamme fallen, unter der sich ein Keim-Kristall befindet. Die Oxidkörnchen schmelzen in der Flamme und die Tröpfchen

fallen auf den Keimling, wo sie zu einem birnenförmigen, viele Gramm schweren Kristall integriert werden. Nur ein Kenner kann unter dem Mikroskop synthetische von natürlichen Rubinen unterscheiden. Synthetische Rubine, wie sie z. B. als Achslager in Uhren verwendet werden, sind aber rund 10 000 mal billiger als natürliche.

Für die Elektronik-Industrie ist heute das Kristallzuchtverfahren nach Czochralski (Fig. 3d) das wichtigste. Dabei wird ein Impfkristall mit einer stationären Schmelze in Kontakt gebracht. Da die Schmelze an der Berührungsstelle mit dem Impfling erstarrt, kann man durch langsames Anheben des Impflings einen Kristallstab «aus der Schmelze ziehen».

## 2.2. Kristallzucht aus Lösung

Die Überstättigung der mobilen Phase als notwendige Bedingung für das Kristallwachstum (von der diffusionskontrollierten Rekristallisation von Festkörpern wird hier abgesehen), kann bei der Kristallzucht aus Lösung auf zwei Arten erreicht werden:

- a) durch Verdampfen des Lösungsmittels;
- b) durch Abkühlen der Lösung (normales Löslichkeitsverhalten vorausgesetzt).

Das Verfahren a) ist für viele wasserlösliche Salze experimentell besonders einfach und mit der Gewinnung von Kochsalz durch Eindunsten von Meerwasser wohl der älteste Prozeß zur künstlichen Herstellung von Kristallen. Für die Technik ist aber das Verfahren b) wichtiger. Damit man zur Herstellung großer Kristalle nicht unhandliche Mengen von Lösungsmitteln braucht, läßt man das Lösungsmittel zwischen einem Nährraum (höhere Temperatur, größere Löslichkeit) und einem Wachstumsraum (tiefere Temperatur, kleinere Löslichkeit) zirkulieren (Fig. 4a). Kristalle von Seignettesalz, Ammoniumdihydrogenphosphat und viele viele andere werden so aus wäßriger Lösung gezüchtet. Muß man als Lösungsmittel Salz- oder Metallschmelzen verwenden, so steigen die experimentellen Schwierigkeiten mit der Temperatur und der chemischen Reaktivität des Lösungsmittels. Auf diese sog. Flux-Verfahren wird hier trotz ihrer großen Bedeutung nicht eingegangen.

Die Hydrothermalsynthese (Fig. 4b) ist ebenfalls ein Lösungszucht-Verfahren, doch befindet sich das Lösungsmittel (meist Wasser) im überkritischen Zustand, wo sich Gase und Flüssigkeiten nicht mehr unterscheiden. Die Kristallzucht findet also bei hohen Drucken (einige 1000 atm) und hohen Temperaturen (einige 100°C) in entsprechend konstruierten Stahlzylindern, sog. Autoklaven, statt. Die oben erwähnte Zirkulation des Lösungsmittels wird erreicht, indem man das untere Ende des Autoklaven etwas wärmer hält als das obere. Dann bilden sich Konvektionsströme aus, mit denen gelöstes Material vom wärmeren Nährraum zum kälteren Wachstumsraum transportiert wird.

## 2.3. Kristallzucht aus der Gasphase

Unterkritische, gasförmige Lösungen verwendet man u. a. bei der Kristallzucht mittels chemischem Transport. Das Prinzip des chemischen Transports soll an einem Beispiel erläutert werden (Fig. 4c).

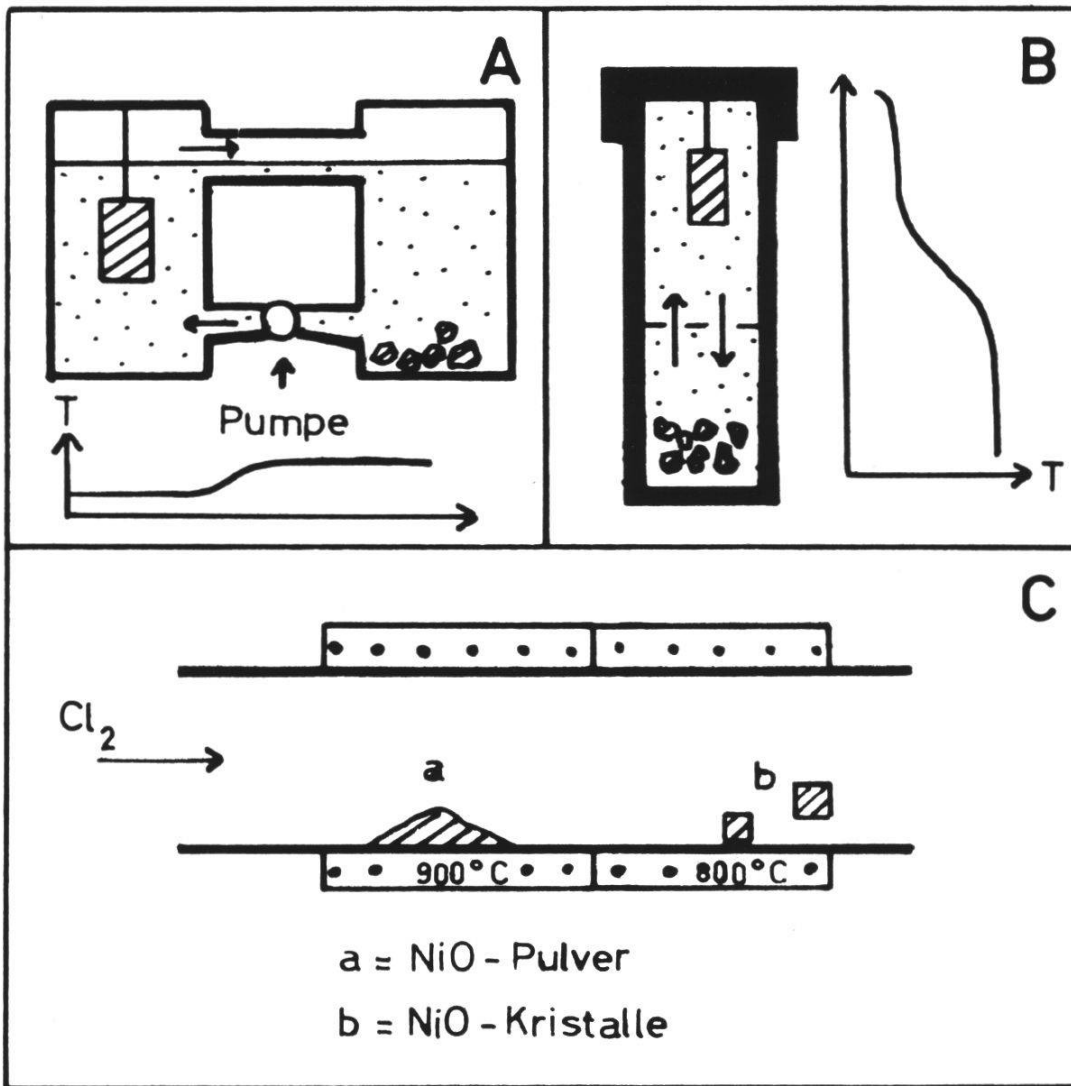


Fig. 4: Kristallzucht aus flüssiger und gasförmiger Lösung.

- a) Zirkulationsverfahren
- b) Hydrothermal
- c) Chemischer Transport von NiO

Ein Glasrohr wird in einem Doppelofen auf 900° resp. 800°C erwärmt. Im heißen Teil befindet sich Nickeloxidpulver und durch das Rohr strömt Chlorgas. Dann wird sich zwischen Nickeloxid und Chlor das folgende chemische Gleichgewicht einstellen:



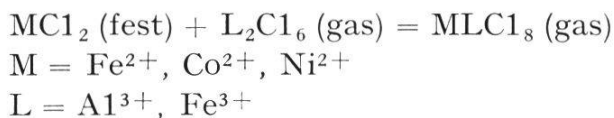
Da Enthalpie und Entropie der Hinreaktion positiv sind, wird das Gleichgewicht in der heißeren Zone mehr auf der Seite der Produkte liegen, während es in der kälteren Zone mehr auf der Seite der Edukte liegt. Das Gleichgewichtsgemisch der Gase, das bei 900°C erzeugt wurde, wird also im kälteren Teil des Rohrs bei 800°C unter Abscheidung von etwas NiO einen neuen Gleichgewichtszustand annehmen. Da die Übersättigung an NiO bei 800°C klein ist, können in

dieser Temperaturzone größere Kristalle von NiO wachsen. (Daß es sich beim Vorgang nicht etwa um eine Sublimation handelt, folgt aus dem Dampfdruck von NiO, der bei 900°C ca.  $10^{-12}$  atm beträgt). Statt in einem offenen Rohr mit Chlorstrom, kann man den chemischen Transport von NiO auch in einer geschlossenen Ampulle ausführen, in der sich ja die Gase durch Diffusion und Konvektion bewegen (vergl. Hydrothermalsynthese). Das Chlor wird dann am heißen Ampullenende laufend verbraucht und am kalten Ende laufend wieder freigesetzt. Chlor wirkt sozusagen als gasförmiges Lösungsmittel für Nickeloxid!

Wie das Nickeloxid lassen sich noch viele andere Stoffe chemisch transportieren. An das Transportgleichgewicht müssen dabei folgende Anforderungen gestellt werden:

- a)  $K \simeq 1$ ;
- b)  $\Delta S \neq 0$ ;
- c)  $\Delta S$  und  $\Delta H$  gleiches Vorzeichen;
- d) Gleichgewicht reversibel;
- e) nur gasförmige Produkte der Hinreaktion.

Da chemischer Transport nur stattfindet, wenn diese Bedingungen erfüllt sind, leuchtet es ein, daß man umgekehrt durch quantitative Beobachtung des chemischen Transports auf thermodynamische Parameter des Transportgleichgewichts zurückschließen kann. Auf diese Weise wurden z. B. die Transportgleichgewichte



untersucht. Neben thermodynamischen Parametern lieferten diese Untersuchungen auch schöne Kristalle der zweiwertigen Metallhalogenide.

Die Kristallzucht aus der Gasphase spielt heute in der Elektronik-Industrie eine immer wichtigere Rolle. Z. B. werden integrierte Schaltungen, Leuchtdioden etc. durch Abscheidung von Einkristallschichten (Epitaxie-Technik) aus der Gasphase hergestellt. Dabei spielen nebst eigentlichen Gasreaktionen (z. B.  $2\text{Zn} (\text{gas}) + \text{S}_2 (\text{gas}) = 2\text{ZnS} (\text{fest})$ ) und Sublimationen chemische Transportreaktionen eine hervorragende Rolle.

### 3. Schluß

An ein paar typischen Beispielen wurden die Möglichkeiten der Kristallzucht aus flüssiger und gasförmiger Phase gezeigt. Folgenden Kollegen und Institutionen möchte ich dafür danken, daß sie zu diesem Vortrag durch Anregungen und Demonstrationsmaterial beigetragen haben:

Prof. Dr. R. Nitsche, Freiburg i. Br.; Prof. Dr. R. Scheffold, Freiburg i. Ue.; Mitarbeiter des anorganisch-chemischen Instituts, Freiburg i. Ue.; Mineralogisches Institut, Freiburg i. Ue.; Ciba-Geigy Photochemie AG, Marly; Lonza AG, Visp; RCA-Laboratories, Zürich; Sadem SA, Courtepin.