

# Material- und Werkstoffwissenschaften

## Gliederung der Vorlesung (Teile 1-3)

### 1. Bedeutung und Einordnung

- Materialklassen
- Vernetzung mit anderen Wissenschaftszweigen

### 2. Aufbau von Festkörpern

- Ordnungsgrad und Systematik
- Mischkristalle
- Bindungsarten und strukturbestimmende Größen
- Ideal- und Realkristalle
- Phasen, Phasenumwandlungen und -diagramme
- Legierungen
- Metallische Werkstoffe
- Recycling

### 3. Halbleiter

- Grundlagen, Strukturen und Dotierungen
- Dioden und Leuchtdioden
- Solarstrahlung
- Solarzellen: Aufbau und Effizienz

*Materialien sind wie Menschen – es sind die Defekte, die sie interessant machen!  
(unbekannter Materialwissenschaftler)*

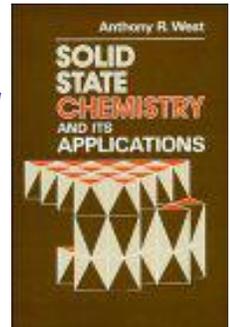
*If we don't understand the mechanism  
we blame it on the defects (unknown  
researcher)*

*Gott erschuf die Festkörper,  
aber der Teufel die Oberflächen.  
(Wolfgang Pauli)*

# Literaturempfehlungen

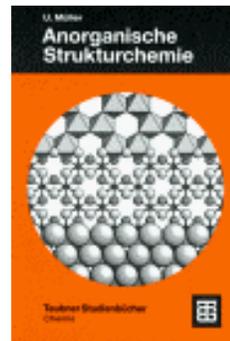
## Festkörperchemie

- **A.R. West, Grundlagen der Festkörperchemie, VCH Verlagsgesellschaft 1992**
- **L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg 1995**
- **P.W. Atkins, L. Jones, Chemie – einfach alles, Wiley-VCH 2006**



## Strukturchemie

- **U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner 1991**
- **R.C. Evans, Einführung in die Kristallchemie, De Gruyter 1976**



## Materialwissenschaften

- **D.R. Askeland, Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösungen, Spektrum Akademischer Verlag 1996**
- **W. Göpel, C. Ziegler, Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft 1996**



## Werkstoffe

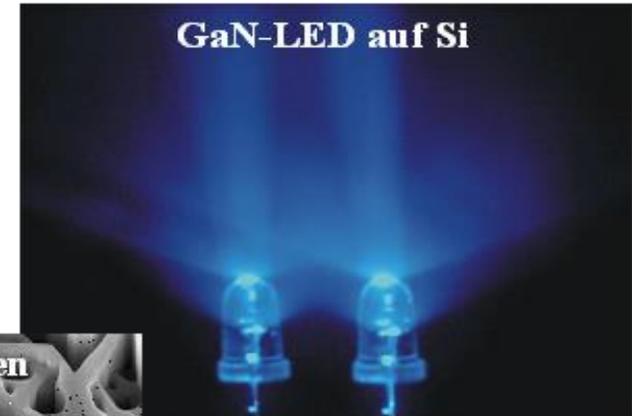
- **H. Briehl, Chemie der Werkstoffe, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft 1995**
- **E. Roos, K. Maile, Werkstoffkunde für Ingenieure, Springer-Verlag 2002**
- **E. Hornbogen, Werkstoffe, Springer-Verlag, 12. Auflage 2019**

# 1. Bedeutung und Einordnung

## Beispiele für Forschung an neuen Materialien

**(Ga,Al,In)N**

- Blau emittierende Leuchtdioden & Laserdioden
- High-Mobility-Transistoren
- Sensoren



**(Zn,Cd,Mg)O**

- UV/Blau emittierende Lichtquellen
- Spintronik
- Polaritonenlaser
- Nanopartikel als Emulsionsadditive



**Nitride und Oxynitride, z.B. TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> und (Ba,Sr,Ca)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu**

- Gelb- und Rotpigmente
- Leuchtstoffe für blaue Leuchtdioden
- Hartkeramiken:  $\alpha$ -SiAlON und  $\beta$ -SiAlON

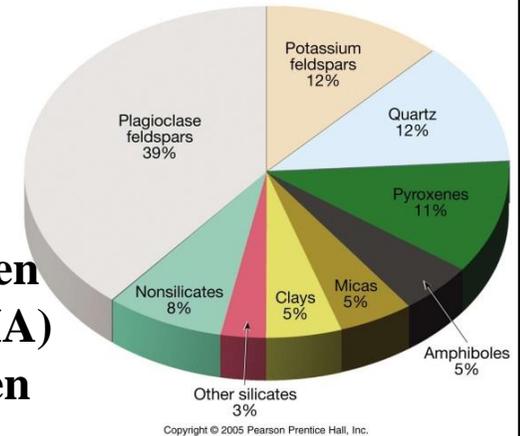


# 1. Bedeutung und Einordnung

## Beispiele für Forschung an neuen Materialien

### Startpunkt: Kristallstruktur und Stabilität

- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): 187000 Einträge
- Mineralien (Mineral Inspired Approach): Mehr als 5600 Mineralien 2021 bekannt, gemäß International Mineralogical Association (IMA)
- Festkörperchemie: Suche & Beschreibung neuer Kristallstrukturen



### Prototypen

- Etwa 9100 Materialien für die Ingenieurwissenschaften
- Weiterentwicklung durch Dotierung, Mischkristallbildung, Prozessoptimierung, Simulationsrechnungen usw.
- Anpassung an neue Anwendungen, z.B.  $\text{TiO}_2$  (Farbpigment → Katalysatoren, Graetzellen, Lebensmitteladditiv)

### Einteilung

- Nach Strukturtyp: Granat, Magnetoplumbit, Monazit, Olivin, Perowskit, Wurtzit, ...
- Nach der chemischen Natur: Aluminate, Borate, Carbonate, Silikate, Sulfate, Sulfide, ...
- Nach der Funktion: Dielektrika, Elektriika, Isolatoren, Katalysatoren, Magnetika, Optika

# 1. Bedeutung und Einordnung

## Materialklassen: "Elektrika"

Materialtyp (-eigenschaft)	Verbindung	Anwendungs(gebiet)
Metallische Leiter	Cu, Ag, Au, Al	Elektrotechnik
Niederdimensionale metallische Leiter	$K_2[Pt(CN)_4]$ , $(SN)_x$ , CNTs	Feldemissionskathoden, Nanoleiter
	Hexagonales $C_x$ (Graphit)	Elektroden
Halbleiter	Si, Ge, GaAs	Dioden, Transistoren, ICs
	Si, Cu(In,Ga)(S,Se) <sub>2</sub>	Solarzellen (Photovoltaik)
	GaAs, (Al,In,Ga)P, (Al,In,Ga)N, ZnTe	LEDs, Diodenlaser, Photodioden
	$Li_{0.05}Ni_{0.95}O$	Thermistoren
	Se	Photoleiter
	$SnO_2:In$	Transparente Elektroden, O <sub>2</sub> -Sensor
Thermoelektrische Materialien	$Bi_2Te_3$ , PbTe	Thermoelektrische Kühler
Supraleiter	$Nb_3Sn$	Hochfeldmagnete
	$YBaCu_3O_7$	Widerstandsloser Stromtransport
Ionenleiter	$MnO_2$	Kathodenmaterial in Batterien
	$NaAl_{11}O_{17}$ (β-Alumina), $Li_3N$	Langzeitbatterien, Akkus
	$ZrO_2:Y$ , $ZrO_2:Ca$	O <sub>2</sub> -Sensoren (Lambda-Sonde)

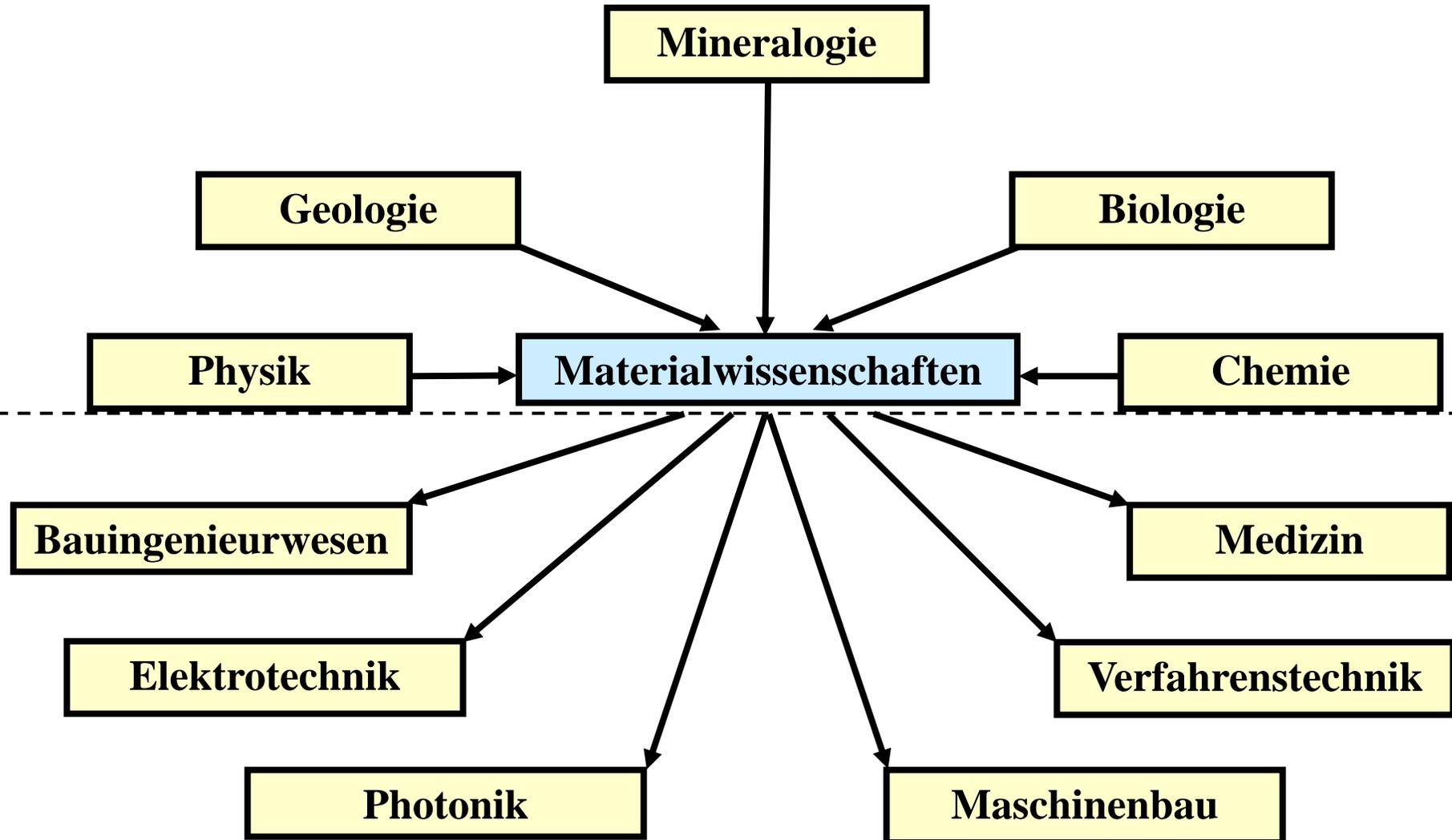
# 1. Bedeutung und Einordnung

## Materialklassen: "Dielektrika", "Magnetika" und "Optika"

Materialtyp (-eigenschaft)	Verbindung	Anwendungs(gebiet)
Piezoelektrika	$\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PZT)	Elektroakustik: Mikrophone, Lautsp.
Pyroelektrika	ZnO	IR-Detektoren
Ferroelektrika	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{PbTiO}_3$ , $\text{SiO}_2$	Kondensatoren, Sensoren
Ferro- und Ferrimagnete	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{SmCo}_5$	Dauermagnete
	Fe, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CrO}_2$	Audio- und Videobänder
	$\text{MFe}_2\text{O}_4$ (Ferrite), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Motoren, Transformatoren
	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)	Informationsspeicher
	$\text{FeBO}_3$	Magnetooptik: Lichtmodulation
Farbige Pigmente	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , CdS, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$	Farbfilter, Dispersionsfarben
Photolumineszenzpigmente - UV - Blau	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$	Leuchtstofflampen
	$(\text{Y,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	weiße pcLEDs
Kathodolumineszenzpigmente	$\text{ZnS}:\text{Ag}$ , $\text{ZnS}:\text{Cu}$ , $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$	Kathodenstrahlröhren
Röntgenlumineszenzpigmente (Szintillatoren)	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ , $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ , $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr,Ce,F}$	Positronenemissionstomographen
Stimulierte Lichtemission	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ , $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ , $\text{LiYF}_4:\text{Pr}$ , $\text{YVO}_4:\text{Nd}$	Festkörper-Laser

# 1. Bedeutung und Einordnung

## Vernetzung mit anderen Natur- und Ingenieurwissenschaften

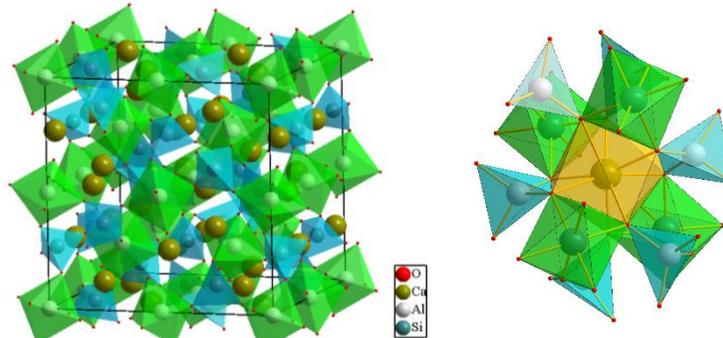


# 1. Bedeutung und Einordnung

## Mineralogie als Basis der Materialwissenschaften und Werkstoffe

- **Bisher: ~ 5600 Mineralien** in der Erdkruste beschrieben (→ Mineralienatlas)
- „**Mineral-Inspired Approach**“: Suche nach neuen Materialtypen auf Basis der Kenntnis von Mineralien

Beispiel: **Natürliche Granate**

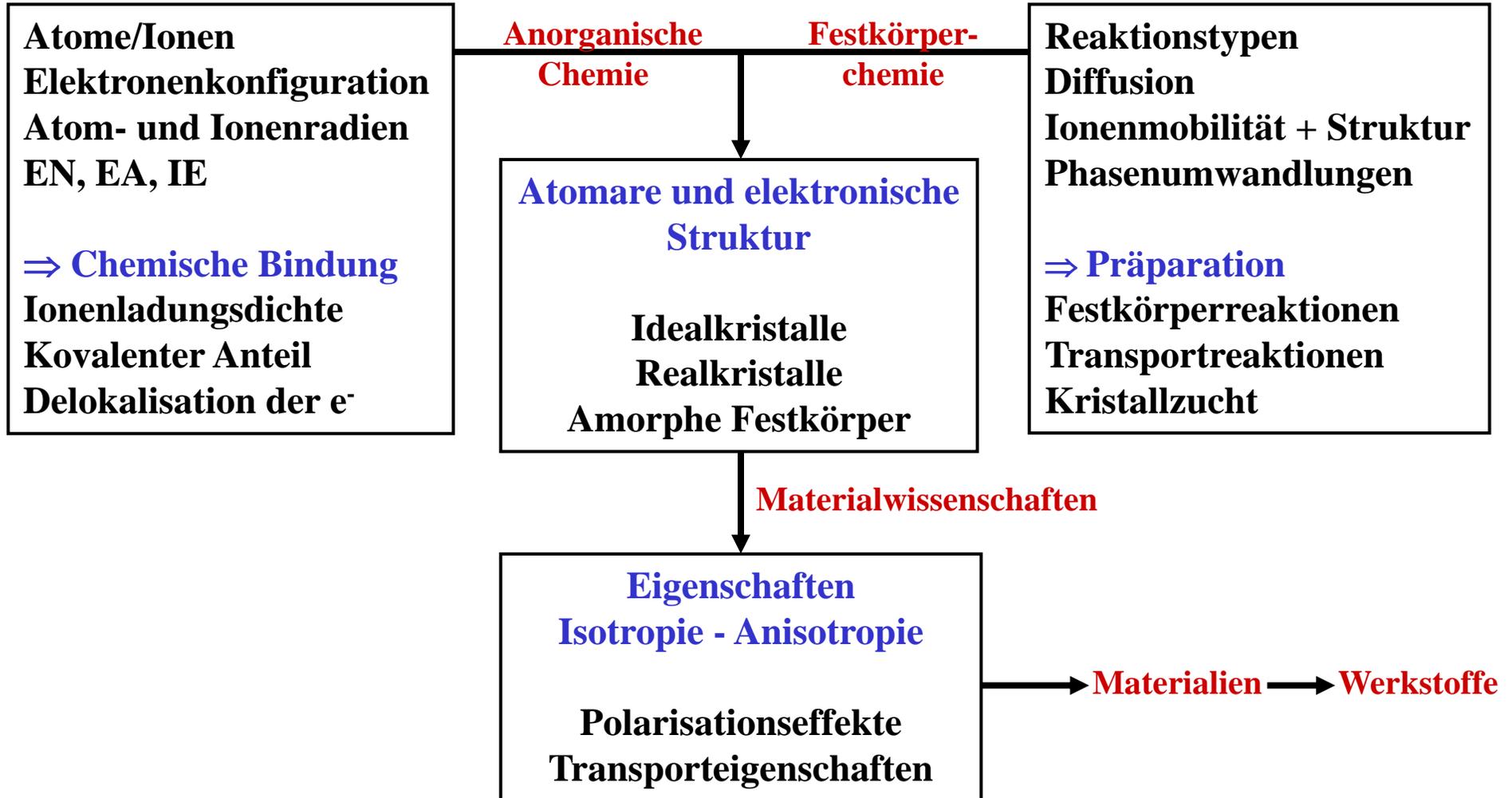


- **Pyrop**  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
- **Grossular**  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} \rightarrow \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}, \text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}, \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}, \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
- **Uwarowit**  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
- **Andradit**  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
- **Spessartin**  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
- **Almandin**  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$



# 1. Bedeutung und Einordnung

## Vernetzung mit der Chemie



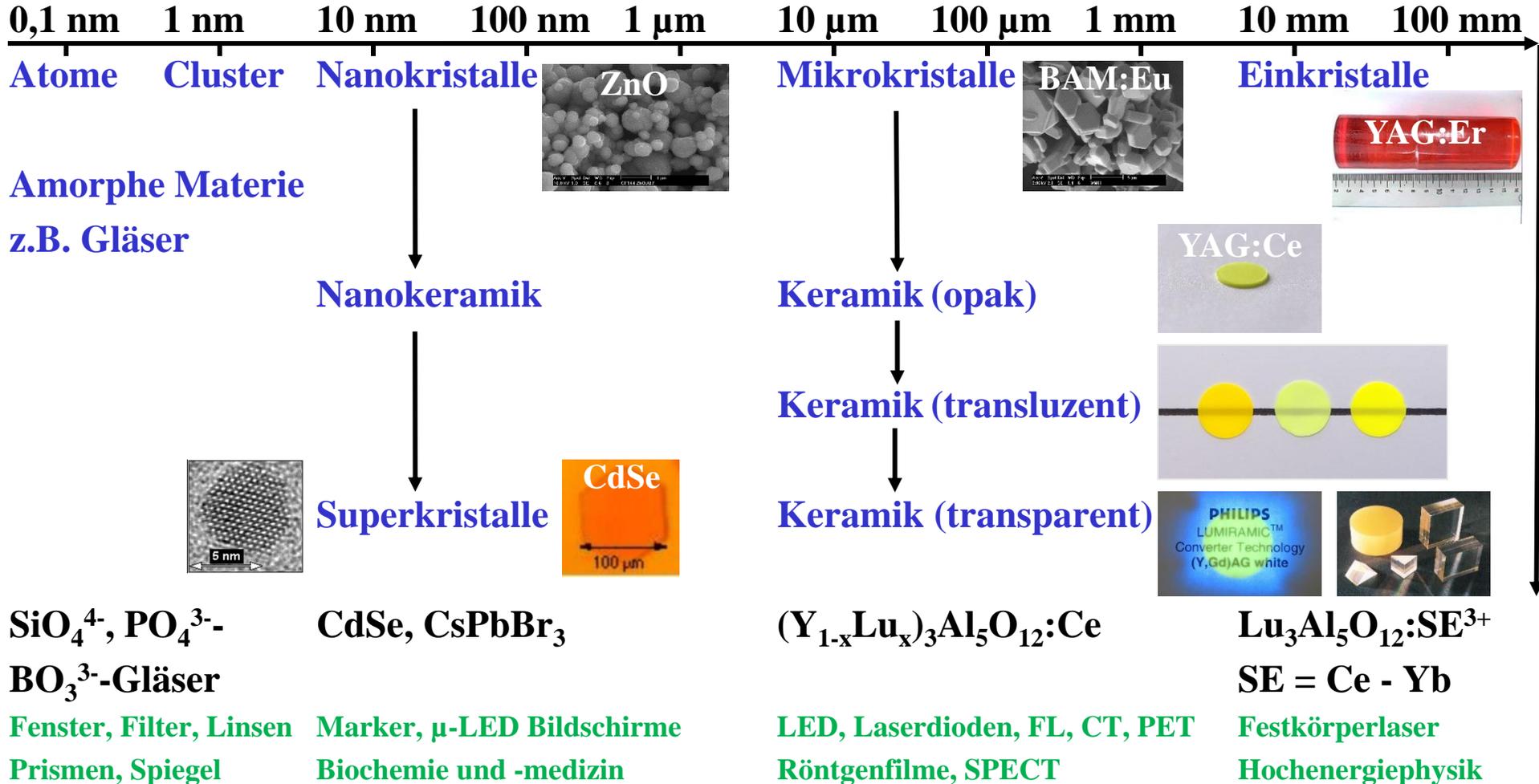
# 1. Bedeutung und Einordnung

## Vergleich zwischen Molekül- und Festkörperchemie

	Molekülchemie	Festkörperchemie
<b>Stöchiometrie</b>	<b>Daltonide: Definierte Zusammensetzung</b>	<b>Berthollide: Nichtstöchiometrie, da Baufehler, Mischkristallbildung etc. häufig sind</b>
<b>Bindung</b>	<b>Nur kovalent: Gerichtet, geringe Reichweite, lokalisierte Elektronen MO-Beschreibung, Strukturvorhersage</b>	<b>Kovalent, ionisch, metallisch: Ungerichtet, große Reichweite Elektronische Bandstruktur, komplexe Strukturvorhersage</b>
<b>Isomerie</b>	<b>Rein topologisch</b>	<b>Polymorphie, Phasenumwandlungen</b>
<b>Synthesen</b>	<b>Endotherme Chemie: Gezielter Auf- und Abbau, kinetisch kontrolliert</b>	<b>Exotherme Chemie: Diffusion, thermodynamisch kontrolliert</b>
<b>Reinigung</b>	<b>Flüchtigkeit erleichtert Trennung mit physikalischen Methoden</b>	<b>Unlöslich, nicht unzersetzt verdampfbar</b>
<b>Charakterisierung</b>	<b>IR, MS, NMR</b>	<b>XRD, XRF</b>
<b>Eigenschaften</b>	<b>(Keine) kooperativen Wechselwirkungen Struktur-Wirkungs-Beziehung → Biochemie, Medizin, Pharmazie</b>	<b>Kooperative Wechselwirkungen Struktur-Eigenschafts-Beziehung → Materialwissenschaften</b>

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Ordnungsgrad



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Systematik - Kristalline vs. amorphe Festkörper

### Kristalline Festkörper

Idealkristalle	Mathematische, räumlich periodische Abstraktion der realen Kristalle
Realkristall	Idealkristall + Baufehler + Verunreinigungen (Dotierungen)
Einkristall	Kristall, dessen Bausteine ein einheitliches und homogenes Gitter bilden

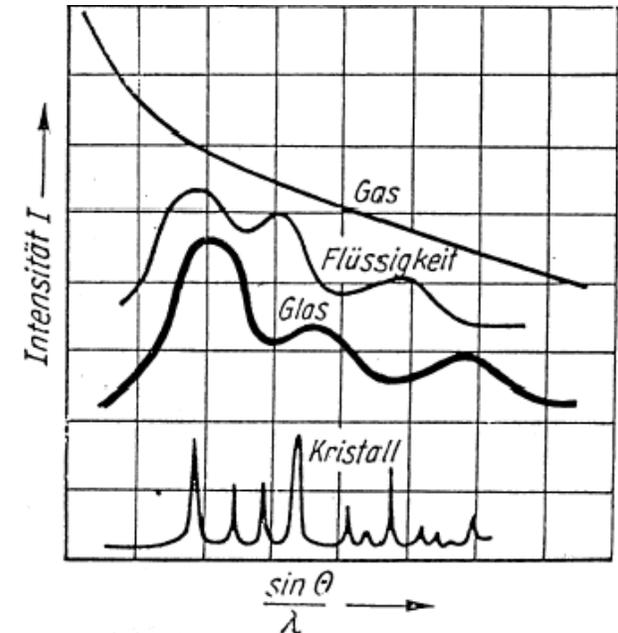
Allgemein: Elemente (A) und Verbindungen (AB, AB<sub>2</sub>, etc...)  
im festen Phasenzustand (s)

### Amorphe Festkörper

Nur Nahordnung, keine Fernordnung, d.h. auch  
keine reguläre Röntgenbeugung

Bsp.: Gläser - anorganische → Quarzglas, Borosilikatglas

- organische → Polymethylmethacrylat PMMA, Polycarbonat PC



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Systematik - Stöchiometrie

**Binär**                    **1 Kationensorte**

**Ternär**                    **2 Kationensorten**

**Quaternär**                **3 Kationensorten**

**Keine Mischkristalle!**

	Halogenide	Oxide	Nitride	Sulfide
<b>Binär</b>	MX MX <sub>2</sub> MX <sub>3</sub> MX <sub>4</sub>	M <sub>2</sub> O <b>MO</b> M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MO <sub>2</sub> M <sub>2</sub> O <sub>5</sub> MO <sub>3</sub> M <sub>2</sub> O <sub>7</sub> MO <sub>4</sub>	M <sub>3</sub> N M <sub>3</sub> N <sub>2</sub> MN M <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	M <sub>2</sub> S   MS M <sub>2</sub> S <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> M <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
<b>Ternär</b>	M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> X <sub>3</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> X <sub>4</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> X <sub>5</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> X <sub>6</sub>	M <sup>1</sup> <sub>2</sub> M <sup>2</sup> O <sub>2</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> O <sub>3</sub> <b>M<sup>1</sup>M<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> N <sub>2</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> <sub>2</sub> N <sub>5</sub> M <sup>12</sup> M <sup>2</sup> <sub>5</sub> N <sub>8</sub> M <sup>1</sup> <sub>3</sub> M <sup>2</sup> <sub>6</sub> N <sub>11</sub>	M <sup>1</sup> <sub>2</sub> M <sup>2</sup> S <sub>2</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> S <sub>3</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> <sub>2</sub> S <sub>4</sub> M <sup>1</sup> <sub>2</sub> M <sup>2</sup> <sub>4</sub> S <sub>6</sub>
<b>Quaternär</b>	M <sub>1</sub> M <sub>2</sub> M <sub>3</sub> X <sub>6</sub>	M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> <sub>2</sub> M <sup>3</sup> <sub>3</sub> O <sub>6</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> <sub>5</sub> O <sub>10</sub> <b>M<sup>1</sup>M<sup>2</sup>M<sup>3</sup><sub>10</sub>O<sub>17</sub></b> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> N <sub>3</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> <sub>4</sub> N <sub>7</sub> M <sup>1</sup> <sub>3</sub> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> <sub>6</sub> N <sub>11</sub> M <sup>1</sup> <sub>5</sub> M <sup>2</sup> <sub>5</sub> M <sup>3</sup> <sub>11</sub> N <sub>23</sub>	M <sup>1</sup> <sub>2</sub> M <sup>2</sup> M <sup>3</sup> S <sub>4</sub> M <sup>1</sup> M <sup>2</sup> <sub>3</sub> M <sup>3</sup> <sub>2</sub> S <sub>5</sub>

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Systematik - Übersicht der Verbindungstypen

Gruppe	Verbindungstyp	Beispiele
A	Elemente	A1: Cu-Typ c.c.p., A2: W-Typ b.c.c., A3: Mg-Typ h.c.p., A4: Diamant-Typ
B	AB	B1: NaCl, B2: CsCl, B12: BN
C	AB <sub>2</sub>	C4: TiO <sub>2</sub> , C6: CdI <sub>2</sub>
D	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub>	D1: NH <sub>3</sub>
E	Mehr als 2 Atomsorten ohne zusammengehörige Baugruppen	PbFCl
F	Mit Baugruppen aus 2 oder 3 Atomen	F1: KCN
G	Mit Baugruppen aus 4 Atomen	G1: MgCO <sub>3</sub>
H	Mit Baugruppen aus 5 Atomen	H2: BaSO <sub>4</sub>
L	Legierungen	CuAu
M	Mischkristalle	(Y,Eu) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	Organische Verbindungen	O1: CH <sub>4</sub>
S	Silicate	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Mischkristalle - Typen

### Einlagerungsmischkristall

Verbindung aus mindestens zwei Elementen, wobei die kleinere, meist nicht-metallische Komponente Zwischengitterplätze besetzt.

Bsp.: FeC, WC, Ti<sub>2</sub>H, Fe<sub>2</sub>N, TiB<sub>2</sub>

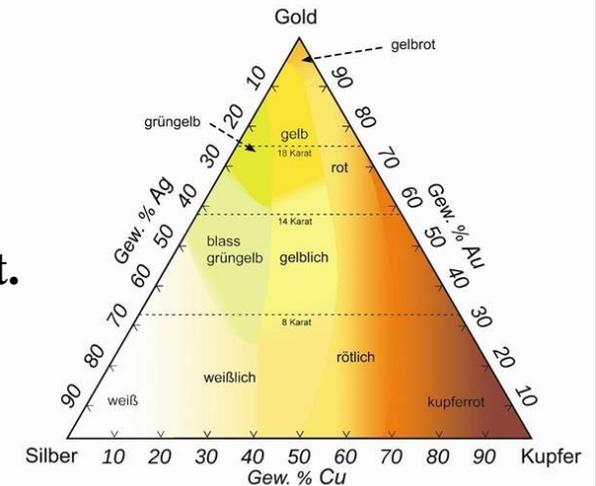
### Substitutionsmischkristall

Mischkristall, bei dem mindestens zwei Stoffe einen gemeinsamen Kristall bilden und die Atome der zweiten Komponente auf regulären Gitterplätzen der ersten Komponente sitzen. Triebkraft ist die Entropie, welche die Mischenthalpie überkompensiert.

Bsp.: La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S, K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>, Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>, Ag<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub> mit x = 0.0 - 1.0

### Lückenlose Mischkristallbildung nur, wenn

1. beide Elemente/Verbindungen im gleichen Gittertyp kristallisieren (Isotypie).  
→ **Vegard'sche Regel:**  $a_{AB} = a_A(1-x_B) + a_Bx_B$  mit a = Gitterkonstante
2. die Atom/Ionenradiendifferenz kleiner als etwa 15% (RT) bzw. 20% (hohe Temp.) ist.
3. beide Atome/Ionen ähnliche Valenz und Elektronegativität aufweisen.



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Substitutionsmischkristalle

### Konsequenzen

- Mischkristallbildung eher durch Kationen- als durch Anionensubstitution
- Liegen beide Endglieder in anderen Strukturtypen vor, können Mischkristalle nur in eingeschränkten Zusammensetzungsbereichen entstehen  
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  Forsterit       $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$        $x < 0,4$   
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  Willemit       $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$        $x < 0,4$
- Liegen ungleiche Valenzen vor, muss Ladungskompensation erfolgen  
 $\text{Ca}^{\text{II}}_3\text{Al}_2\text{Si}^{\text{IV}}_3\text{O}_{12} \rightarrow (\text{Ca}^{\text{II}}_{1-a}\text{Y}^{\text{III}}_a)_3\text{Al}_2(\text{Si}^{\text{IV}}_{1-a}\text{Al}^{\text{III}}_a)_3\text{O}_{12} \rightarrow \text{Y}^{\text{III}}_3\text{Al}_2\text{Al}^{\text{III}}_3\text{O}_{12}$
- Verbindungen, die lückenlose Mischkristalle bilden, lassen sich nur schwierig in die Endglieder zerlegen  
⇒ Lanthanoidverbindungen, wie z.B.  $\text{LnPO}_4$  (Monazit, Xenotim) oder  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Bixbyit)

### Schreibweisen

	<u>Chemie</u>	<u>Materialwissenschaft</u>	<u>Laserphysik</u>
• $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$	$(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$	<b><math>\text{Mn}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4</math></b>
• $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$	$(\text{La},\text{Ce},\text{Tb})\text{PO}_4$	$\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$	<b><math>\text{Ce},\text{Tb}:\text{LaPO}_4</math></b>
• $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$(\text{Y},\text{Nd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	<b><math>\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}</math></b>

# 2. Aufbau von Festkörpern

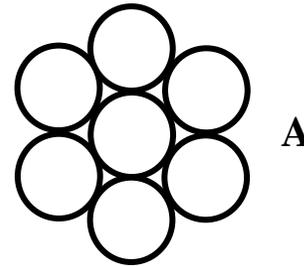
## Bindungsarten und strukturbestimmende Größen

Bindungsart	Kovalent	Ionisch	Metallisch
$\Sigma EN$	Groß	Mittel	Klein
$\Delta EN$	Klein	Groß	Klein
Energiegewinn	LCAO (je 2 AOs)	IE, EA, Coloumb	LCAO (alle AOs)
Art der Bindung	gerichtet	ungerichtet	ungerichtet
Reichweite der Bindung	kurz	mittel	weit
Koordinationszahl	1 - 4	4 - 8	8 - 24
Radien	Kovalente Einfachbindungsradien	Ionenradien	Metallische Radien
Strukturkonzepte	VSEPR	Dichte Packung der Anionen mit bes. Lücken	Dichteste Packung
Eigenschaften der 3-dim. Verbindungen	Sehr hart Isolatoren/ Halbleiter	Hart, spröde Isolatoren	Duktil Leiter

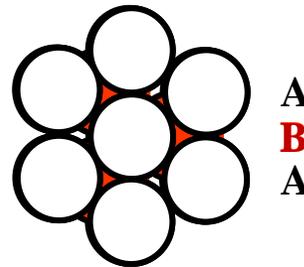
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Metallstrukturen

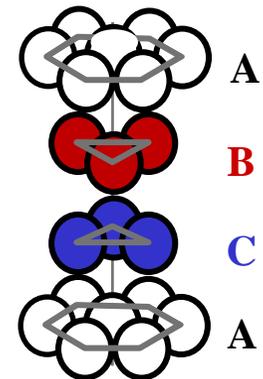
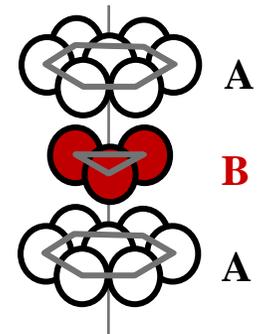
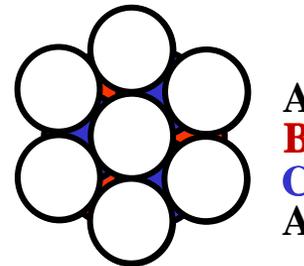
Dichtest gepackte Schicht



Hexagonal-dichteste Packung  
(h.d.P. oder h.c.p.)  
*Magnesiumtyp*



Kubisch-dichteste Packung  
(k.d.P. oder c.c.p.)  
*Kupfertyp*

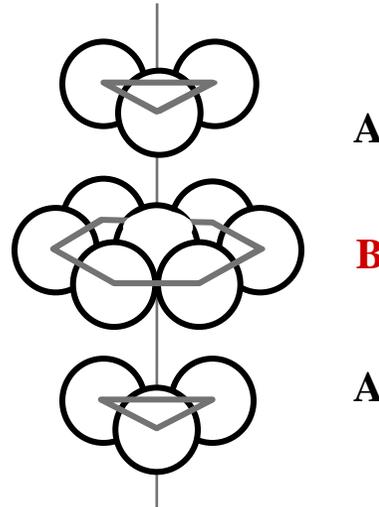


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Metallstrukturen

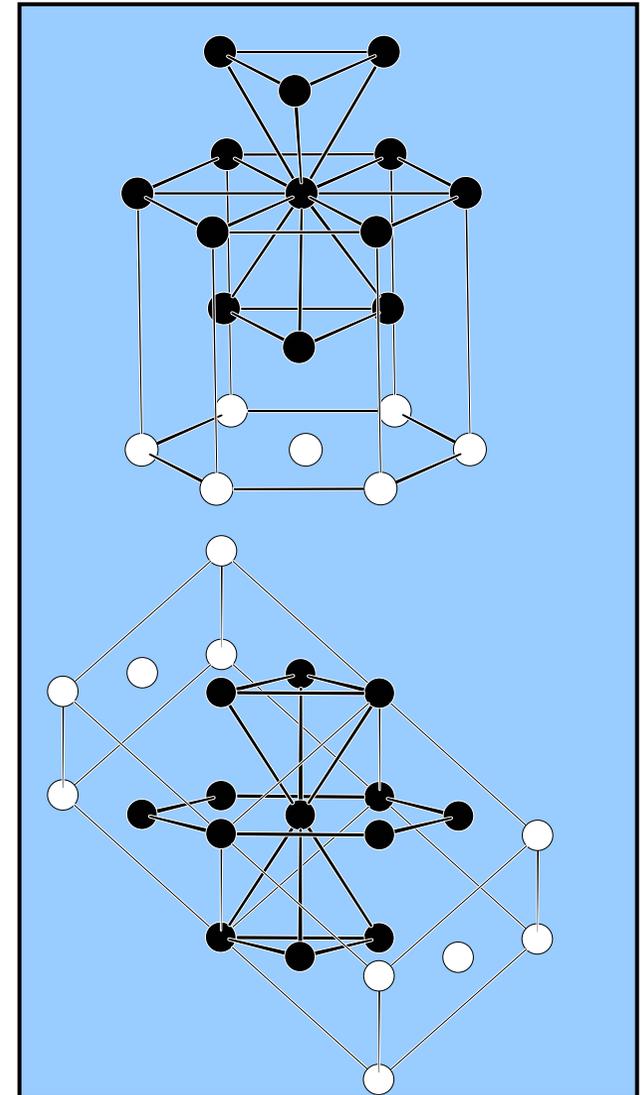
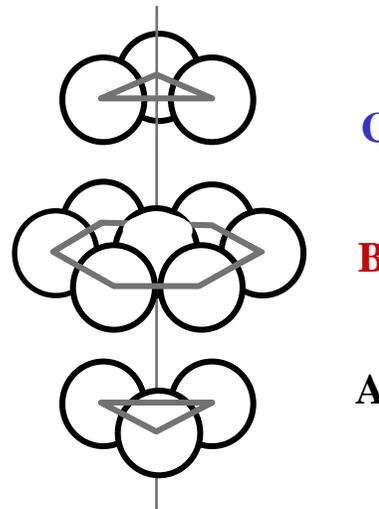
**Hexagonal-dichteste Packung**  
(h.d.P. oder h.c.p.)

*Magnesiumtyp*



**Kubisch-dichteste Packung**  
(k.d.P. oder c.c.p.)

*Kupfertyp*

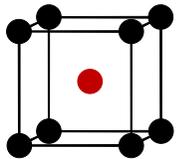


# 2. Aufbau von Festkörpern

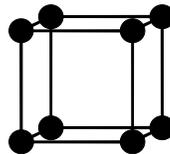
## Idealkristalle – Metallstrukturen

	Raumerfüllung	Koordinationszahl	Beispiele
k.d.P.	74,05%	12	Ca, Sr, Al, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag
h.d.P.	74,05%	12	Be, Mg, Sc, Ti, Co, Zn, Y, Zr
Kubisch-raumzen.	68,02%	8 + 6	Alkalimetalle, V, Cr, Fe, Nb, Mo, Ta, W
Kubisch-primitiv	52,36%	6	$\alpha$ -Po
Diamant	34%	4	C, Si, Ge

Kubisch-raumzentriert



Kubisch-primitiv



Raumerfüllung (RE)

$$RE = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \cdot (Z/V)$$

mit

$r$  = Radius der Kugeln

$Z$  = Anzahl der Kugeln

pro Volumenelement

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Metallstrukturen

3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																												
11 Na	12 Mg	Gruppen										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																												
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83* Bi	84 Po	85 At	86 Rn																												
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Ch	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																												
Perioden																																													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																

hexagonal-dichteste Packung

kubisch-dichteste Packung

andere Stapelvarianten dichter Packungen

kubisch-raumzentrierte Packung

(\*Hochdruckmodifikation)

eigener Strukturtyp

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie(elemente)

Moleküle und makroskopische Kristalle lassen sich durch Symmetrieelemente klassifizieren

Symmetrieelement	Schoenflies	Hermann-Mauguin	Symmetrieoperation
Identität	e	1 = E	$x, y, z \rightarrow x, y, z$
Rotationsachse	$C_n$	X	Drehung um
einzählig	$C_1$	1	360°
zweizählig	$C_2$	2	180°
dreizählig	$C_3$	3	120°
vierzählig	$C_4$	4	90°
sechszählig	$C_6$	6	60°
Spiegelebene	$\sigma$	-2 = m	Spiegelung an Spiegelebene
Inversionszentrum	i	-1 = i	Spiegelung an einem Punkt
Drehinversionsachse (drei-, vier-, sechszählig)		-X -3, -4, -6	Drehung $360/n^\circ$ und Invers.
Drehspiegelachse (drei-, vier-, sechszählig)	$S_n$ $S_3, S_4, S_6$		Drehung $360/n^\circ$ und Spieg.

Mögliche Kombinationen der Symmetrieoperationen führen zu insgesamt 32 Kristallklassen (kristallographische Punktgruppen), die wiederum in 7 Kristallsysteme eingeteilt werden

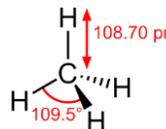
# 2. Aufbau von Festkörpern

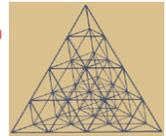
## Idealkristalle – Nomenklatur der 32 Punktgruppen (System von Schoenflies)

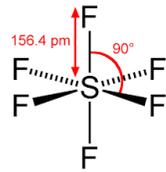
Gruppe		Symmetrieelemente	
Drehgruppe	C	horizontale Symmetrieebene	h
Drehspiegelgruppe	S	vertikale Symmetrieebene	v
Diedergruppe	D	diagonale Symmetrieebene	d
Tetraedergruppe	T	Inversionszentrum	i
Oktaedergruppe	O	Spiegelebene	s
Ikosaedergruppe	I		
Kugelgruppe	K		

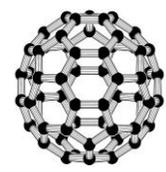
  

Beispiele (Moleküle):	Symmetrie ↑	Punktgruppe	Beispiel
	$C_{2v}$	$H_2O$	$2mm$
	$C_{3v}$	$NH_3$	$3m$
	$C_{3h}$	$H_3BO_3$	$3/m$
	$D_{3h}$	$BF_3$	$-62m$
	$D_{6h}$	Benzol	$6/mmm$
	$T_d$	$CH_4$	$-43m$
	$O_h$	$SF_6$	$m3m$
	$I_h$	$C_{60}$ (Fulleren)	keine Raumgruppe
	$K_h$	Atome, Elementarteilchen	keine Raumgruppe



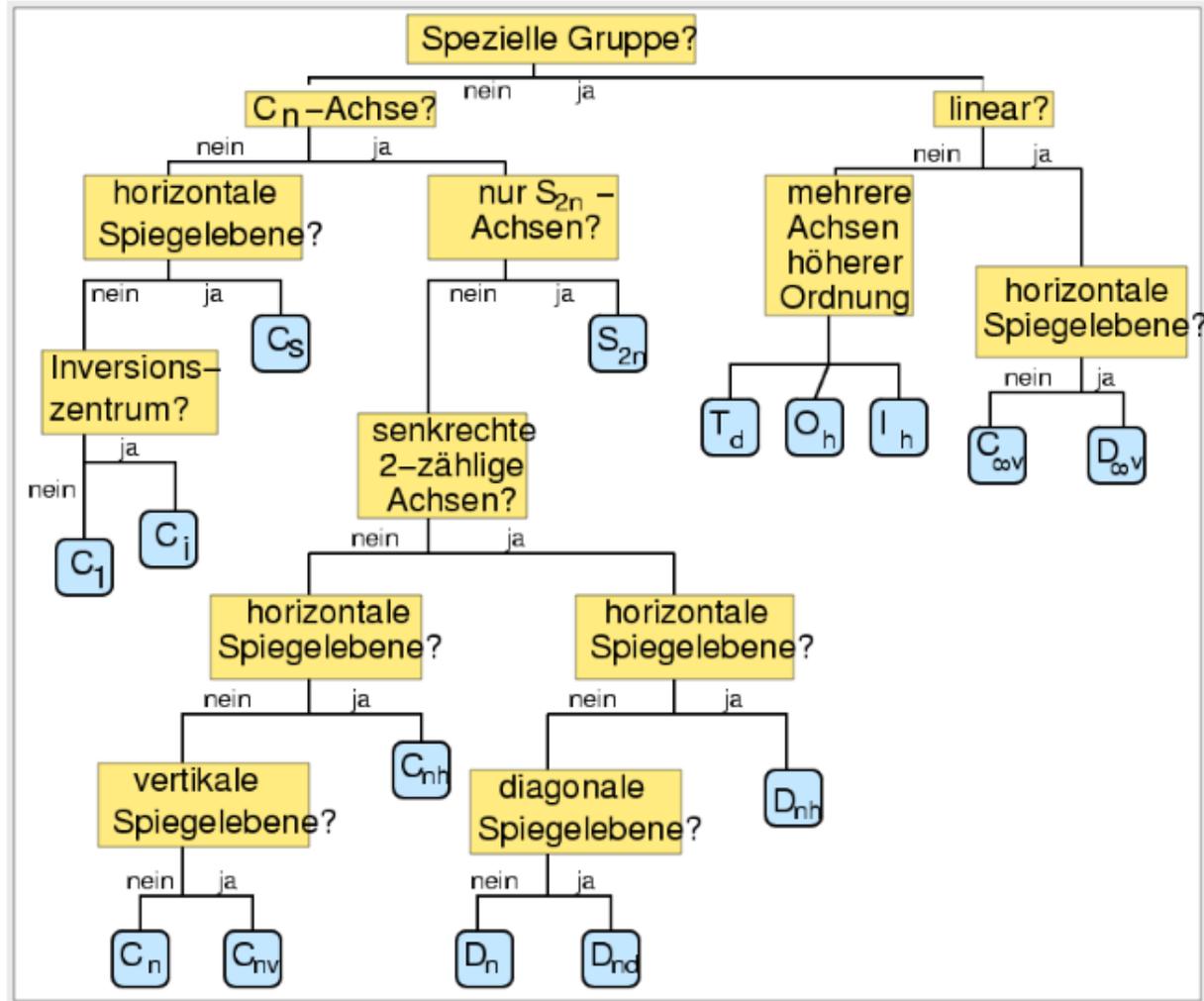






# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Punktgruppen-Bestimmungsdiagramm



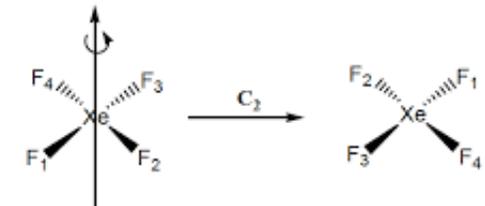
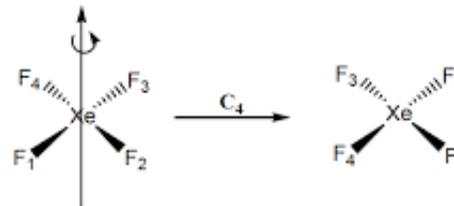
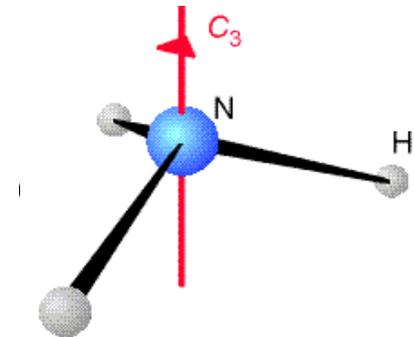
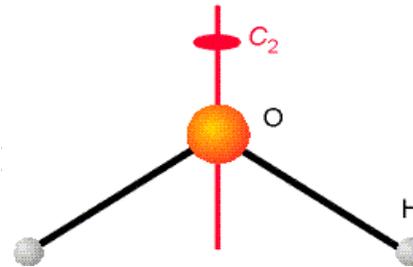
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie

Symmetrieelement:	Rotationsachse	$C_n (X)$
Symmetrieoperation:	Drehung (Rotation)	$C_n (X)$ : x-Achse: $x, y, z \rightarrow x, -y, -z$ y-Achse: $x, y, z \rightarrow -x, y, -z$ z-Achse: $x, y, z \rightarrow -x, -y, z$

### Beispiele (Moleküle)

- $H_2O$  hat eine **zweizählige** Achse  
 $360^\circ/2 = 180^\circ$   
Atome kommen bei Drehung um  $180^\circ$  wieder zur **Deckung**
- $NH_3$  hat eine **dreizählige** Achse  
 $360^\circ/3 = 120^\circ$   
Atome kommen bei Drehung um  $120^\circ$  und  $240^\circ$  wieder zur **Deckung**
- $XeF_4$  hat eine **vierzählige** Achse  
 $360^\circ/4 = 90^\circ$   
Atome kommen bei Drehung um  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  wieder zur **Deckung**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie

Symmetrieelement:           Spiegelebene

Symmetrieoperation:       Spiegelung

$\sigma$  ( $-2 = m$ )

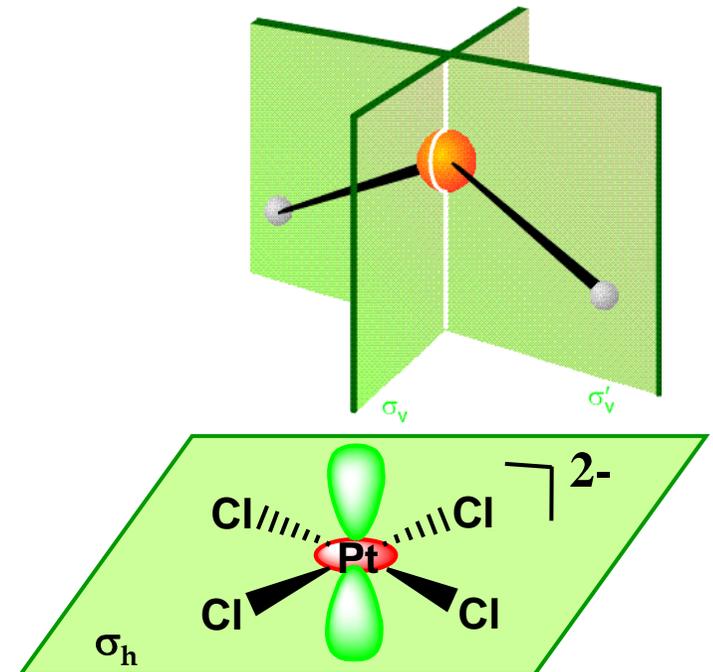
$C_s(m)$ : x-Achse:  $x, y, z \rightarrow -x, y, z$

y-Achse:  $x, y, z \rightarrow x, -y, z$

z-Achse:  $x, y, z \rightarrow x, y, -z$

### Beispiele

- Wasser  $H_2O$   
2 Spiegelebenen stehen senkrecht aufeinander:  $\sigma_v$  und  $\sigma_v'$   
beinhalten Hauptdrehachse (hier  $C_2$ -Achse)
- Tetrachloroplatinatanion  $[PtCl_4]^{2-}$   
1 Spiegelebene  $\sigma_h$  steht senkrecht auf der Hauptdrehachse (hier  $C_4$ -Achse)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie

Symmetrieelement:

Punkt

$i (-1 = i)$

Symmetrieoperation:

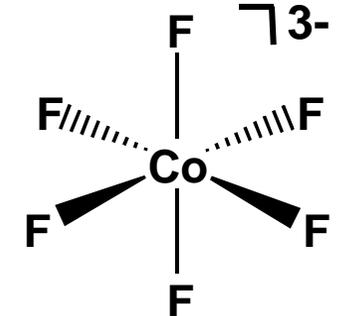
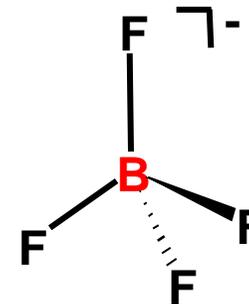
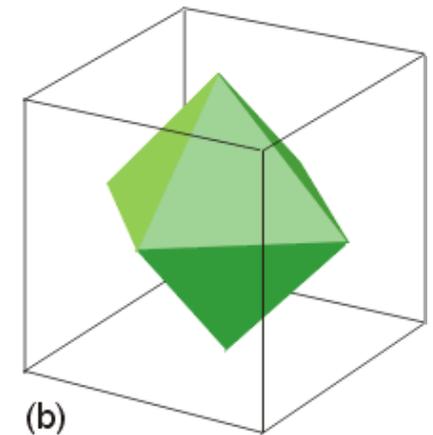
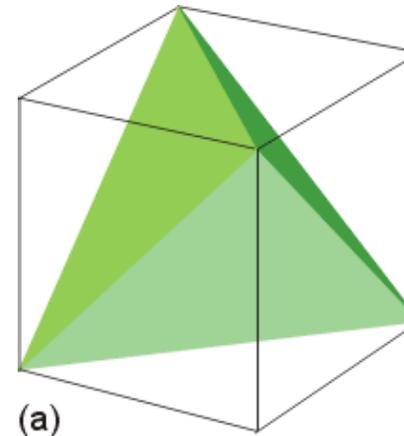
Inversion (Punktspiegelung)

$C_i (-1): x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$

### Beispiele

a) Oktaeder besitzen ein Inversionszentrum  
z. B.  $[\text{CoF}_6]^{3-}$

b) Tetraeder besitzen kein Inversionszentrum  
z. B.  $[\text{BF}_4]^-$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie (Basisobjekte mit beliebiger Symmetrie)

im dreidimensionalen euklidischen Raum gibt es nur 32 verträgliche Punktgruppen!

<b>Kristallsystem</b>	<b>Kristallklassen Hermann-Mauguin</b>	<b>Punktgruppen Schoenflies</b>
<b>Triklin</b>	1, -1	$C_1, C_i$
<b>Monoklin</b>	2, m, 2/m	$C_2, C_s, C_{2h}$
<b>Orthorhombisch</b>	2 2 2, m m 2, m m m	$D_2, C_{2v}, D_{2h}$
<b>Tetragonal</b>	4, -4, 4/m, 4 2 2 4 m m, 4 m, 4/m m m	$C_4, S_4, C_{4h}, D_4$ $C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}$
<b>Trigonal</b>	3, -3, 3 2, 3 m, -3 m	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$
<b>Hexagonal</b>	6, -6, 6/m, 6 2 2 6 m m, -6 m 2, 6/m m m	$C_6, C_{3h}, C_{6h}$ $D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}$
<b>Kubisch</b>	2 3, m 3, 4 3 2, -4 3 m, m 3 m	$T, T_h, O, T_d, O_h$

Alle makroskopischen Kristalle (konvexe Polyeder) bzw. das **Kontinuum** lassen sich also in **32 Kristallklassen (Hermann-Mauguin) bzw. Punktgruppen (Schoenflies) unterteilen.**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Einheitszelle (Elementarzelle)

Die Einheitszelle ist eindeutig definiert durch

- die Seitenlängen ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ )
- die Winkel zwischen den Flächen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )

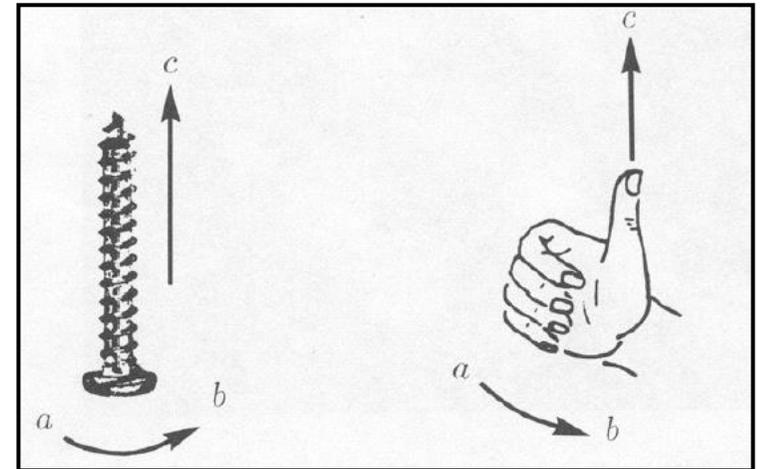
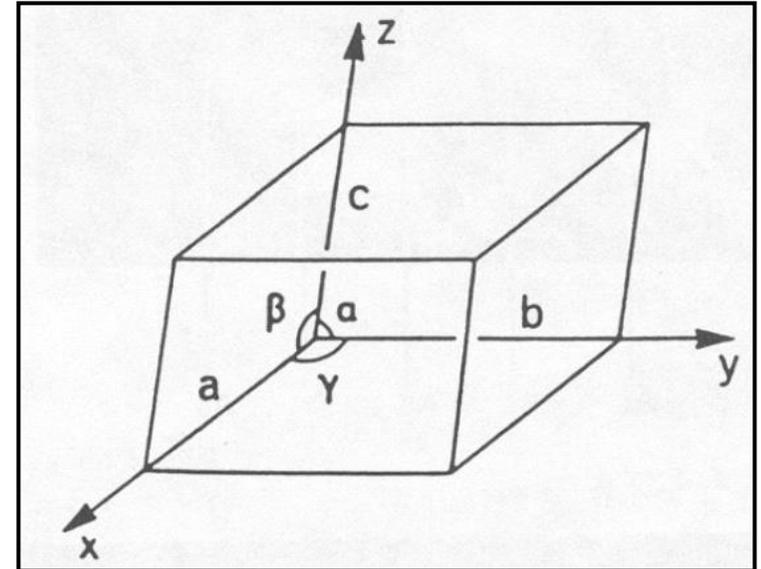
Definitionsgemäß gilt

- $\alpha$  = Winkel zwischen  $b$  und  $c$
- $\beta$  = Winkel zwischen  $a$  und  $c$
- $\gamma$  = Winkel zwischen  $a$  und  $b$

Richtungen der Achsen beschreiben  
rechtshändiges Achsen-System

Wahl der Einheitszelle (Elementarzelle)

- Möglichst klein
- Kurze Achslängen (Wiederholeinheit)
- Winkel möglichst nahe  $90^\circ$
- „Parallelepiped“



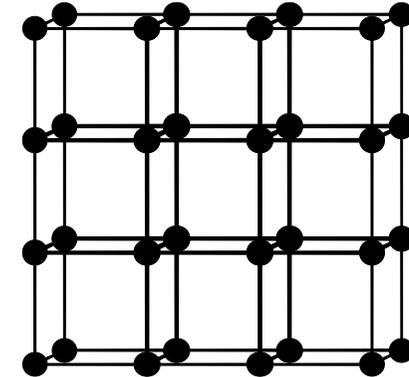
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Einheitszelle

### Merkmale der Einheitszelle (Elementarzelle)

- **Imaginäre Bildungseinheit, denn der Kristall besteht aus Atomen, Ionen oder Molekülen**
- **Dient zur vereinfachten Beschreibung der Periodizität der Bausteine in Kristallen**

Packung von  
kubischen Elementarzellen



### Vorteile

- **Unterteilt Kristalle in kleinste identische Einheiten**
- **Zur Beschreibung der Struktur werden nur wenige Parameter ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) benötigt**
- **Strukturbestimmung beschränkt sich auf den Inhalt der Elementarzelle**

**Anzahl der Elementarzellen in einem Kristall von der Größe  $1 \text{ mm}^3$  ( $10^{18} \text{ nm}^3$  oder  $10^{21} \text{ \AA}^3$ )**

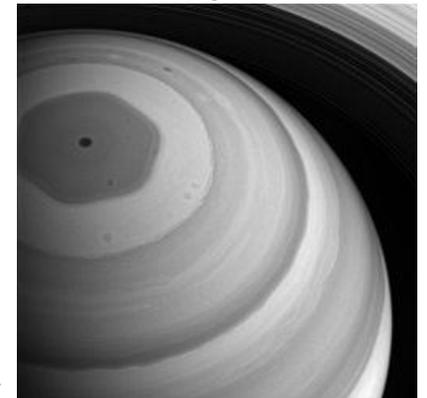
- **NaCl**  $10^{19}$  Einheitszellen
- **D-Xylose-Isomerase**  $10^{15}$  Einheitszellen

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Kristallsysteme (Basisobjekte mit sphärischer Symmetrie: Kugeln)

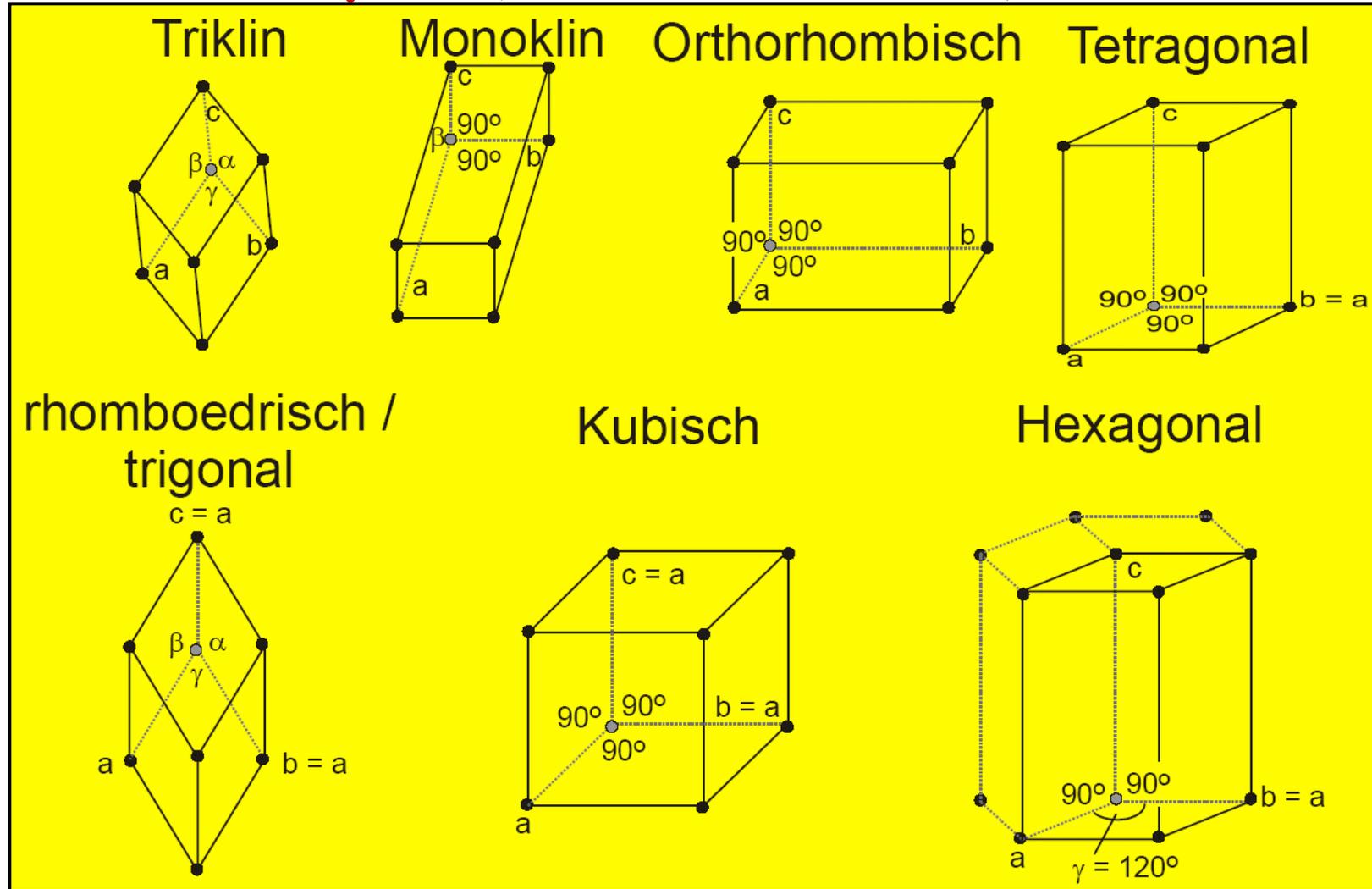
Kristallsystem	Elementarzelle	minimale Symmetriebedingung
<b>Triklin</b>	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$	Keine
<b>Monoklin</b>	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Eine 2-zählige Achse oder eine Symmetrieebene
<b>Orthorhombisch</b>	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Eine Kombination aus drei senkrecht aufeinanderstehenden 2-zähligen Achsen oder Symmetrieebenen
<b>Tetragonal</b>	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Eine 4-zählige Achse oder eine vierzählige Inversionsachse
<b>Trigonal</b>	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Eine 3-zählige Achse
<b>Hexagonal</b>	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Eine 6-zählige Achse oder eine sechszählige Inversionsachse
<b>Kubisch</b>	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Vier 3-zählige Achsen, die sich unter dem Winkel $109,5^\circ$ schneiden

Hexagonaler Polarsturm auf Saturn (Quelle: NASA)



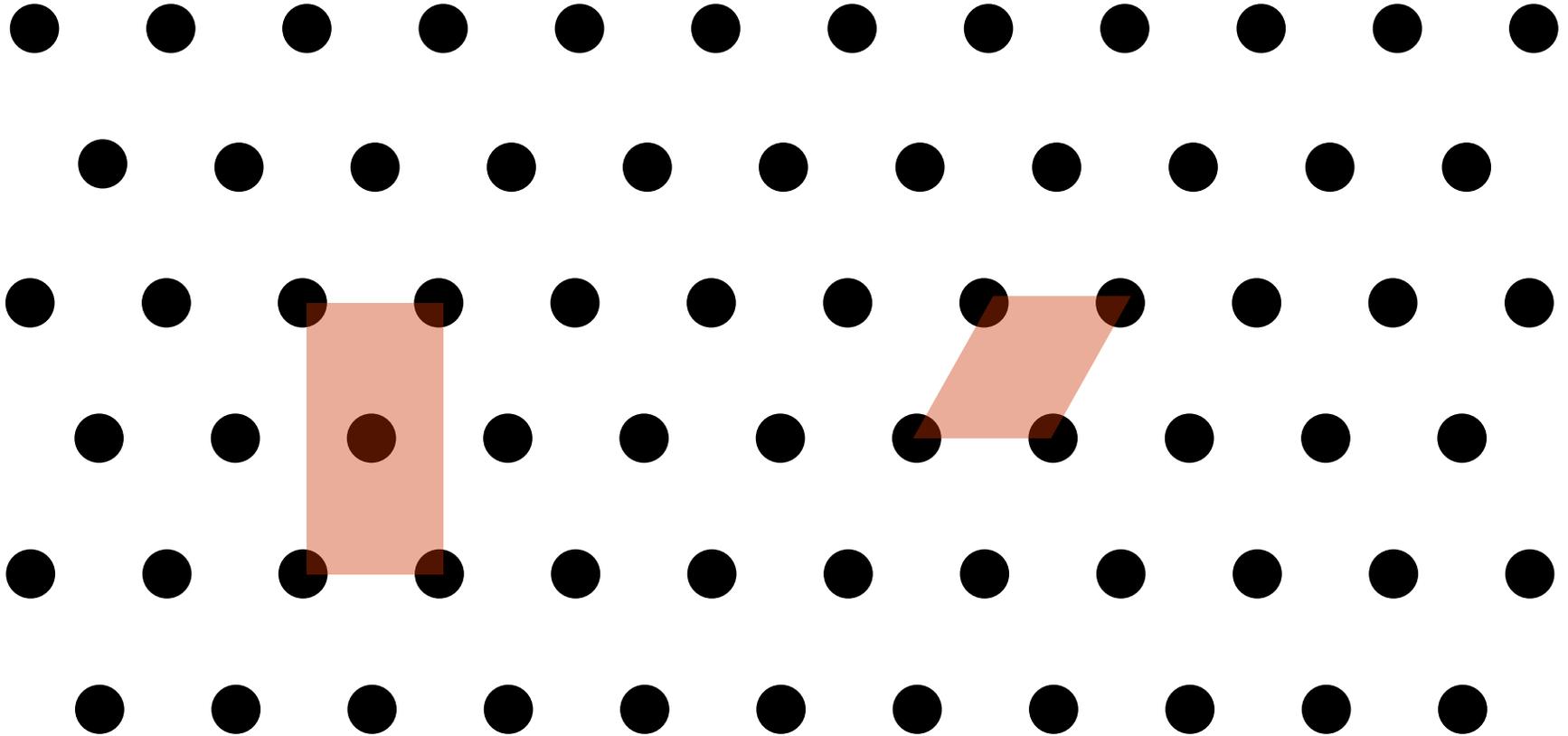
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Kristallsysteme (Primitive Elementarzellen)



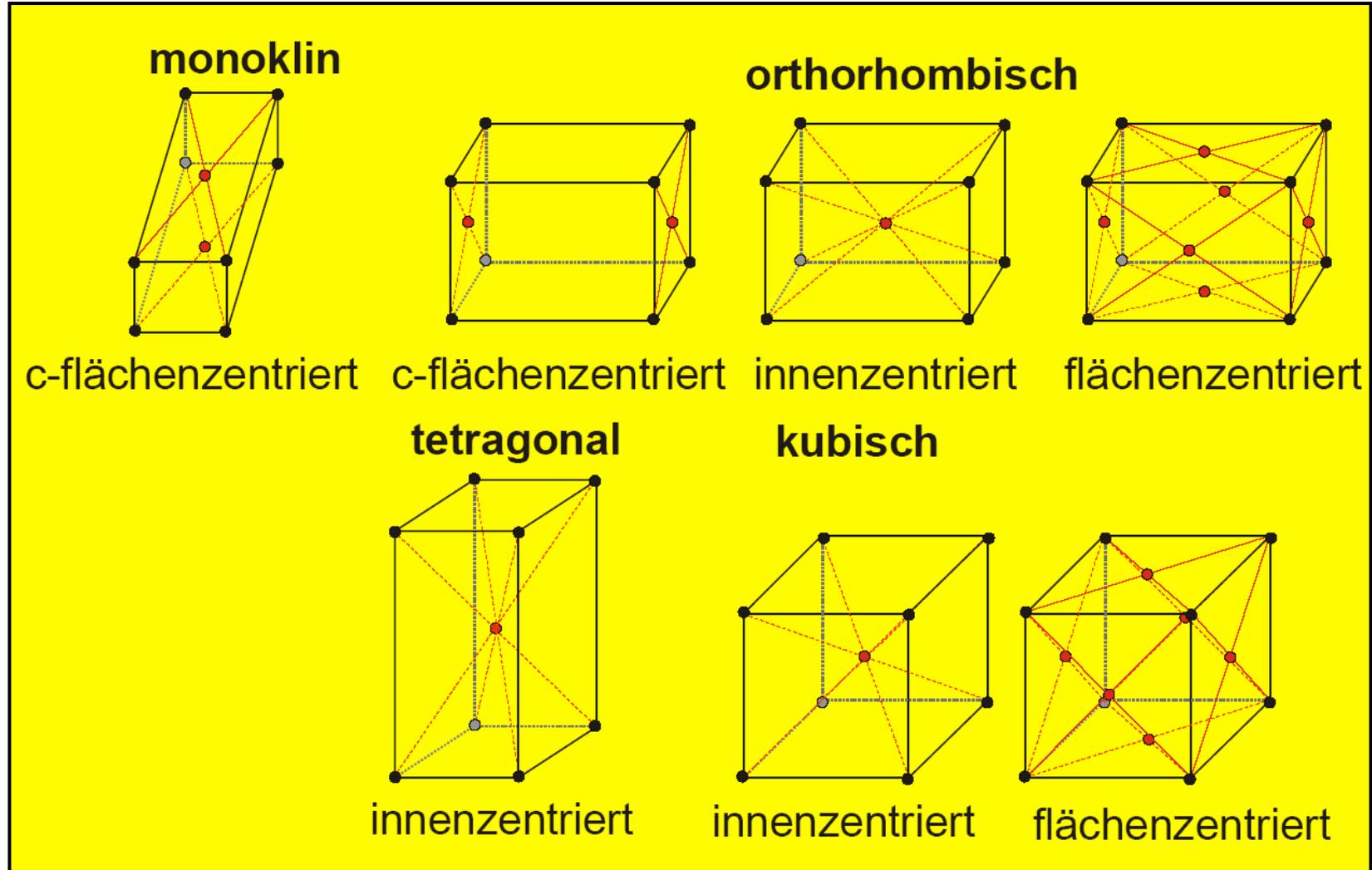
## 2. Aufbau von Festkörpern

**Idealkristalle - Primitive und zentrierte Elementarzellen (2D: Elementarmaschen)**  
**⇒ Lückenlose und überlappungsfreie Bedeckung des Raumes (2D: der Fläche)**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Primitive und zentrierte Elementarzellen

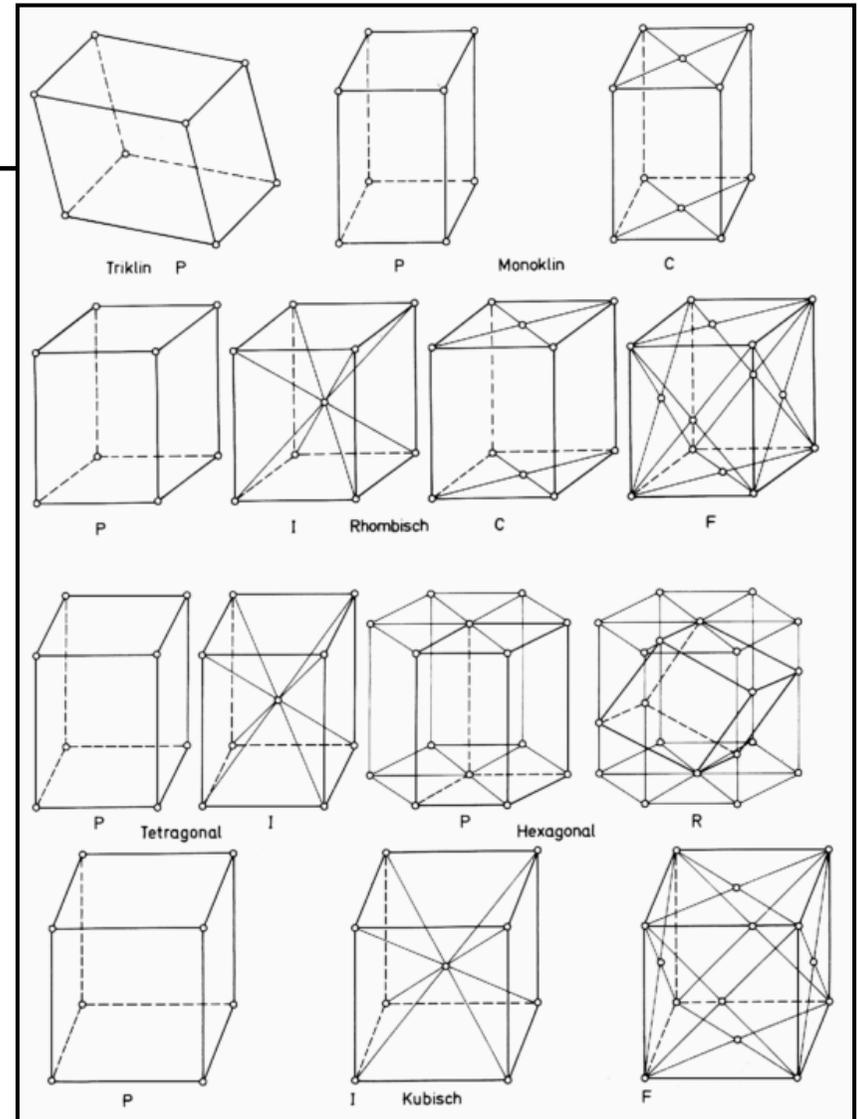


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Translationsgitter

Kristallsystem	erlaubte Gitter
<b>Triklin</b>	<b>P</b>
<b>Monoklin</b>	<b>P, C</b>
<b>Orthorhombisch</b>	<b>P, F, I, A oder B oder C</b>
<b>Tetragonal</b>	<b>P, I</b>
<b>Trigonal (Rhombodrisch)</b>	<b>P oder R</b>
<b>Hexagonal</b>	<b>P</b>
<b>Kubisch</b>	<b>P, I, F</b>

⇒ 14 Translations- oder Bravaisgitter



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Translationsgitter (Bravais-Gitter)



Auguste Bravais

Die Bravais-Gitter stellen also die 14 Möglichkeiten dar, einen Raum durch eine 3-dimensional periodische Anordnung von (sphärischen) Punkten aufzubauen. Jeder Punkt besitzt dabei identische Umgebung!

Diese Translationsgitter können

- primitiv (d.h. 1 Gitterpunkt pro EZ) oder
- zentriert (d.h.  $> 1$  Gitterpunkt pro EZ) sein, wobei
- es 7 primitive und 7 zentrierte Bravais-Gitter gibt

<u>Gittertyp</u>	<u>Symbol</u>	<u>Gitterpunkte pro Elementarzelle</u>
Primitiv	P	1
Raumzentriert	I (R)	2
Basisflächenzentriert	A, B, C	2
Flächenzentriert	F	4

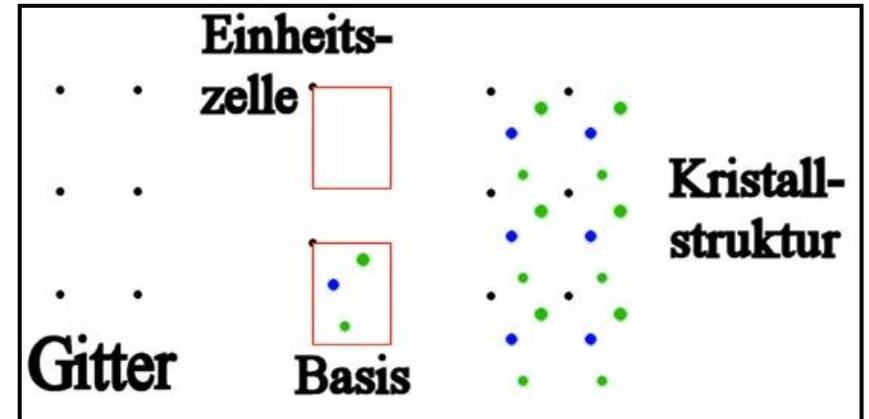
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie des Diskontinuums

Die **Basis(objekte)** einer realen Kristallstruktur sind Atome, Ionen oder Moleküle, also nicht punktförmig. Diese Teilchen werden im Kristallgitter angeordnet. Die Basis besteht mindestens aus einem Atom, kann aber auch tausende Atome umfassen, z.B. in Proteinkristallen.

Das **Kristallgitter** ist dabei eine dreidimensionale Anordnung von (mathematischen) Punkten.

Die kleinste Einheit des Gitters ist die **Elementarzelle** oder **Einheitszelle**.



Das Gitter entsteht also durch Translation der **Einheitszelle** in die drei Raumrichtungen  
⇒ Translationsgitter (14 Bravais-Gitter), das lediglich aus Punkten besteht.

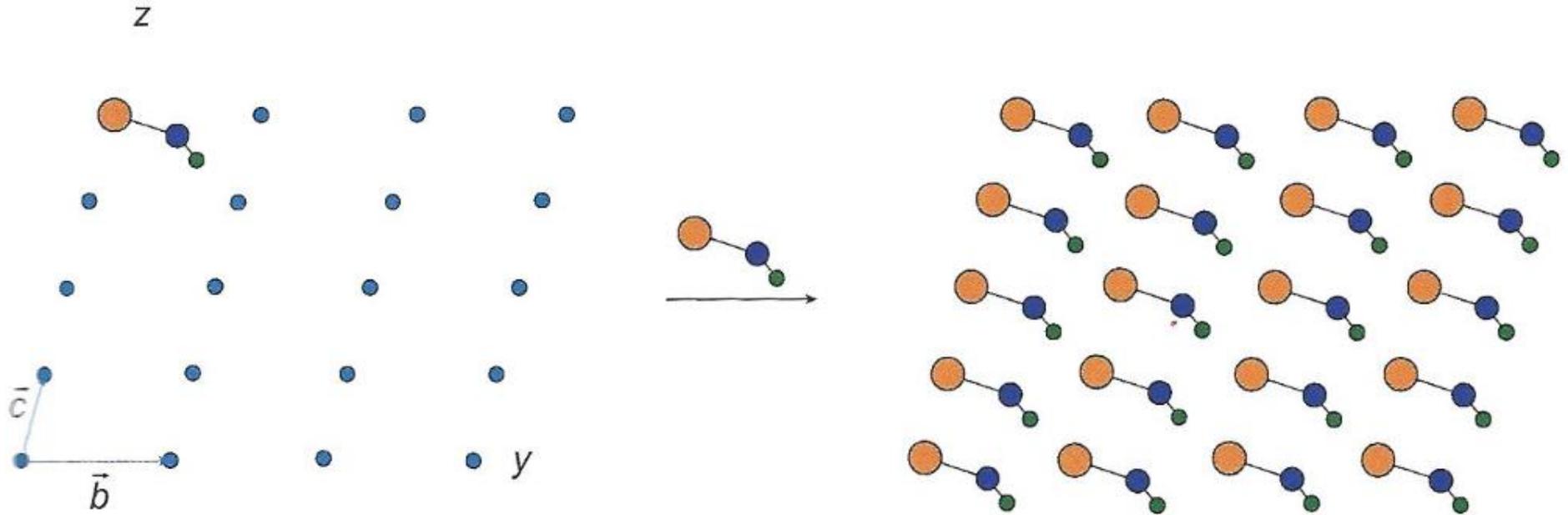
Einführung einer Basis (komplexer als einfache Kugeln bzw. Punkte)

⇒ Weitere Symmetrieelemente (8): 1 Gleitspiegelebene, 7 Schraubenachsen

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Symmetrie des Diskontinuums

Die Anwendung des Translationsprinzips auf das Motiv eines 3-atomigen Moleküls (HOCl)



Alle Bestandteile eines Motivs ergeben kongruente Translationsgitter

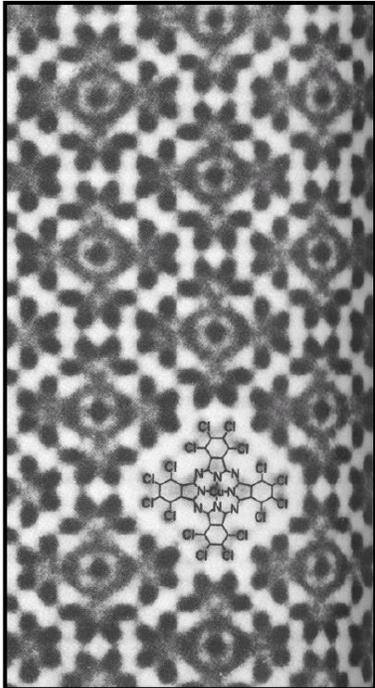
Quelle: Faszination Kristalle und Symmetrie, F. Hoffmann, 1. Aufl., Springer, 2016

# 2. Aufbau von Festkörpern

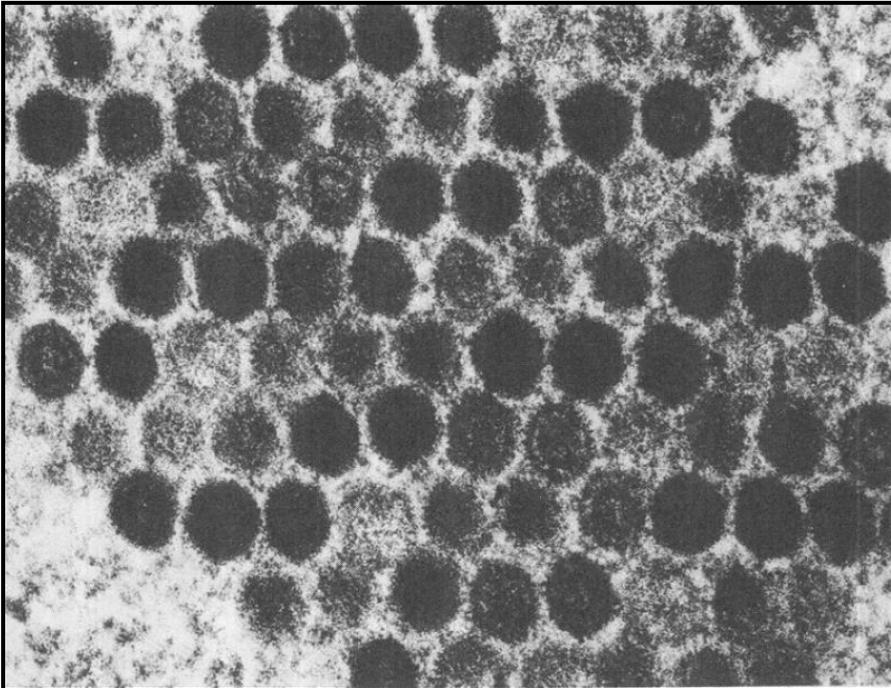
## Idealkristalle - 3-dimensionale translationsperiodische Anordnung der Bausteine

Kann durch Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden

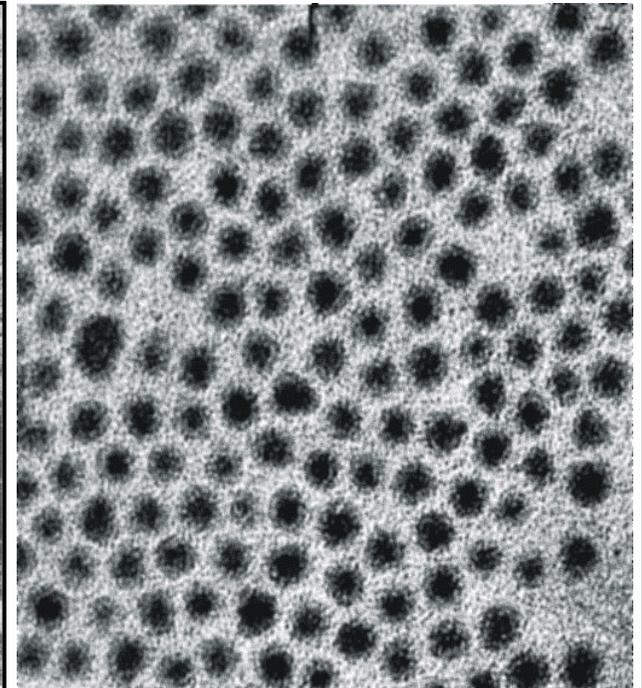
Cu-Phthalocyanin



Hepadnavirus (Entenvirus)



CdSe Quantum Dots (5 nm)



⇒ Abbildung der Elektronendichteverteilung

→ Nobelpreis Chemie 2023  40 nm

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Raumgruppen

Die Kombination aller an Kristallen auftretenden Symmetrieelementen, d.h. X, m, i, -X, und die Translationssymmetrieelemente (Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen) führt zu insgesamt 230 Kombinationen, die als Raumgruppen bezeichnet werden. Diese werden nach ansteigender Symmetrie sortiert: P1 (#1, z.B. p-Bromnitrobenzol) → Ia-3d (#230, z.B. Granat)

<u>Raumgruppen</u>	<u>Symmetrieelemente</u>
zentrosymmetrische	Translation, Drehachsen, Spiegelebenen, Inversionszentren
nicht-zentrosymmetrische	Translation, Drehachsen, Spiegelebenen
chirale	Translation, Drehachsen (→ chirale Moleküle)

### Allgemeine Notation

1234 (meistens)

### Beispiel

Fmmm (#69)      Gittertyp F-zentriert      Spiegelebene senkrecht zur a, b und c-Achse  
(La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>)

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Raumgruppen

10 Symmetrieoperationen: 1, 2, 3, 4, 6, -1 (= i), -2 (= m), -3, -4, -6 (ohne E)



32 Kristallklassen

Universelle Translationsvektoren

individuelle Translationsvektoren



14 Translationsgitter (Bravais-Gitter)



Gleitspiegelebenen + Schraubenachsen

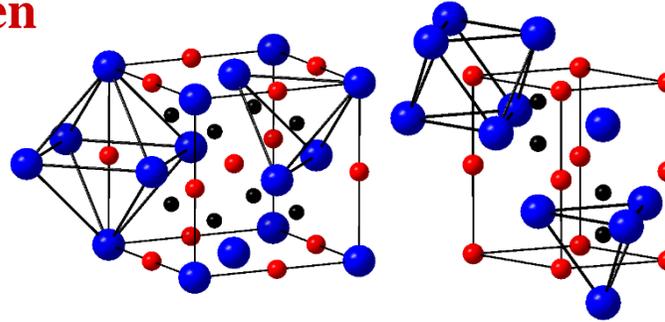


**230** 3D Raumgruppen  
(17 2D „Raum“gruppen)

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Packungsteilchen: k.d.P. oder h.d.P.  
meistens die Anionen



Lückenteilchen: tetraedrische oder oktaedrische Lücken  
meistens die Kationen

Für N dichtest angeordnete Packungsteilchen

k.d.P.:

(N) Oktaederlücken

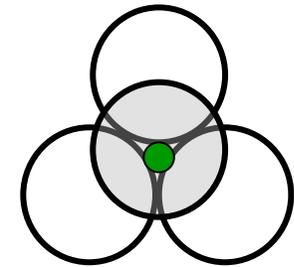
(2N) Tetraederlücken

h.d.P.:

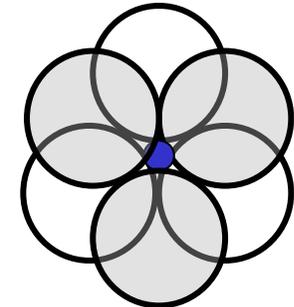
(N) Oktaederlücken

(2N) Tetraederlücken

Tetraederlücke  $T_+$ ,  $T_-$

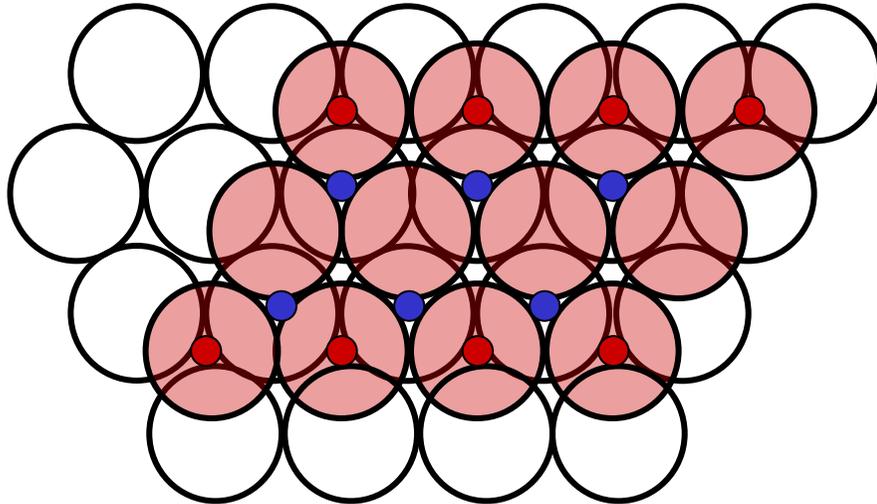


Oktaederlücke O



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen



$T_+$

$T_-$

$T_+$

In der Regel sind die Oktaeder- und Tetraederlücken nur teilweise besetzt, wobei der Besetzungsgrad der Lücken den Strukturtyp festlegt

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Anionen-Anordnung	$T_+$	$T_-$	O	Strukturtyp
k.d.P. (ABCABC...)	-	-	1	NaCl (Kochsalz)
	1	-	-	ZnS (Zinkblende)
	1/8	1/8	1/2	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Spinell)
	-	-	1/2	CdCl <sub>2</sub>
	1	-	-	CuFeS <sub>2</sub> (Chalcopyrit)
	-	-	1/3	CrCl <sub>3</sub>
	1	1	-	CaF <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O (Antifluorit)
h.d.P. (ABAB...)	-	-	1	NiAs
	1	-	-	ZnS (Wurtzit)
	-	-	1/2	CdI <sub>2</sub>
	-	-	1/2	TiO <sub>2</sub> (Rutil)
	-	-	1/3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Korund)
	1/8	1/8	1/2	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Olivin)
	1	-	-	β-Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	1/2	1/2	-	γ-Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

AB-Strukturen – NaCl (Kochsalz)

Kubisch-dichte Anionenpackung

Koordination 6 : 6

Z = 4

Lücke	Besetzung
-------	-----------

O	Na <sup>+</sup>
---	-----------------

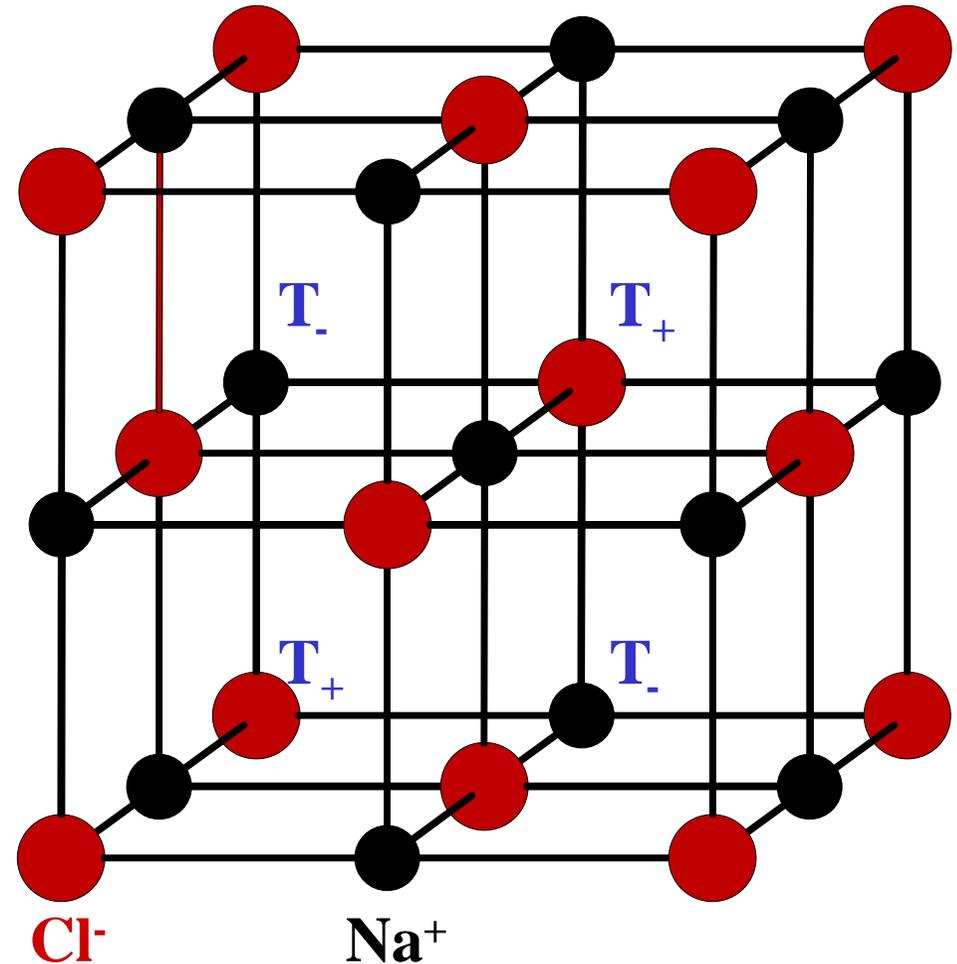
T <sub>+</sub>	leer
----------------	------

T <sub>-</sub>	leer
----------------	------



### Beispiele

- MgO, CaO, SrO, BaO
- TiO, MnO, FeO, CoO, NiO
- LiF, LiCl, LiBr, LiI
- NaF, NaCl, NaBr, NaI
- KF, KCl, KBr, KI
- RbF, RbCl, RbBr, RbI
- AgF, AgCl, AgBr
- BaS



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### AB-Strukturen – CsCl (Cäsiumchlorid)

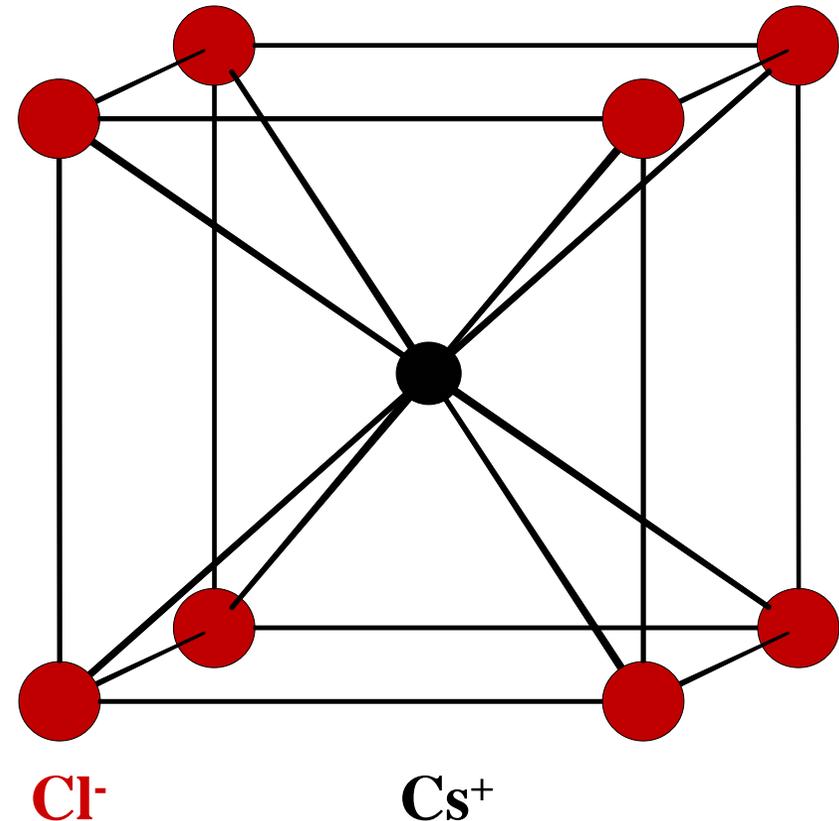
#### Kubisch-primitive Anionenpackung

Koordination 8 : 8

Z = 1

#### Beispiele

- CsCl, CsBr, CsI, CsCN
- TlCl, TlBr, TlI
- NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

AB-Strukturen – ZnS (Zinkblende bzw. Sphalerit)

Kubisch-dichte Anionenpackung

Koordination 4 : 4

Z = 4



<u>Lücke</u>	<u>Besetzung</u>
--------------	------------------

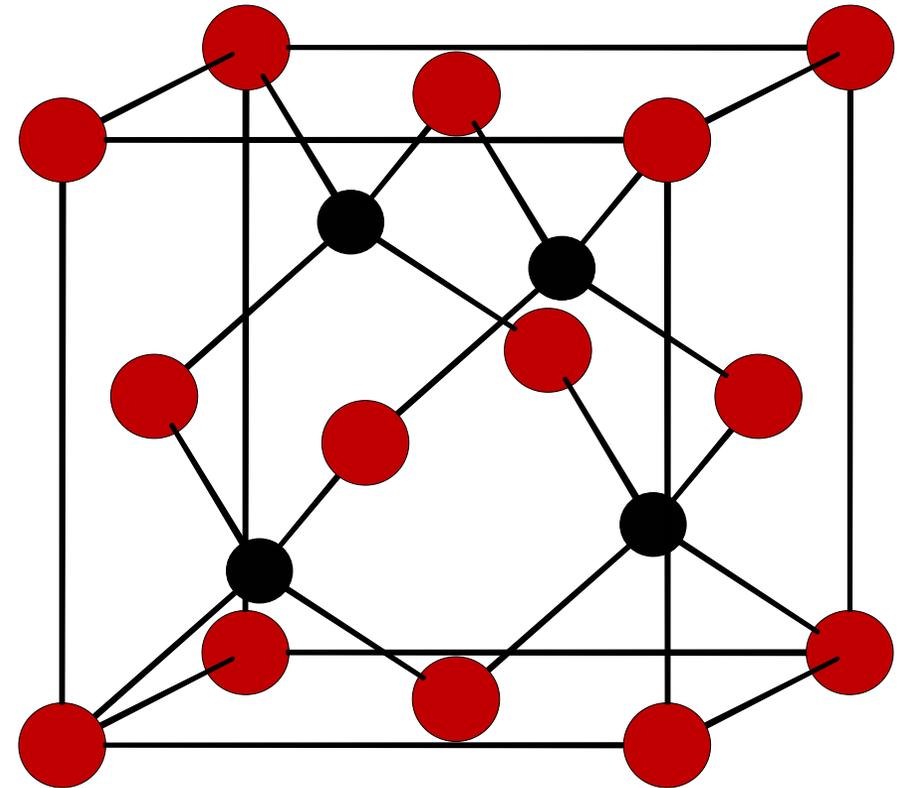
O	leer
---	------

T <sub>+</sub>	Zn <sup>2+</sup>
----------------	------------------

T <sub>-</sub>	leer
----------------	------

### Beispiele

- CdS, CdSe, CdTe
- HgS, HgSe, HgTe
- BN, BP, BAs
- AlP, AlAs, AlSb
- GaP, GaAs, GaSb
- Csp<sup>3</sup> (Diamant), alle Positionen mit C besetzt
- AgI, InAs, ZnTe



S<sup>2-</sup>

Zn<sup>2+</sup>

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

AB-Strukturen – ZnS (Wurtzit)

Hexagonal-dichte Anionenpackung

Koordination 4 : 4

Z = 4

Lücke    Besetzung

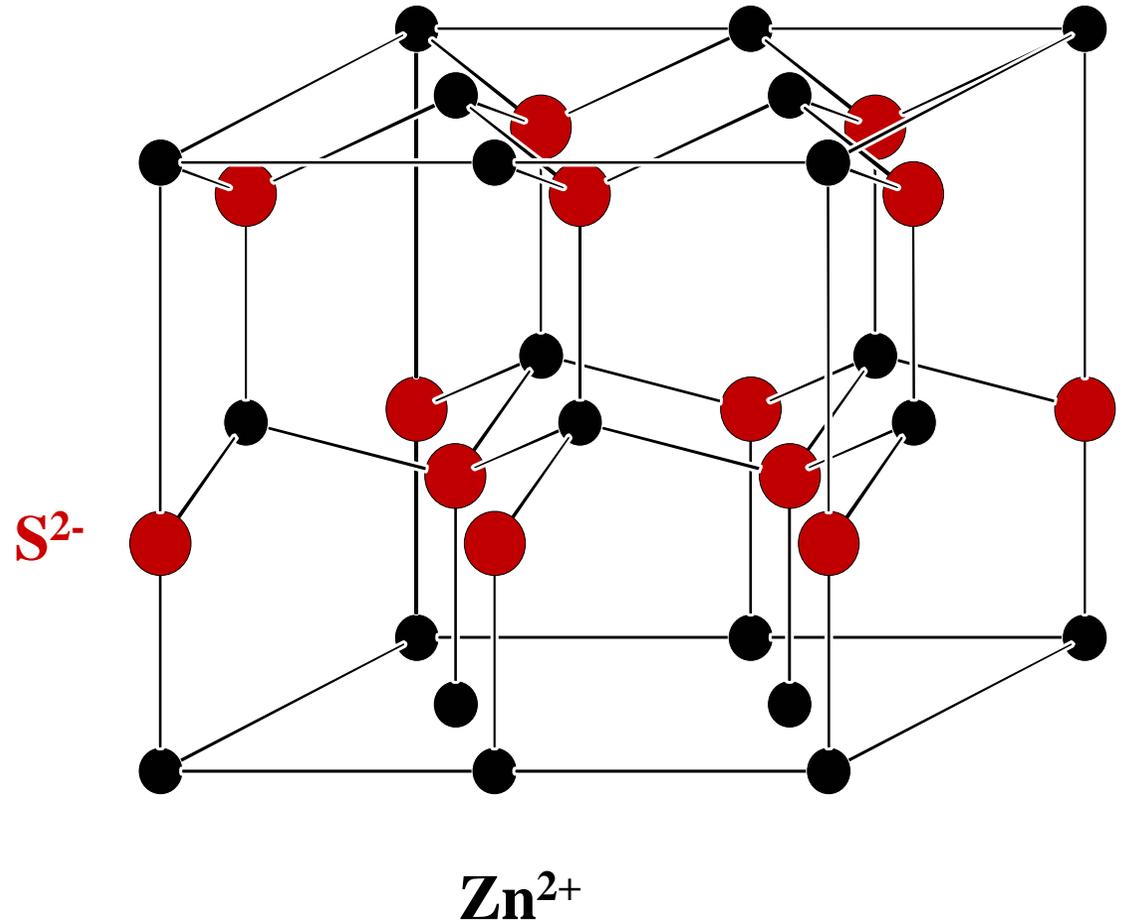
O        leer

T<sub>+</sub>      Zn<sup>2+</sup>

T<sub>-</sub>      leer

Beispiele

- ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe
- BeO, SiC
- CdS, CdSe
- MnS
- AlN, GaN, InN



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Einfluss der Ionenradien

Die maximal erreichbare KZ hängt vom Radienquotienten  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$  ab (ähnlich wie in der Koordinationschemie)

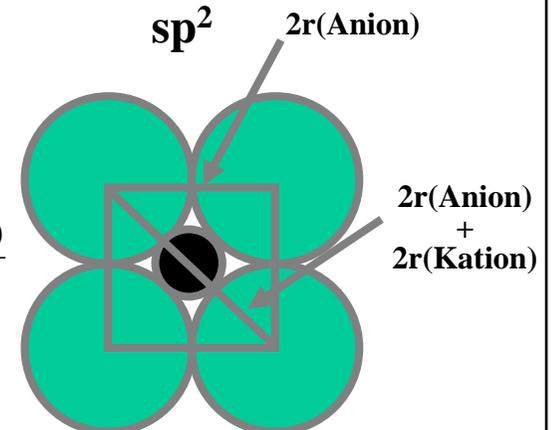
Radienquotient	KZ	Geometrie der Anordnung	Beispiele	Bemerkung
1	12	Kuboktaeder	Ca, Sr, Al	dichte Packungen
0,732 – 0,999	8	Würfel	K, Na	kubisch-raumz.
0,414 – 0,732	6	Oktaeder	$\alpha$ -Po	kubisch-primitiv
0,225 – 0,414	4	Tetraeder	C, Si, Ge	$sp^3$
0,150 – 0,225	3	Triangel	C(Graphit)	$sp^2$

$r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}} = 1$  gilt in vielen Metallkristallen (s.o.) und in einigen Ionenkristallen mit extrem großen Kationen, z.B. mit  $\text{Cs}^+$

Untere Grenze Oktaeder

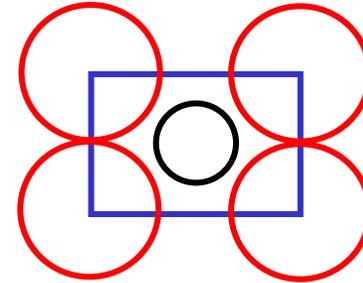
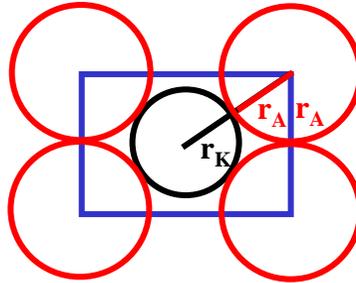
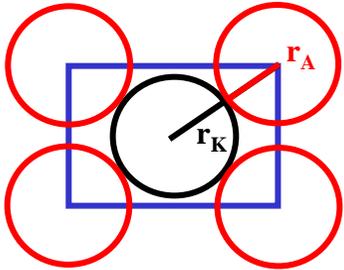
$$\frac{\sqrt{2}}{1} = \frac{2r(\text{anion}) + 2r(\text{cation})}{2r(\text{anion})}$$

$$\sqrt{2} - 1 = \frac{r(\text{cation})}{r(\text{anion})} = 0.414$$



## 2. Aufbau von Festkörpern

Idealkristalle – Für  $r_K/r_A > 0,732$  tritt der Cäsiumchloridstrukturtyp mit  $KZ = 8$  auf



Anionen berühren  
sich nicht

$$r_K/r_A = 1$$

Anionen berühren  
sich

$$(r_K + r_A)/r_A = \sqrt{3}/1$$

$$r_K/r_A = \sqrt{3}/1 - 1 = 0,732$$

Anionen können sich dem  
Kation nicht weiter nähern

$$r_K/r_A < 0,732$$

Beispiel	$r_K/r_A$
CsCl	0,94
CsBr	0,87
TlCl	0,83
CsI	0,79

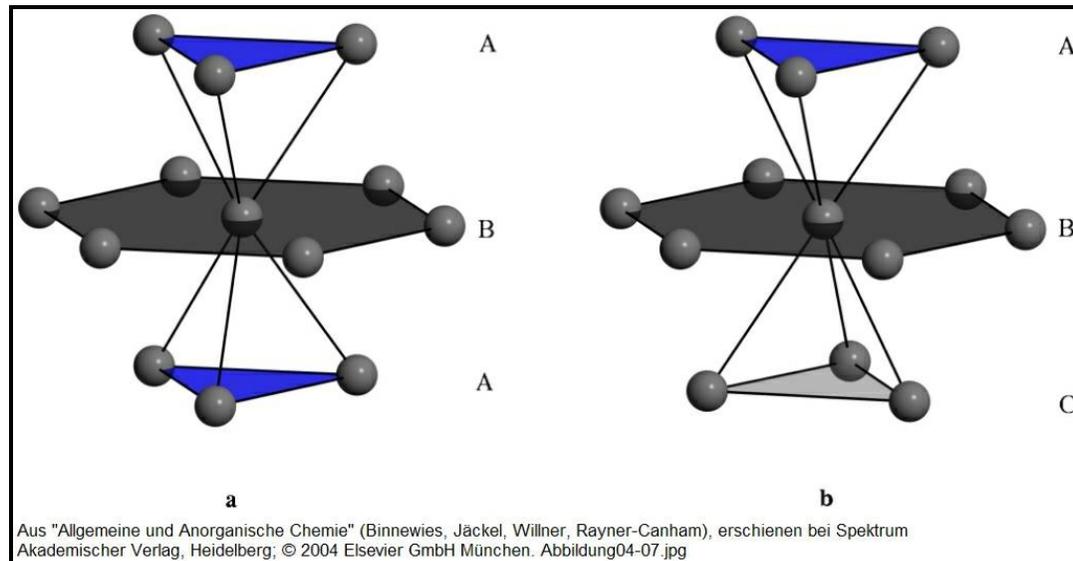
# 2. Aufbau von Festkörpern

**Idealkristalle – Für  $0,414 < r_K/r_A < 0,732$  wird das Kation oktaedrisch koordiniert**

Der Strukturtyp hängt hier von der Packung der Anionen ab

Anionenpackung	hexagonal-dicht	kubisch-dicht
Schichtenfolge	ABABAB	ABCABCABC
Strukturtyp	NiAs-Typ	NaCl-Typ

Beispiel	$r_K/r_A$
KBr	0,71
KI	0,64
NaCl	0,56
NaBr	0,52
NaI	0,47



# 2. Aufbau von Festkörpern

**Idealkristalle – Für  $r_K/r_A < 0,414$  wird das Kation tetraedrisch koordiniert**

Der Strukturtyp hängt auch hier von der Packung der Anionen ab

Anionenpackung

Schichtenfolge

Strukturtyp

kubisch-dicht

ABCABCABC

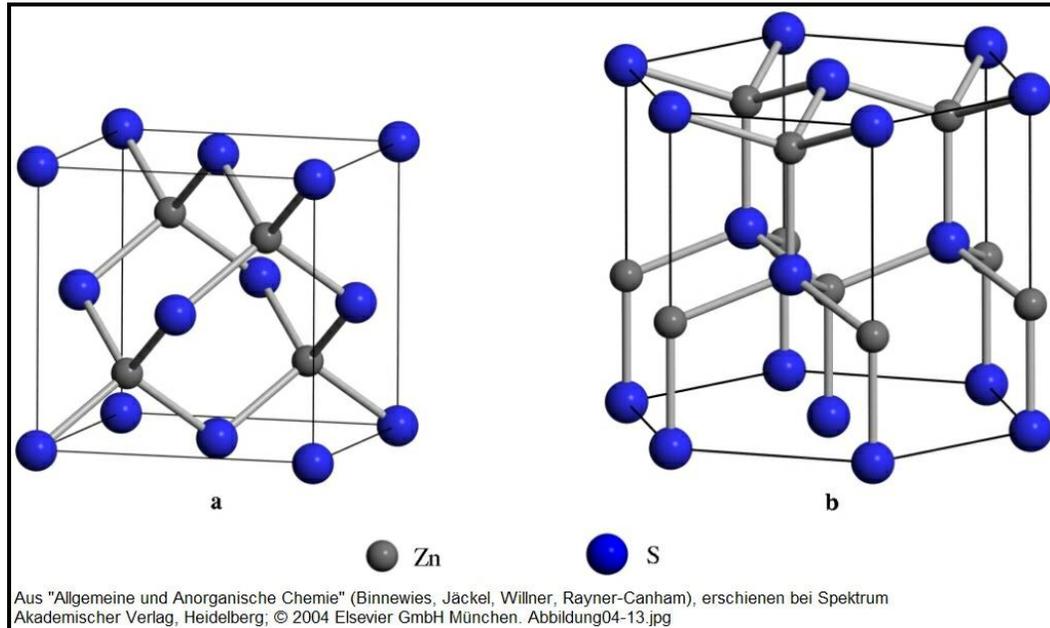
Zinkblende-Typ

hexagonal-dicht

ABABAB

Wurtzit-Typ

<u>Beispiel</u>	<u><math>r_K/r_A</math></u>
BeO	0,25
BeS	0,19



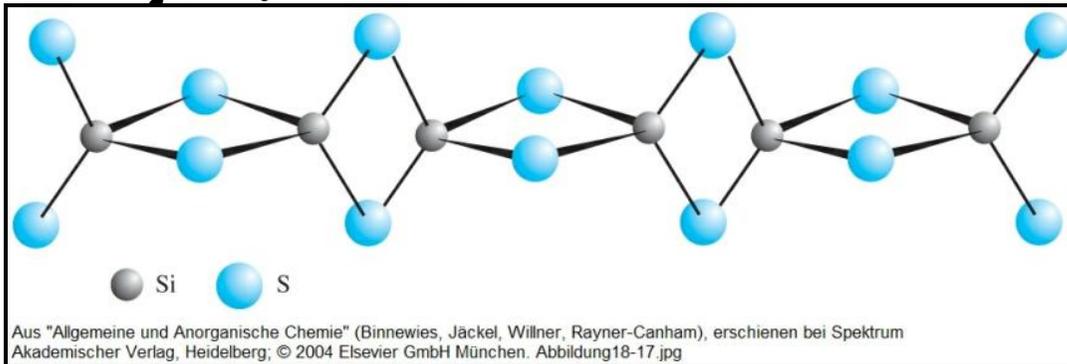
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

AB<sub>2</sub>-Strukturen – Übersicht als Funktion des Ionenradienverhältnisses  $r_K/r_A$

Strukturtyp	Koordination Kation	Koordination Anion
• CaF <sub>2</sub> (anti-Li <sub>2</sub> O)	8	4
• TiO <sub>2</sub> (Rutil)	6	3
• CdCl <sub>2</sub> (kubisch-dicht)	6	3
• CdI <sub>2</sub> (hexagonal-dicht)	6	3
• SiO <sub>2</sub> (Cristobalit: 3D)	4	2
• SiS <sub>2</sub> (Polymer: 2D)	4	2

$r_K/r_A \downarrow$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### AB<sub>2</sub>-Strukturen – CaF<sub>2</sub> (Flussspat oder Fluorit)

#### Kubisch-dichte Kationenpackung

Koordination 8 : 4

Z = 4

<u>Lücke</u>	<u>Besetzung</u>
--------------	------------------

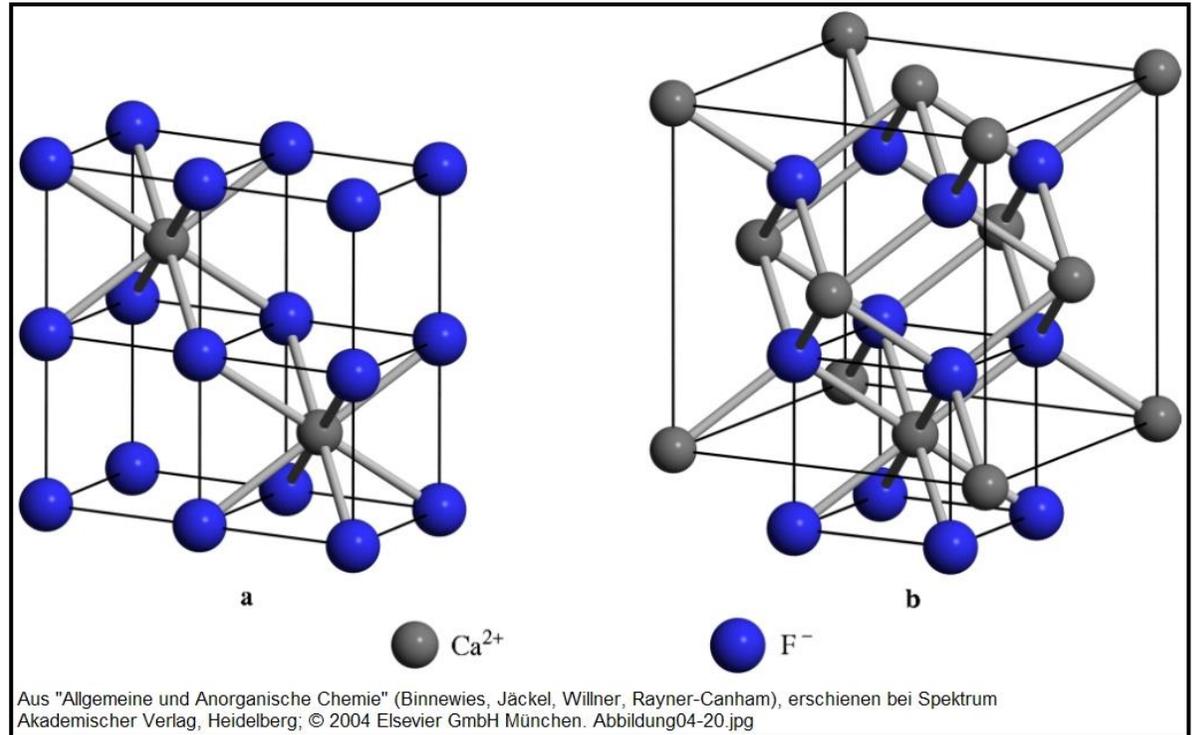
O	leer
---	------

T <sub>+</sub>	F <sup>-</sup>
----------------	----------------

T <sub>-</sub>	F <sup>-</sup>
----------------	----------------

#### Beispiele

- CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>
- CrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>
- Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>Se, Li<sub>2</sub>Te

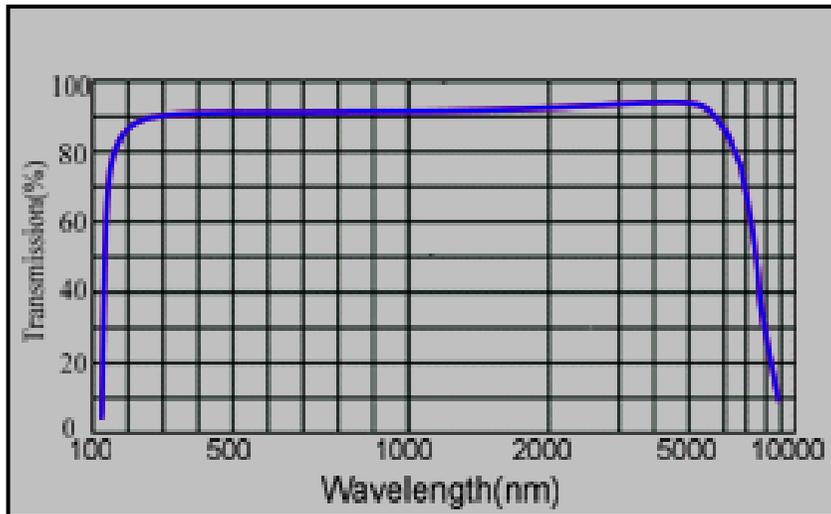


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Eigenschaften von $\text{CaF}_2$ (Flussspat oder Fluorit)

- **Extrem großer Bandabstand  $\sim 11,0$  eV (115 nm) und niedrige Phononenfrequenzen  $\Rightarrow$  Weites optisches Fenster  $\Rightarrow$  Fenstermaterial für die optische Spektroskopie**
- **Fluoride neigen zur Bildung von Punktdefekten (Farbzentren + Lumineszenz)**



ohne UV

mit UV

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

AB<sub>2</sub>-Strukturen – TiO<sub>2</sub> (tetragonal, Rutil)

Verzerrt hexagonal-dichte Anionenpackung

Koordination 6 : 3

Z = 2

Lücke    Besetzung

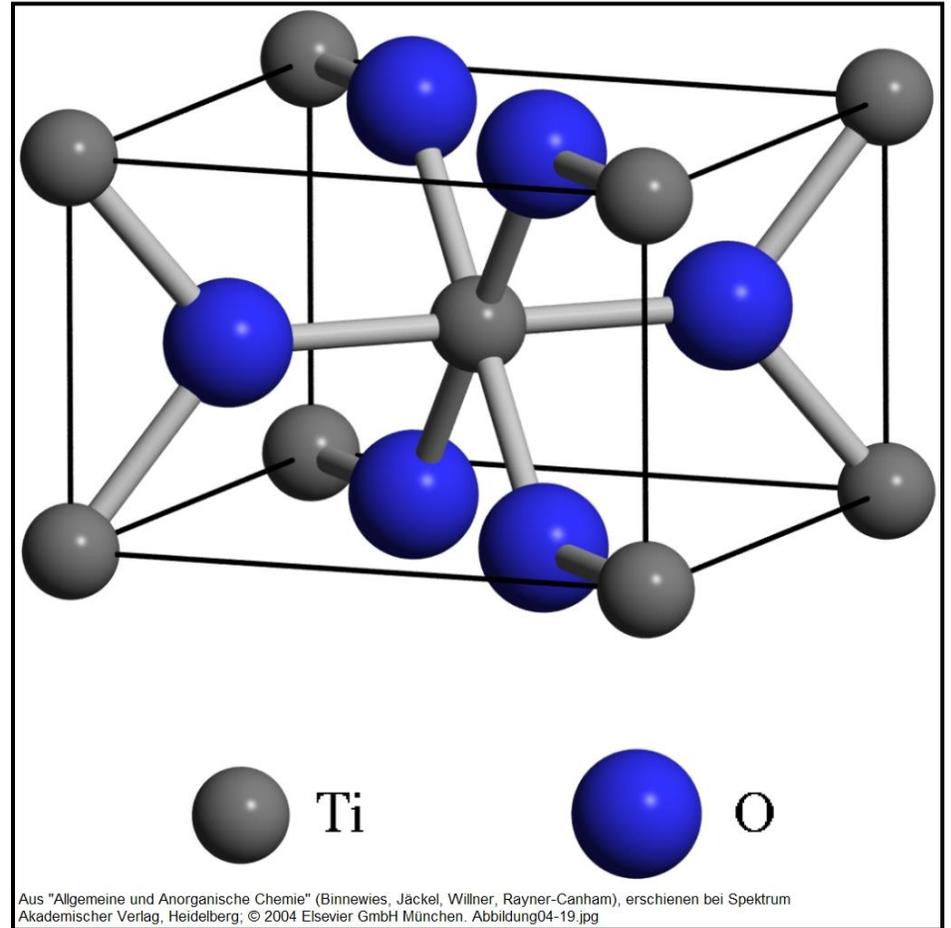
O            1/2 Ti<sup>4+</sup>

T<sub>+</sub>          leer

T<sub>-</sub>          leer

Beispiele

- GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>
- MgF<sub>2</sub>, MnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>, NiF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, PdF<sub>2</sub>
- TiO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, β-MnO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>, TaO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>

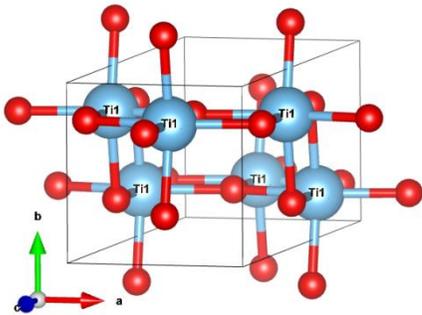


# 2. Aufbau von Festkörpern

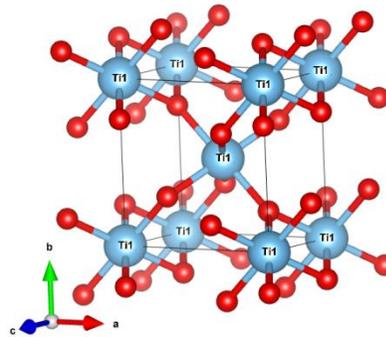
## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Polymorphismus von  $\text{TiO}_2$  (Anatas und Brookit sind metastabil)

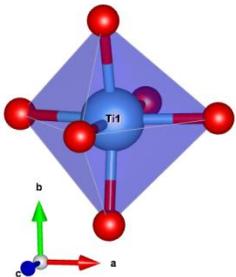
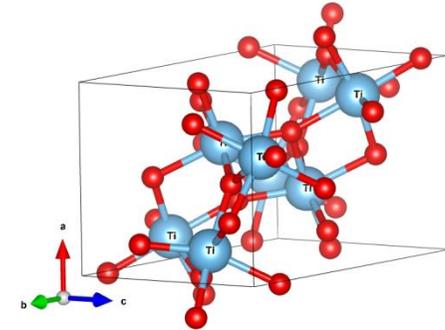
Anatas (tetragonal)



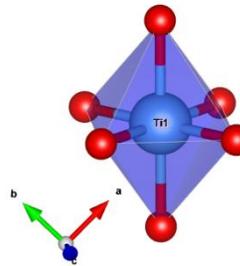
Rutil (tetragonal)



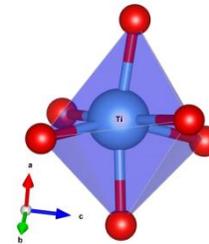
Brookit (orthorhombisch)



4 gemeinsame Kanten



2 gemeinsame Kanten



3 gemeinsame Kanten

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

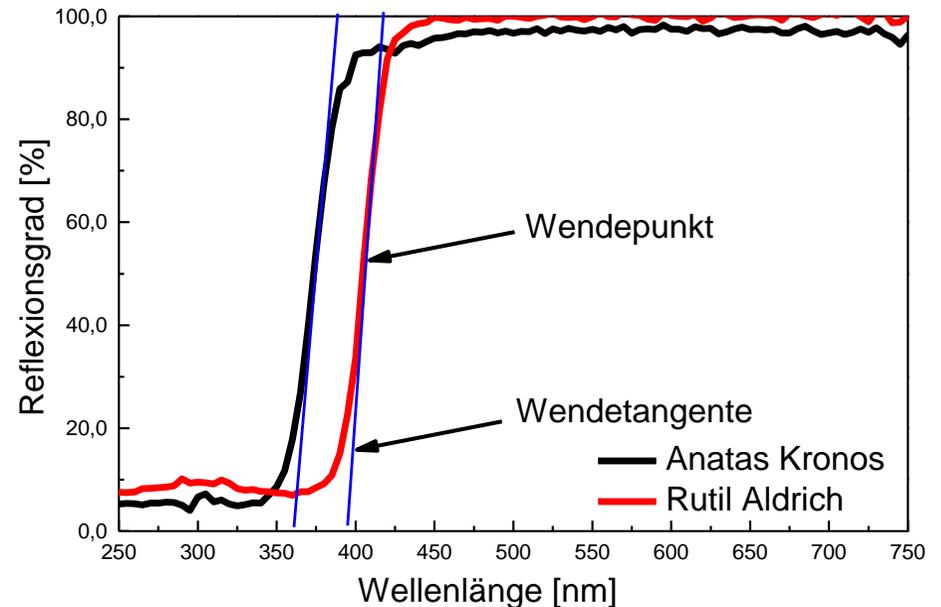
### Eigenschaften von $\text{TiO}_2$ (Hier: Rutil und Anatas)

**Geringer Bandabstand  $\sim 3,2$  eV (390 nm, Rutil) bzw.  $3,5$  eV (360 nm, Anatas), hoher kovalenter Charakter und starke Absorption von UV-Strahlung**

- ⇒ **UV-Absorber**
- ⇒ **Photokatalytisch wirksam**
- ⇒ **Hoher Brechungsindex (2,5 – 2,8)**

### Anwendungen von Rutil und Anatas

- ⇒ **Weißpigmente**
- ⇒ **Solarzellen (Graetzel-Zellen)**
- ⇒ **UV-Schutzadditive**
- ⇒ **Photoreaktoren (Wasseraufbereitung)**
- ⇒ **Kunststoffadditive**
- ⇒ **Implantate**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### AB<sub>2</sub>-Strukturen – CdI<sub>2</sub> (Cadmiumiodid)

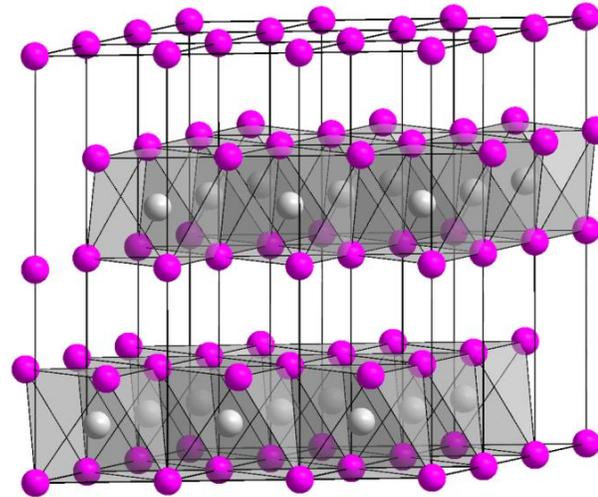
#### Hexagonal-dichte Anionenpackung, Schichtstruktur

Koordination 6 : 3

Z = 3

#### Schicht Besetzung

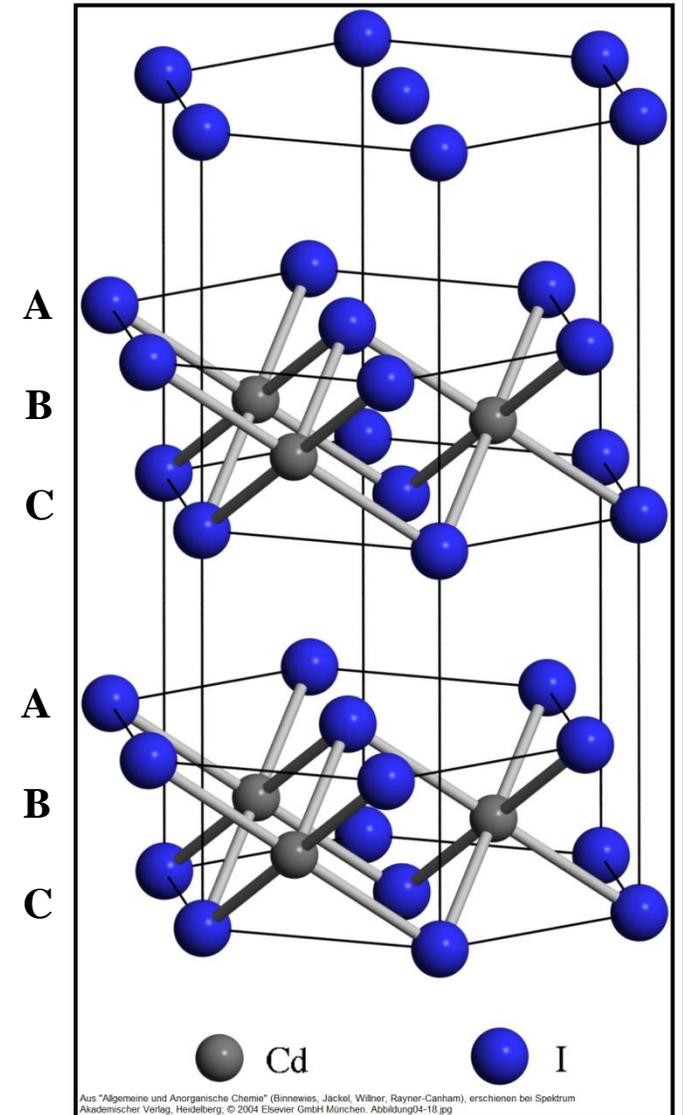
A	I <sup>-</sup>
B	Cd <sup>2+</sup>
C	I <sup>-</sup>



Quelle: Orci - eigene Arbeit mit diamond 3

#### Beispiele

- CdI<sub>2</sub>, MgI<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, TiI<sub>2</sub>, VI<sub>2</sub>, MnI<sub>2</sub>, FeI<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>
- TiBr<sub>2</sub>, VBr<sub>2</sub>, MnBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>
- Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>
- UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung04-18.jpg

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

**AB<sub>2</sub>-Strukturen – SiO<sub>2</sub> (β-Cristobalit)**

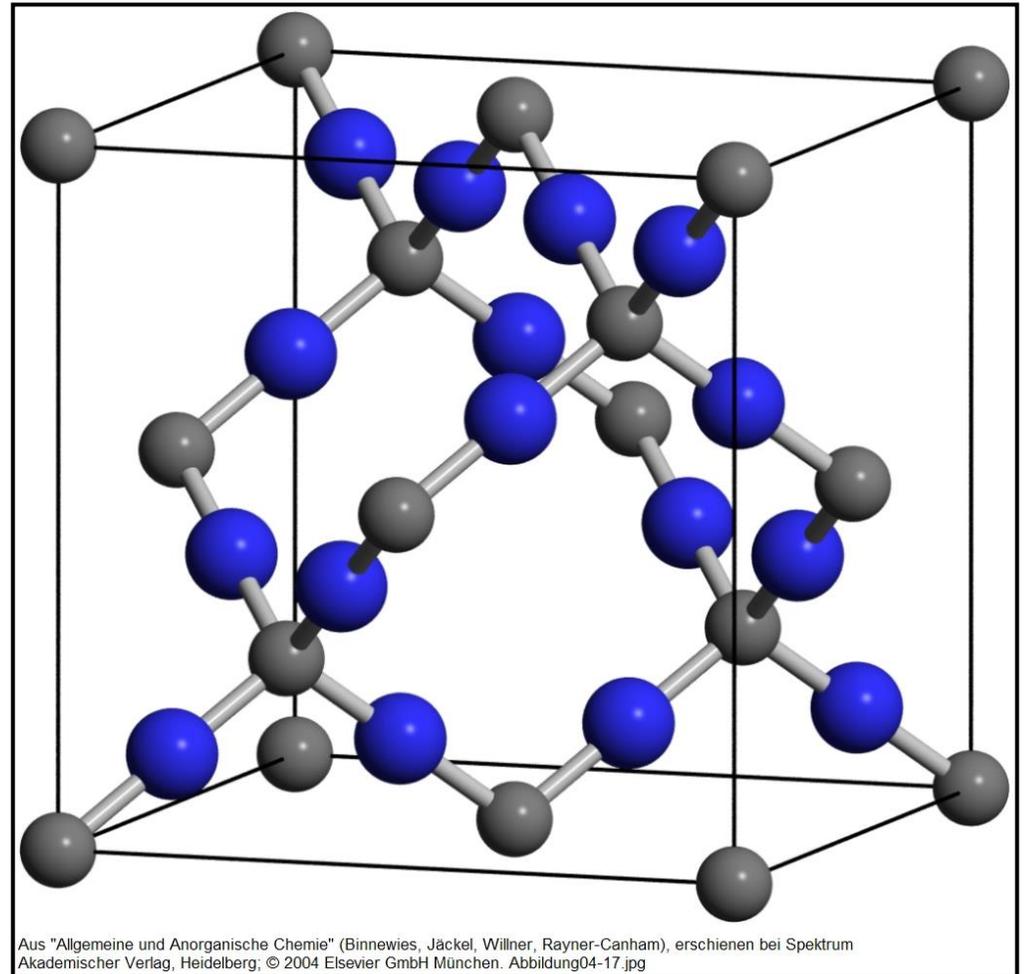
**Kann formal von der kubisch-dichten Packung abgeleitet werden (Si besetzt Zn<sup>2+</sup> und S<sup>2-</sup> Positionen der Zinkblende-Struktur)**

**Koordination 4 : 2**

**Z = 8**

### Beispiele

- BeF<sub>2</sub>
- SiO<sub>2</sub>



**β-Cristobalit ist eine Modifikation von SiO<sub>2</sub>, wie auch α-Quarz, β-Quarz und β-Tridymit**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

$A_2B_3$ -Strukturen –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (trigonal, Korund)

Verzerrt hexagonal-dichte Anionenpackung

Koordination 6 : 4

$Z = 4$

$\text{Al}^{3+}$  ist verzerrt oktaedrisch koordiniert!

Lücke    Besetzung

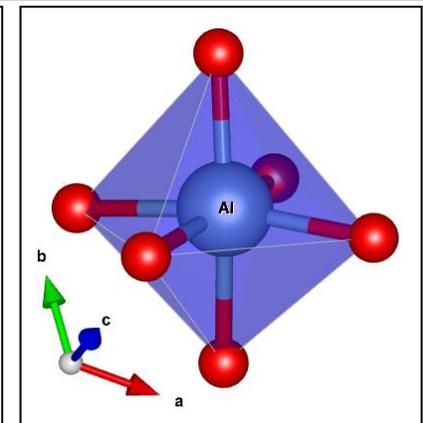
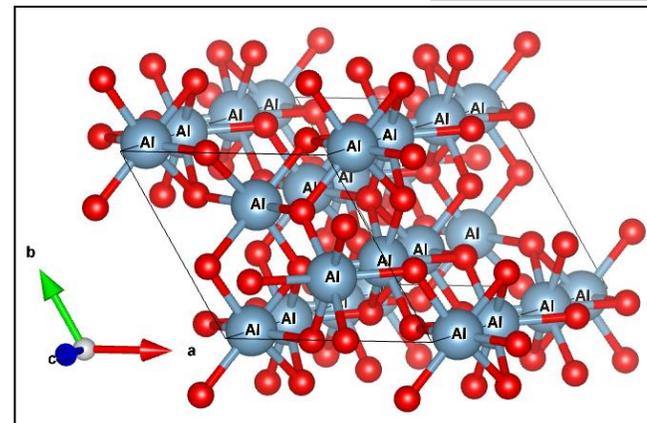
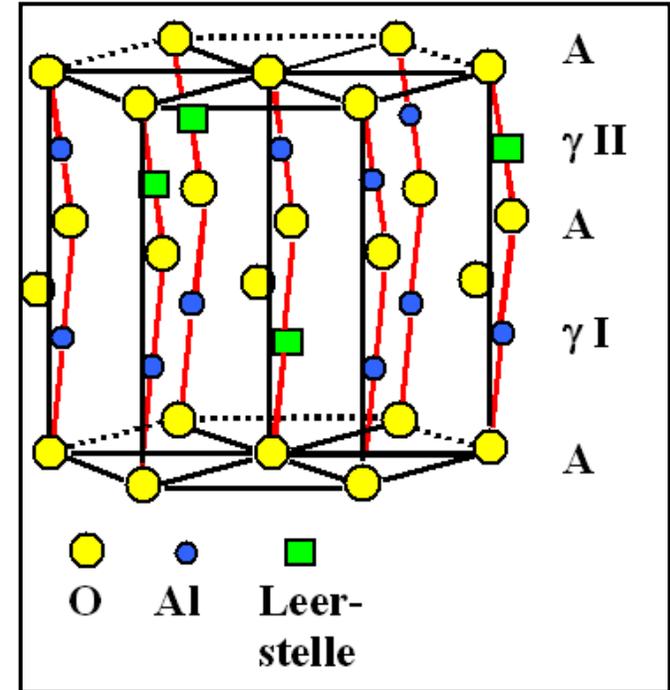
O             $2/3 \text{Al}^{3+}$

$T_+$         leer

$T_-$         leer

### Beispiele

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$
- $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{Rh}_2\text{O}_3$



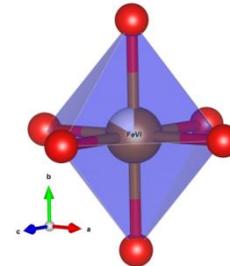
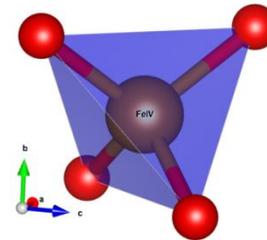
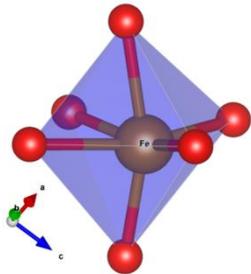
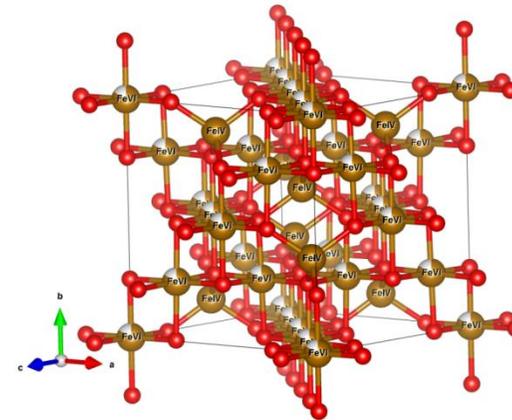
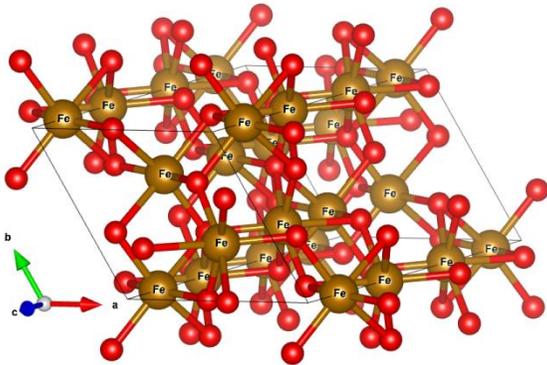
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Strukturen – Polymorphismus von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (trigonal, Korund, Hämatit)

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kubisch, Maghämilit, metastabil)



antiferromagnetisch (nicht magnetisch)

$E_g = 2.2 \text{ eV}$  (rote Kristalle)

ferromagnetisch (stark magnetisch)

$E_g = 2.0 \text{ eV}$  (schwarze Kristalle)

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

$A_2B_3$ -Strukturen –  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (kubisch, Bixbyit)

Verzerrt kubisch-dichte Anionenpackung

Koordination 6 : 4

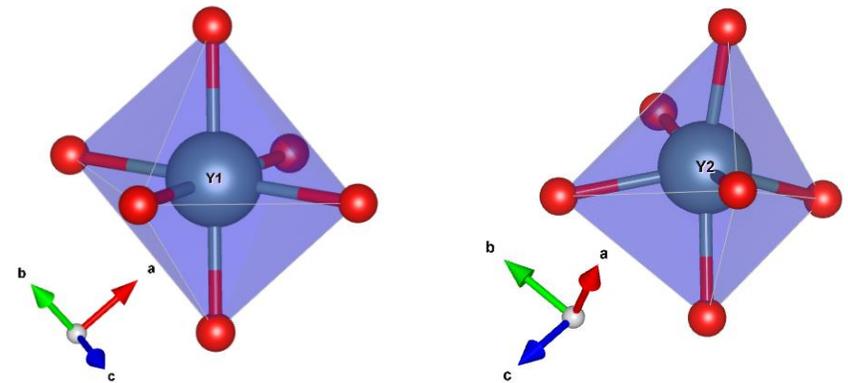
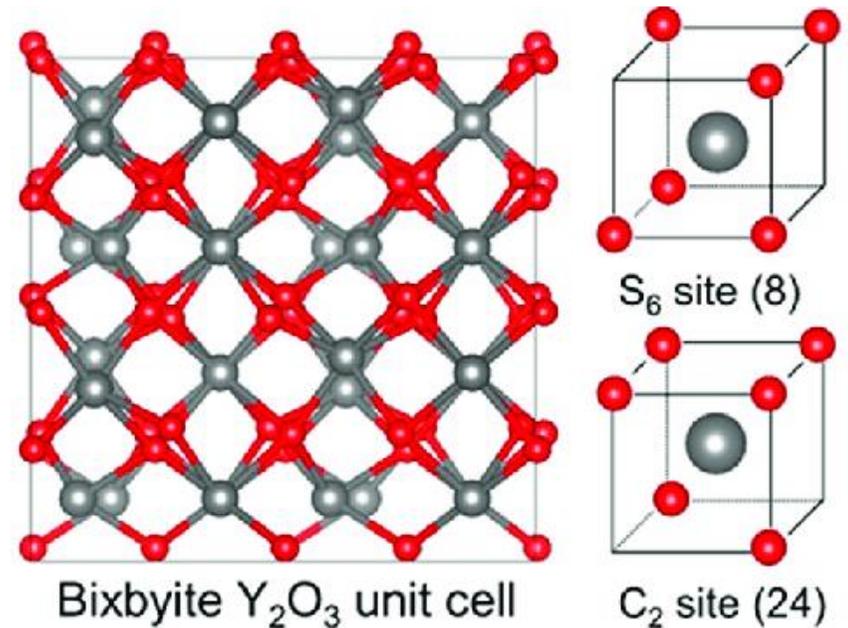
$Z = 16$  (80 Atome pro Einheitszelle)

Zwei  $Mn^{3+}$  Lagen mit oktaedrischer Koordination:

- a)  $S_6$ -Lage (8) mit Inversionssymmetrie
- b)  $C_2$ -Lage (24) ohne Inversionssymmetrie

### Beispiele

- $V_2O_3$
- $In_2O_3$ ,  $Tl_2O_3$
- $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Ln_2O_3$  (Ln = Gd - Lu)

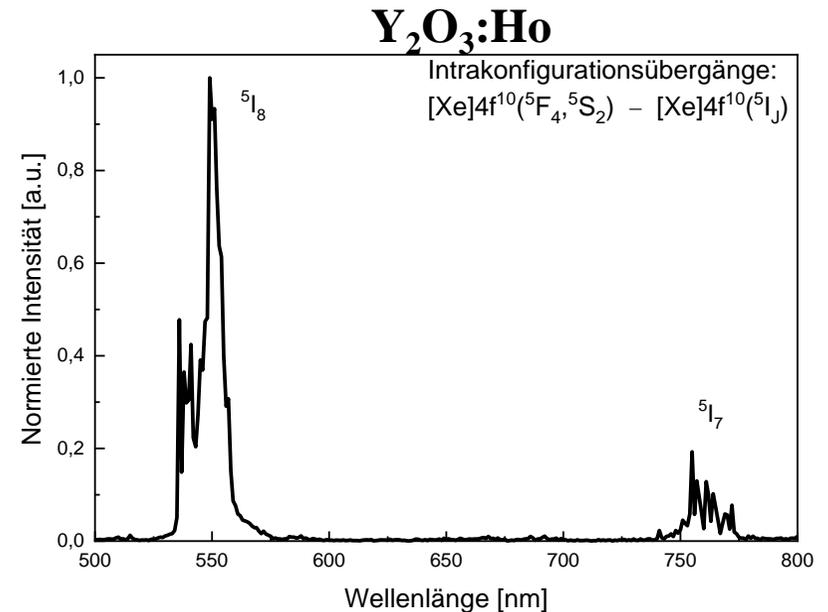
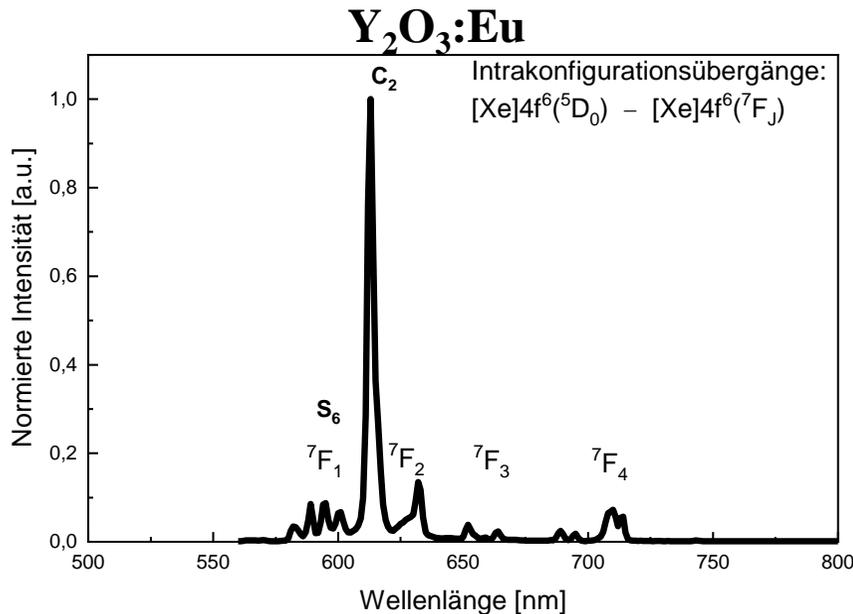
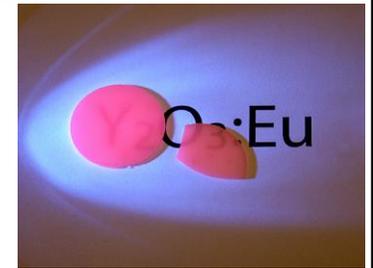


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Eigenschaften von $\text{Y}_2\text{O}_3$

- **Sehr stabiles Oxid mit hohem Schmelzpunkt von  $2410\text{ }^\circ\text{C}$**
- **Hohe Brechzahl von  $n_D = 1,930$**  → **hochbrechende Prismen**
- **Optische Bandlücke  $\sim 5,6\text{ eV}$**  → **Leuchtstoffe  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  & Laserkeramiken  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}$**   
→ **Beschichtung von Quarz für ozonfreie Hg-Lampen (Absorption der  $185.0\text{ nm}$  Hg Linie)**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

ABX<sub>3</sub>-Strukturen – CaTiO<sub>3</sub> (kubisch, Perowskit)

kubisch-dichte Packung von A und X-Ionen im Verhältnis 1 : 3 und B-Ionen besetzen ein Viertel der Oktaederlücken

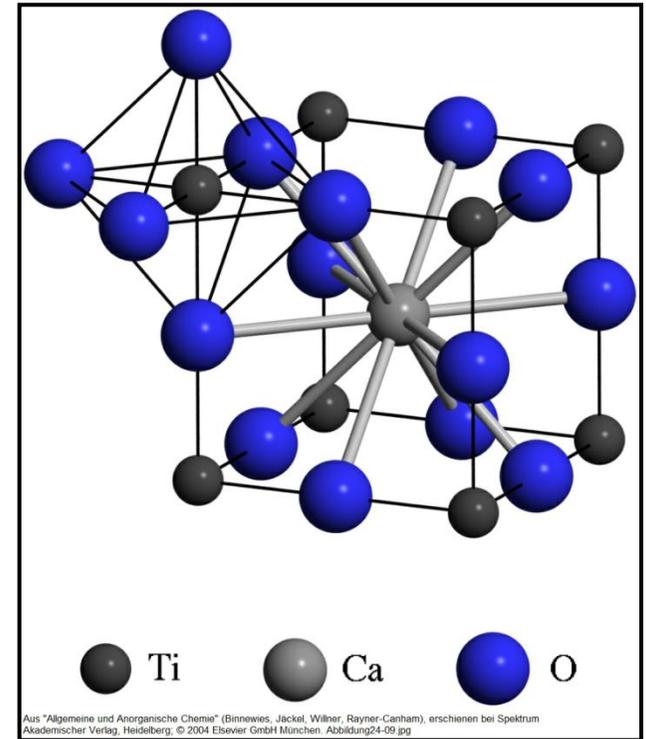
Alternative Beschreibung: Eckenverknüpfte TiO<sub>6</sub>-Oktaeder, wobei Me<sup>2+</sup> zwölffach koordinierte Lücken besetzt

Koordination 12 : 6 : 2

Z = 1

### Beispiele

- CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>
- KIO<sub>3</sub>
- LaVO<sub>3</sub>, LaCrO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Eigenschaften von $\text{CaTiO}_3$

**Geringer Bandabstand und leichte Polarisierbarkeit der oktaedrisch koordinierten B-Ionen**

- ⇒ **Externe elektrische Felder induzieren ein Dipolmoment durch Verschiebung der Kationen**
- ⇒ **Ferroelektrische Keramiken aus  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  zeigen die höchsten Permittivitätszahlen ( $\epsilon_r$  bis zu 7000), zum Vergleich:  $\text{H}_2\text{O}$   $\epsilon_r = 78$**

### Anwendung in

- ⇒ **Kondensatoren**
- ⇒ **Membranen (Lautsprecher)**
- ⇒ **Sensoren (Mikrofonen)**
- ⇒ **Mikrodüsen (Tintenstrahldruckern)**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

$AB_2X_4$ -Strukturen –  $MgAl_2O_4$  (Spinell)

kubisch-dichte Anionenpackung

Koordination 4 : 6 : 4

$Z = 8$

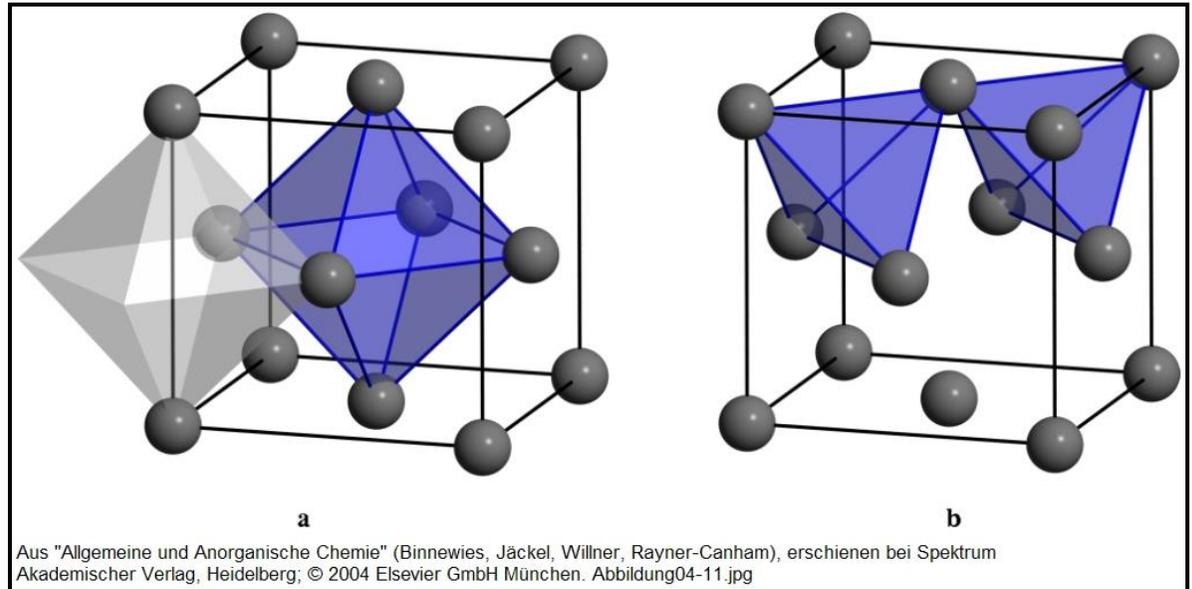
<u>Lücke</u>	<u>Besetzung</u>
O	1/2
$T_+$	1/8
$T_-$	1/8

### Beispiele

$MgAl_2O_4$ ,  $MnAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$

$CuCr_2S_4$ ,  $CuCr_2Se_4$ ,  $CuCr_2Te_4$

$MgIn_2O_4$ ,  $MgIn_2S_4$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

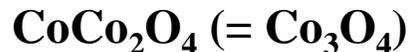
### AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>-Strukturen – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Spinell)

#### Normale Spinelle



$$\gamma = 0,0$$

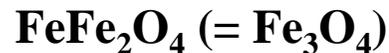
Beispiele:



#### Inverse Spinelle



$$\gamma = 1,0$$



#### Mischungen



$$\gamma = x \text{ mit } 0,0 < x < 1,0$$



### Einfluss auf $\gamma$ (Besetzungsparameter von B<sup>3+</sup>-Ionen auf den Tetraederlücken)

- Ionenradius
- Coloumb-Energie
- Kovalenter Charakter
- Kristallfeldstabilisierungsenergie (KFSE)

# 2. Aufbau von Festkörpern

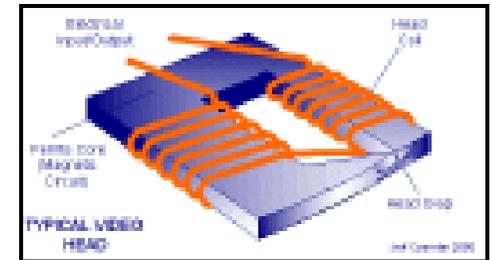
## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Eigenschaften von Spinellen

Spinelle sind sehr hart (hohe Gitterenergie!), besitzen isotrope physikalische Eigenschaften (kubische Struktur) und zeigen mit vielen Übergangsmetallen (ungepaarte Elektronen) ausgeprägte Ferroelektrizität bzw. Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus

Ferrimagnetika:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$                       Magnetit

Ferroelektrika:  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$                       Ferrite



### Anforderungen an gute Ferroelektrika

Mögl. hohe Permeabilität bei niedriger Koerzitivkraft = max. Induktion durch min. magnetische Feldstärke, z.B. Schreib/Leseköpfe in Audio und Videorecordern oder Transformatoren- und Spulenkern.

Erfüllt von kubischen Weichferriten, denn diese sind elektrisch isolierend (Vermeidung von Wirbelströmen), ferrimagnetisch mit geringer Sättigungsmagnetisierung bei gleichzeitig geringer Kristallanisotropie (kubische Symmetrie).

Typische Zusammensetzung: Fe-Mn-Zn-Oxid mit 70% Fe, 25% Mn, 5% Zn

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

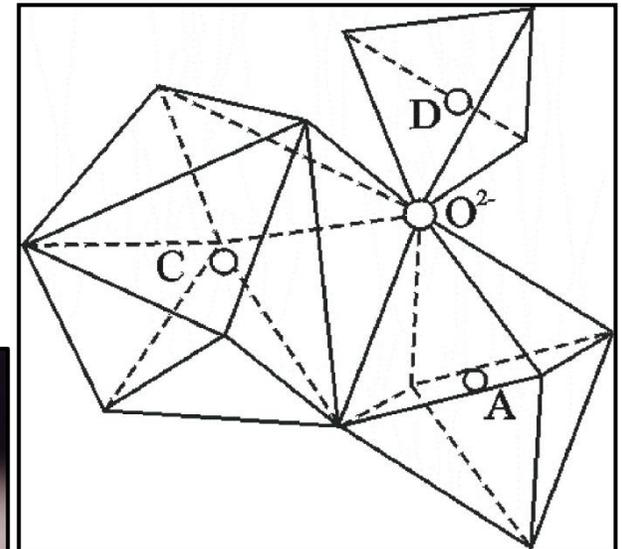
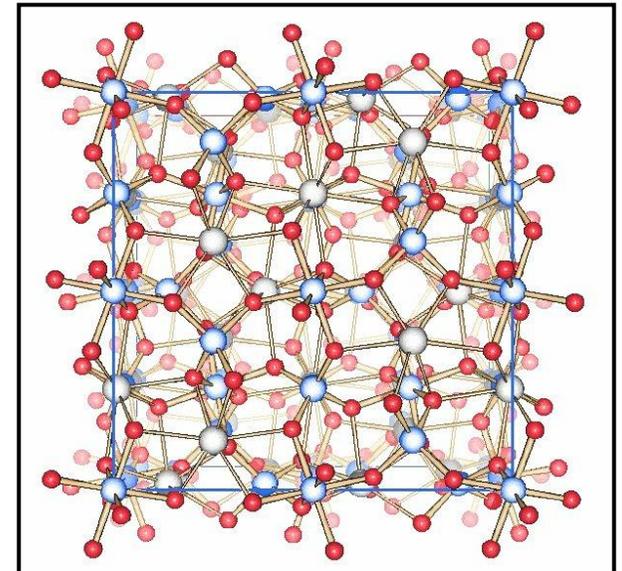
Granate  $C^{II}_3A^{III}_2(Si^{IV}O_4)_3$  Formeleinheit mit 20 Atomen

Inselsilikate (Nesosilikate) mit  $[SiO_4]^{4-}$  bzw.  $[DO_4]^{4-}$ -Gruppen  
 Kubischer Strukturtyp - Raumgruppe Ia-3d (#230)

Koordination der Kationen

- C = 8 Dodekaederplatz
- A = 6 Oktaederplatz
- D = 4 Tetraederplatz
- Z = 8 160 Atome in der Elementarzelle!

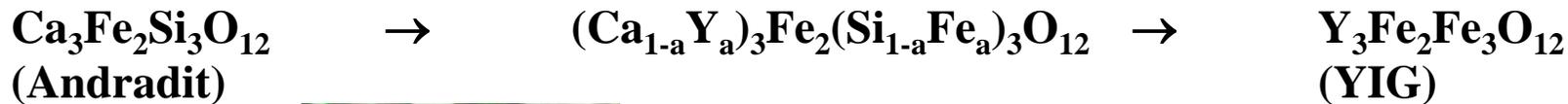
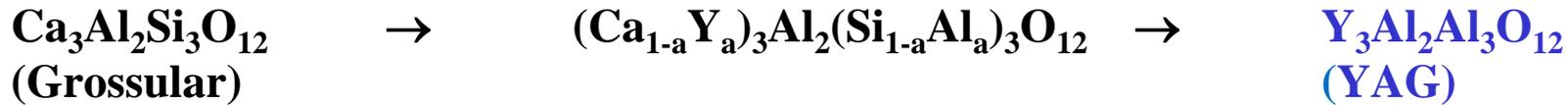
Mineral	Zusammensetzung
Pyrop	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ → Farbe durch $\ddot{U}M^{2+/3+}$ -Ionen
Grossular	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$
Almandin	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$
Spessartin	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$



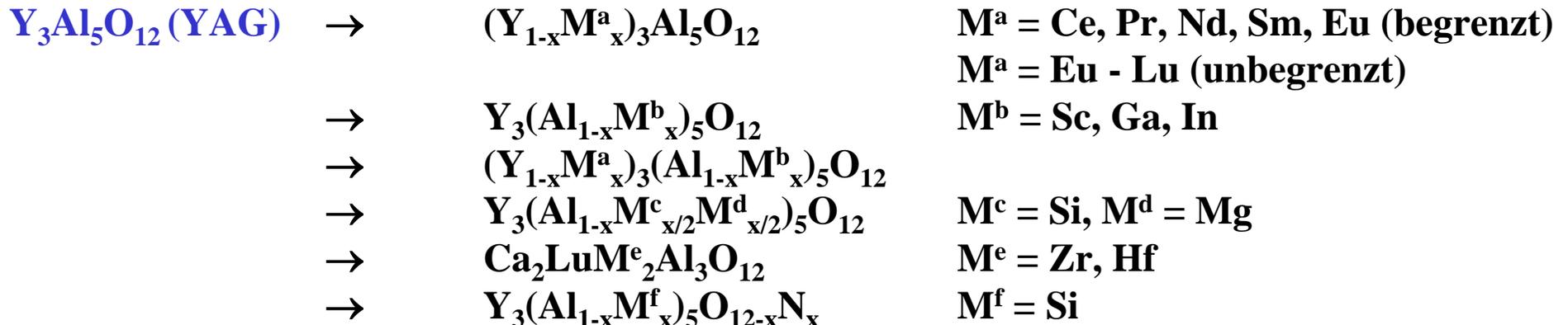
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Granatvarianten ausgehend von  $C^{II}_3A^{III}_2(Si^{IV}O_4)_3$



Warum fehlt YCG?

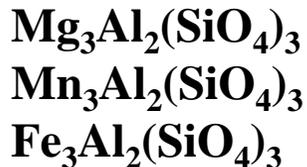
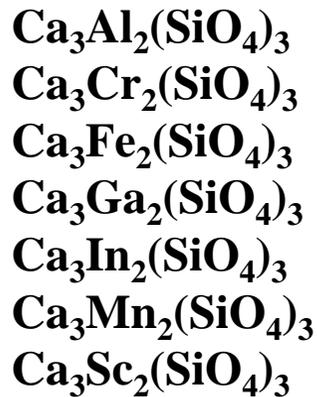


# 2. Aufbau von Festkörpern

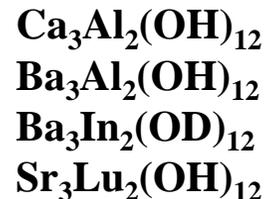
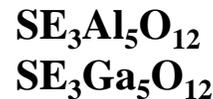
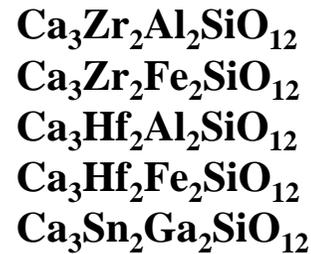
## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Granate

#### Silikate

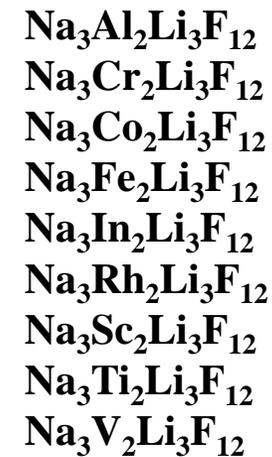


#### Oxide und Hydroxide



SE = Y, Eu-Lu  
SE = Y, Pr-Lu

#### Fluoride



**Li<sup>+</sup> wird in Festkörpern vorwiegend tetraedrisch koordiniert (r = 59 pm)**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

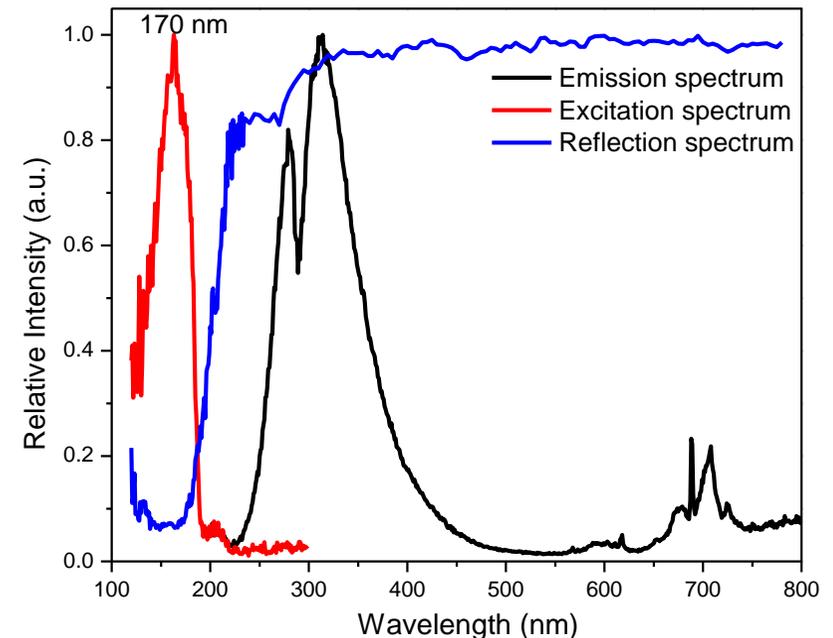
### Physikalische Eigenschaften von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)

Dichte	$\rho = 4,55 \text{ g/cm}^3$
Thermischer Ausdehnungskoeffiz.	$\alpha = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Schmelzpunkt	$T_m = 1970 \text{ }^\circ\text{C}$
Brechungsindex bei 589,3 nm	$n = 1,830$
Brechungsindex bei 1,0 $\mu\text{m}$	$n = 1,816$
Härte nach Mohs	8,5
Thermische Leitfähigkeit bei 293 K	14 W/mK
Optische Bandlücke	$E_G = 7,0 \text{ eV}$
Körperfarbe	weiß (farblos)
Exciton-Lumineszenz (Elektron-Loch-Paar-Rekombination)	$\sim 300 \text{ nm}$

### Typische Verunreinigungen (Dotierungen)

Y-Platz (dodekaedrisch)	$\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$
Al-Platz (oktaedrisch)	$\text{Sc}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
Al-Platz (tetraedrisch)	$\text{Fe}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$

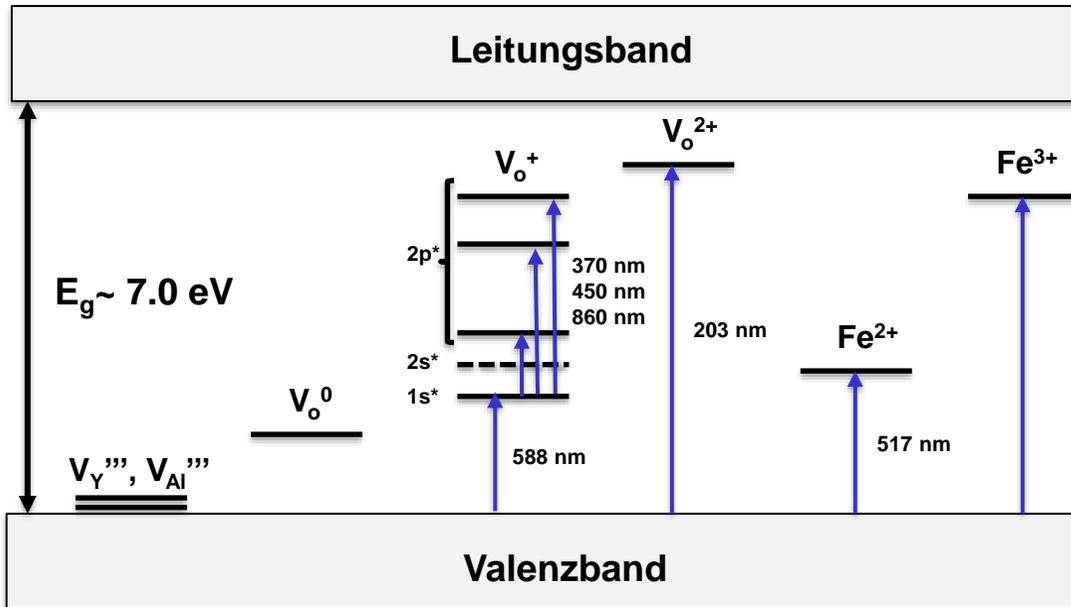
### Excitonen-Lumineszenz von YAG



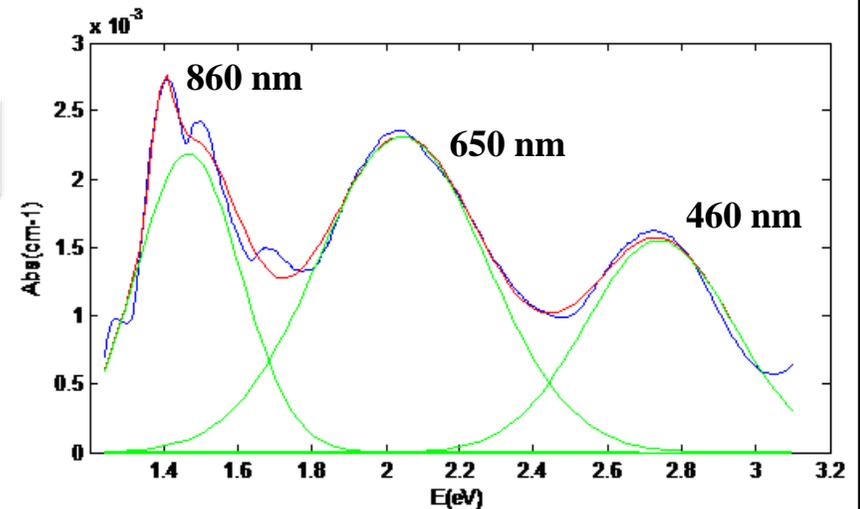
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Physikalische Eigenschaften von $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)



Absorptionsspektrum von YAG nach mehrtägigem Heizen an Luft



# 2. Aufbau von Festkörpern

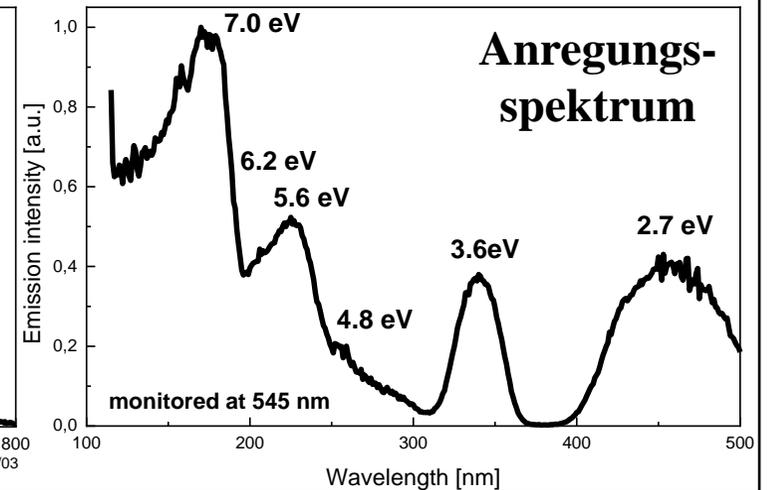
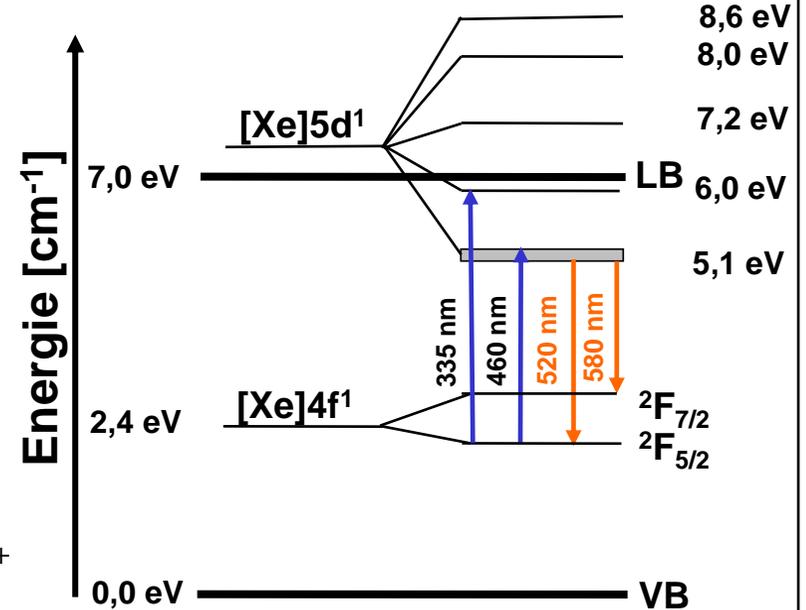
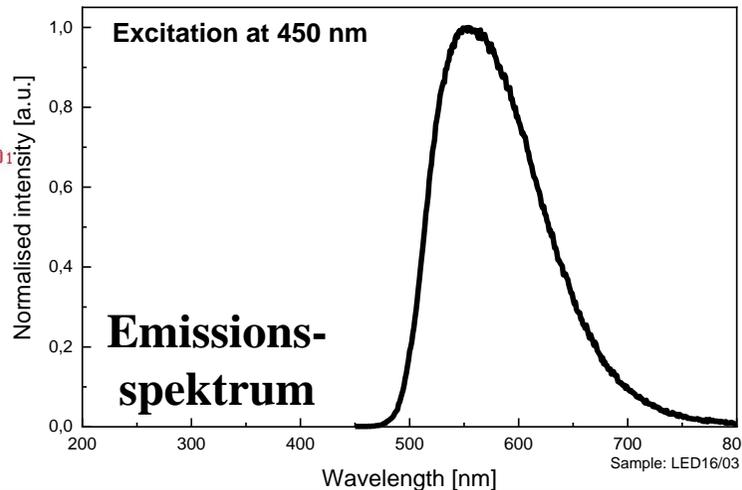
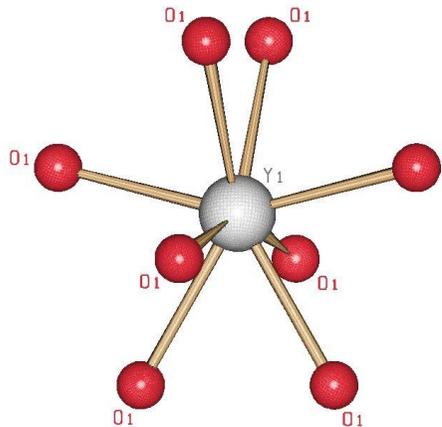
## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### Physikalische Eigenschaften von $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

- Große optische Bandlücke  $E_g \sim 7,0$  eV
- Hoher Brechungsindex  $n = 1,80 - 1,85$
- Niedrige maximale Phononenfrequenz  $\sim 700$   $cm^{-1}$

### Physik. Eigenschaften von $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (0,5 - 3,0%)

Kristallfeldaufspaltung im angeregten Zustand  $\sim 28000$   $cm^{-1}$  (3,5 eV)  $\rightarrow$  Dodekaedrische Koordination von  $Ce^{3+}$



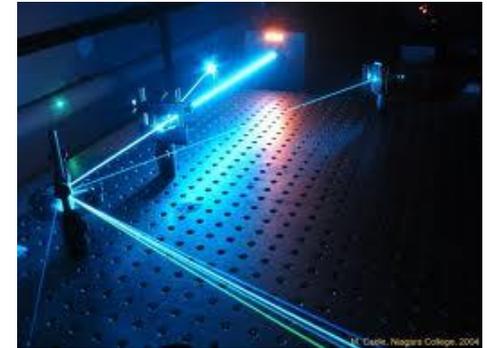
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Anwendung von  $Y_3Al_5O_{12}:SE^{3+}(0,1 -1,0)$  für Festkörperlaser mit SE = Nd, Ho, Er, Tm, Yb

- YAG:Nd 1064 nm
- YAG:Cr,Nd 1064 nm
- YAG:Er 1560, 2940 nm
- YAG:Yb 1030 nm
- YAG:Ce,Nd 1064 nm
- YAG:Tm,Cr,Ho 2097 nm

$Ce^{3+}$  oder  $Cr^{3+}$  Dotierung → Sensibilisierung!

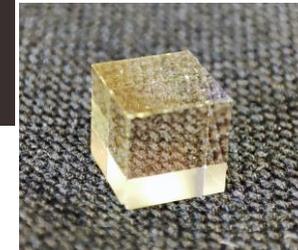


# 2. Aufbau von Festkörpern

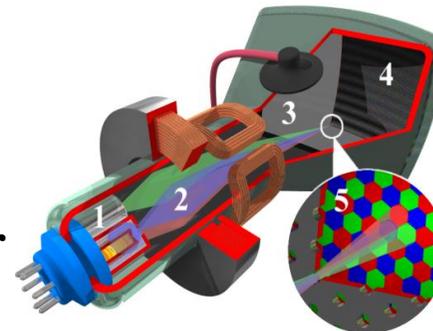
## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Anwendung von  $\text{SE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{SE}^{3+}$  (0,1 -1,0) für Festkörperlaser mit SE = Nd, Ho, Er, Tm, Yb

- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  LED Leuchtstoff (gelb)
- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  LED Leuchtstoff (grün)
- $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$  UV Szintillator
- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$  Optische Thermographie
- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  PTV Leuchtstoff (grün)
- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$  Optische Thermographie



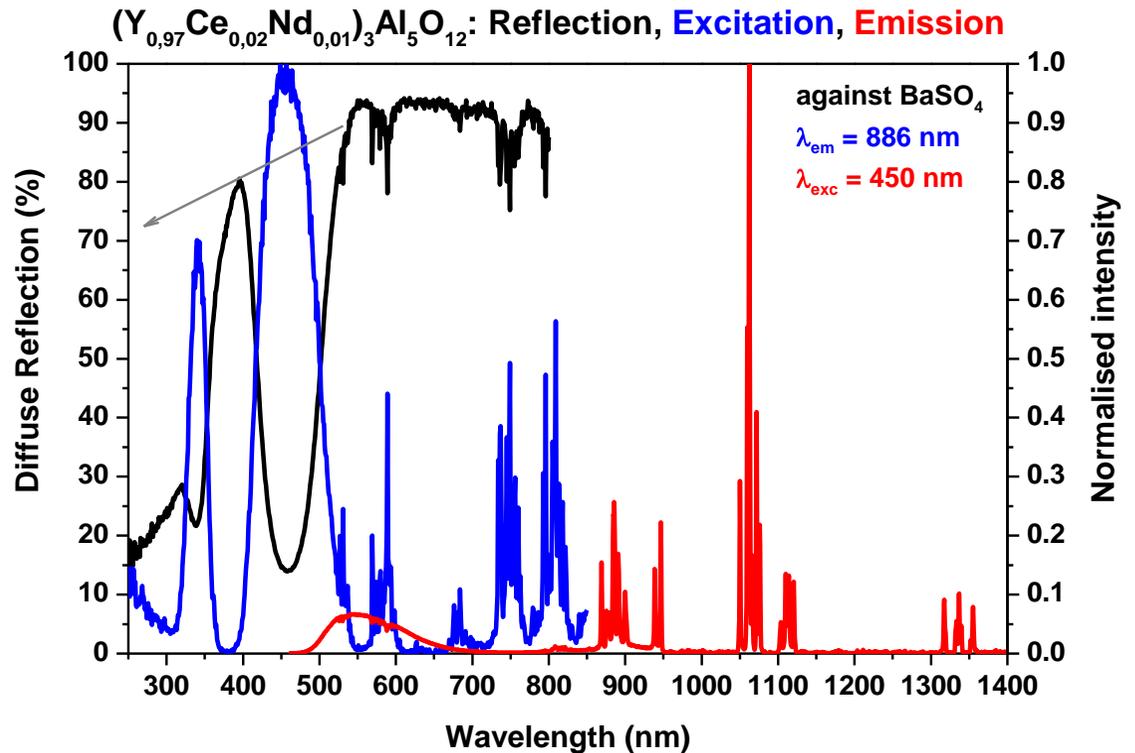
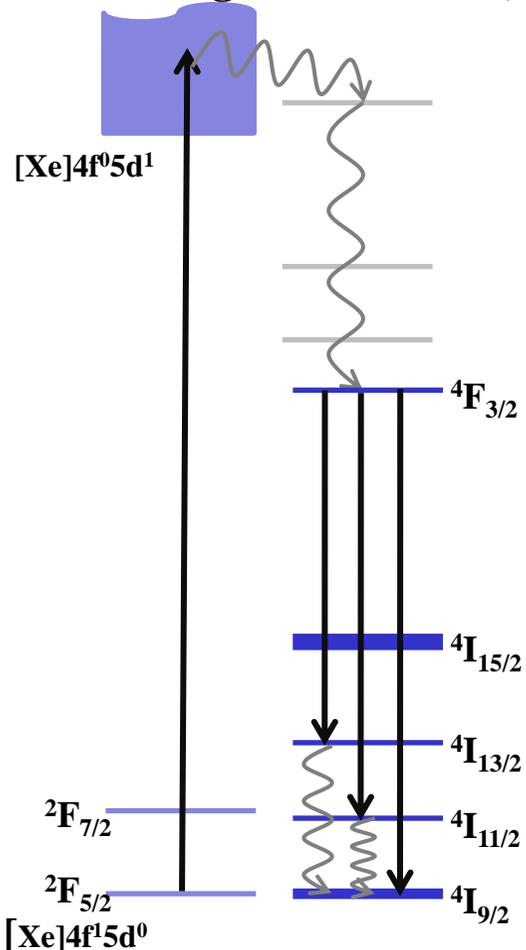
$\text{Nd}^{3+}$  oder  $\text{Yb}^{3+}$  Co-Dotierung → NIR Emitter



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

Anwendung von YAG:Ce,Nd → Optische Marker sowie solargepumpte Laser?



Lit.: S. Möller, T. Jüstel, J. Lumin. 158 (2015) 365

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

$\beta$ -Aluminiumoxid-Strukturen –  $MAl_{11}O_{17} = M_2O \cdot nAl_2O_3$

### Schichtstruktur

A Spinellblöcke “ $Al_{11}O_{16}$ ”

B Zwischenschichten “M-O”

mit M = Na, K, Rb, Cu, Ag, In, Tl

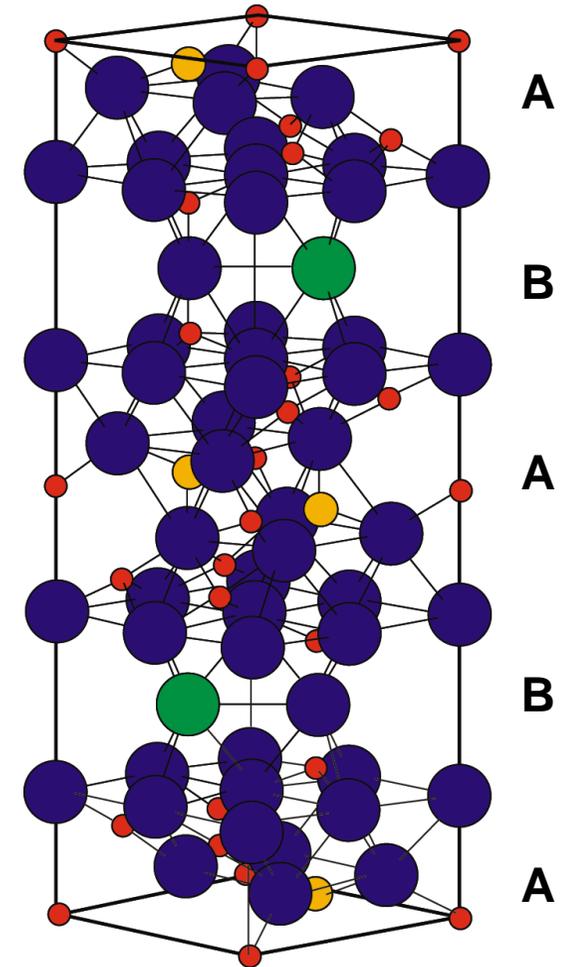
Hexagonal-dichte Packung der Anionen  
in den Spinellblöcken

Hohe Ionenbeweglichkeit der Kationen  $M^+$  in  
den Zwischenschichten → Ionenleiter (Kationen)

### $\beta$ -Alumina-Varianten

$NaAl_{11}O_{17} \rightarrow (Na_{1-x}Ba_x)Mg_xAl_{11-x}O_{17} \rightarrow BaMgAl_{10}O_{17}$

$NaAl_{11}O_{17} \rightarrow (Na_{1-x}La_x)Mg_xAl_{11}O_{17+2x} \rightarrow LaMgAl_{11}O_{19}$  (Magnetoplumbitstruktur:  $PbFe_{12}O_{19}$ )



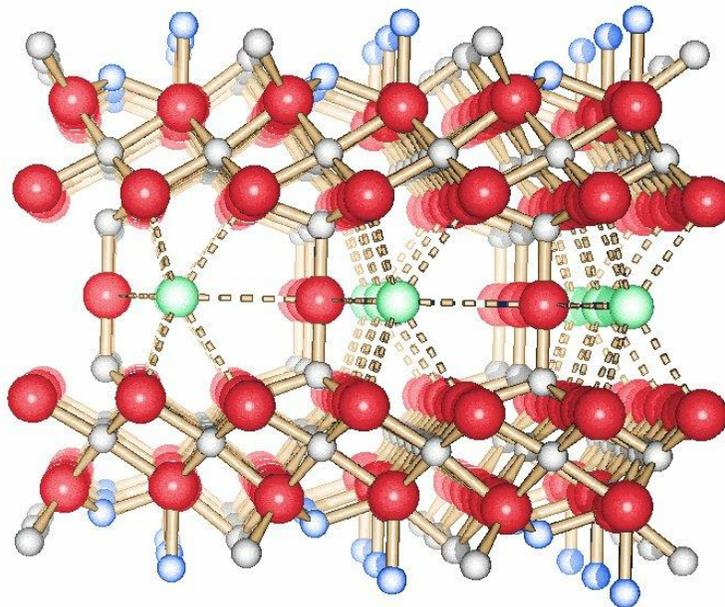
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

$\beta$ -Aluminiumoxid-Strukturen –  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

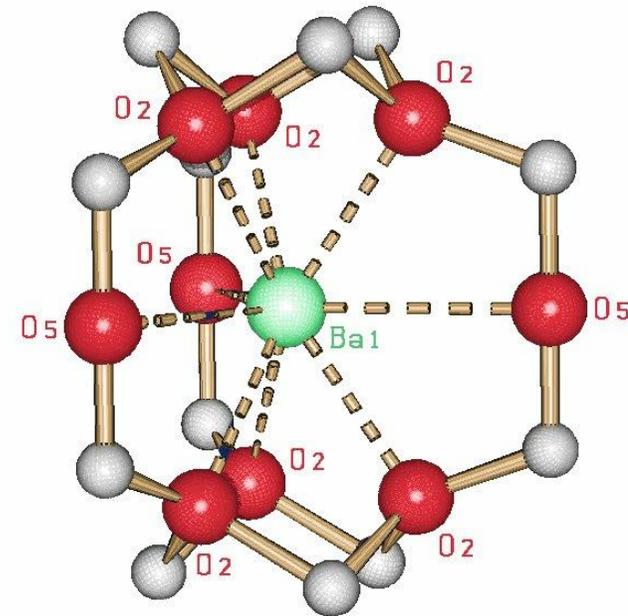
Bsp:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$

Schichtstruktur



SCHAKAL

$\text{Ba}^{2+}$  Umgebung



SCHAKAL

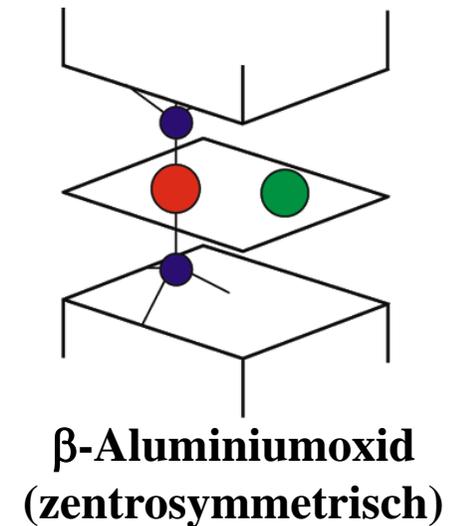
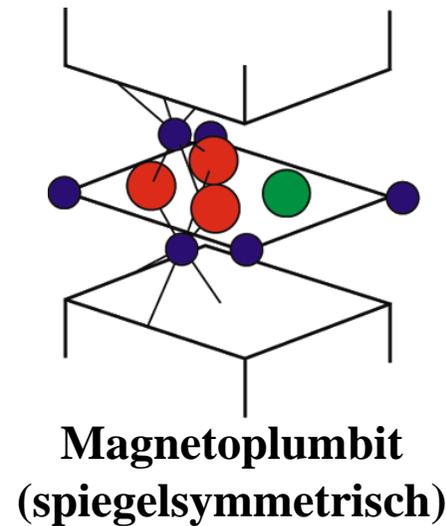
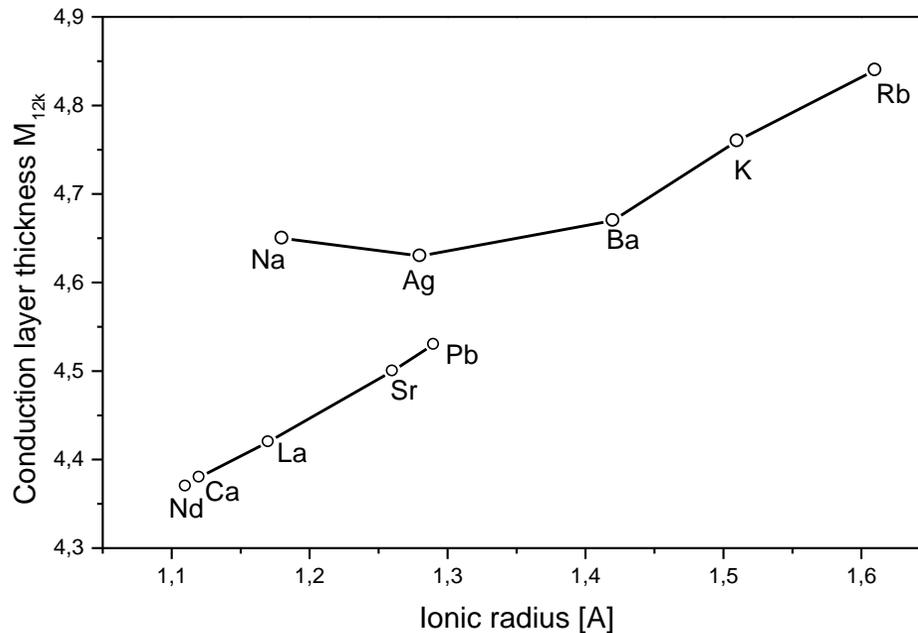
$\text{Ba}^{2+}$  ist neunfach koordiniert (dreifach-überkappedes trigonales Prisma  $\Rightarrow D_{3h}$ )

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle – Ionische Strukturen

### $\beta$ -Aluminiumoxid-Strukturen – $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

#### Stabilität der $\beta$ -Aluminaphase



**Nur die größten Kationen ( $\text{M}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) stabilisieren den  $\beta$ -Aluminiumoxidstrukturtyp**

# 2. Aufbau von Festkörpern

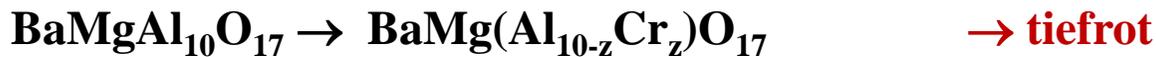
## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### Eigenschaften der $\beta$ -Aluminiumoxid-Strukturen

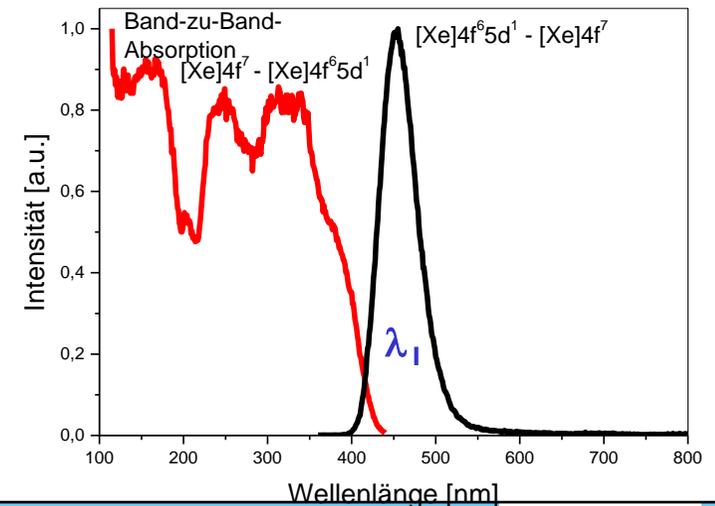
Sehr gute Ionenleitung, hohe optische Bandlücke, Spaltbarkeit, anisotrope Brechung

### Anwendung als

- Festelektrolyt in Batterien
- Leuchtstoff in Gasentladungslichtquellen (Fluoreszenzlampen und Plasmafernseher)



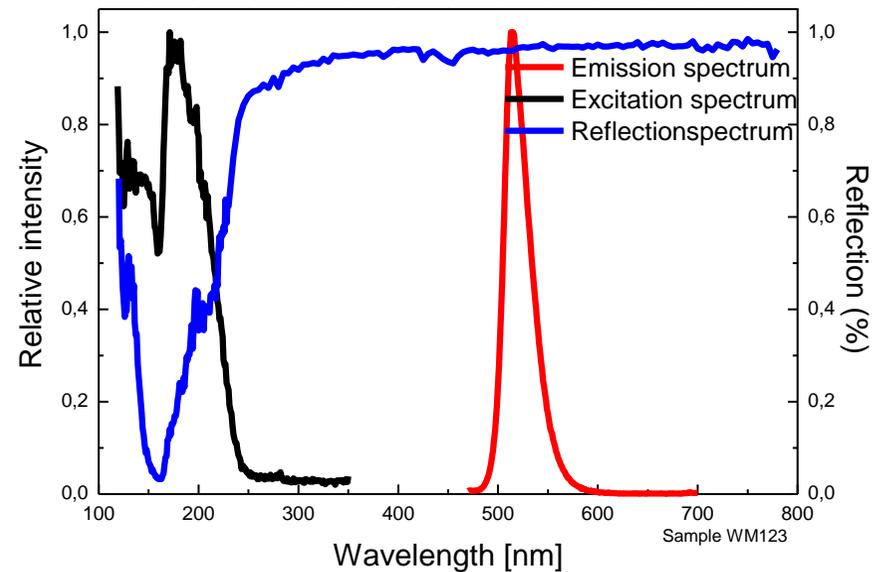
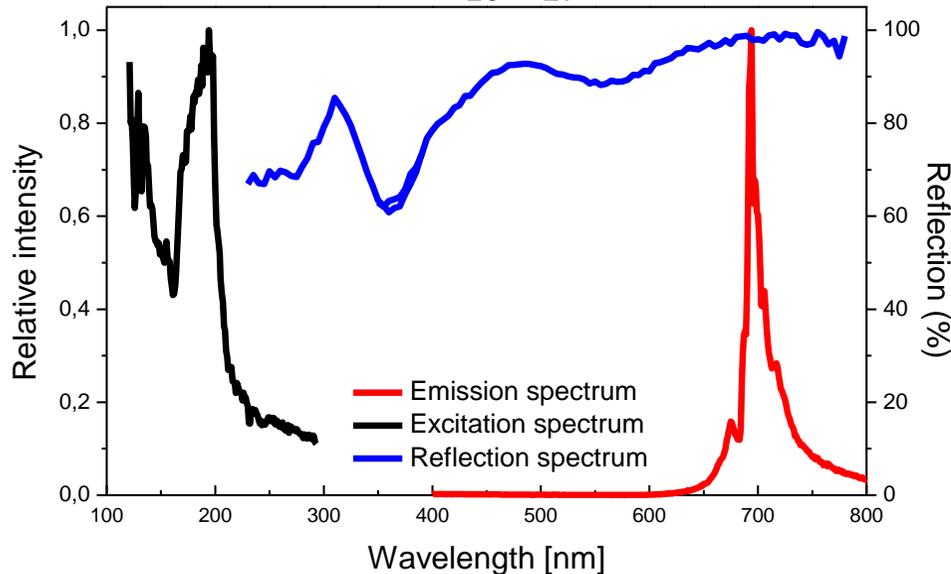
Lumineszenzspektren von  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### Leuchtstoffe mit $\beta$ -Aluminiumoxidstruktur

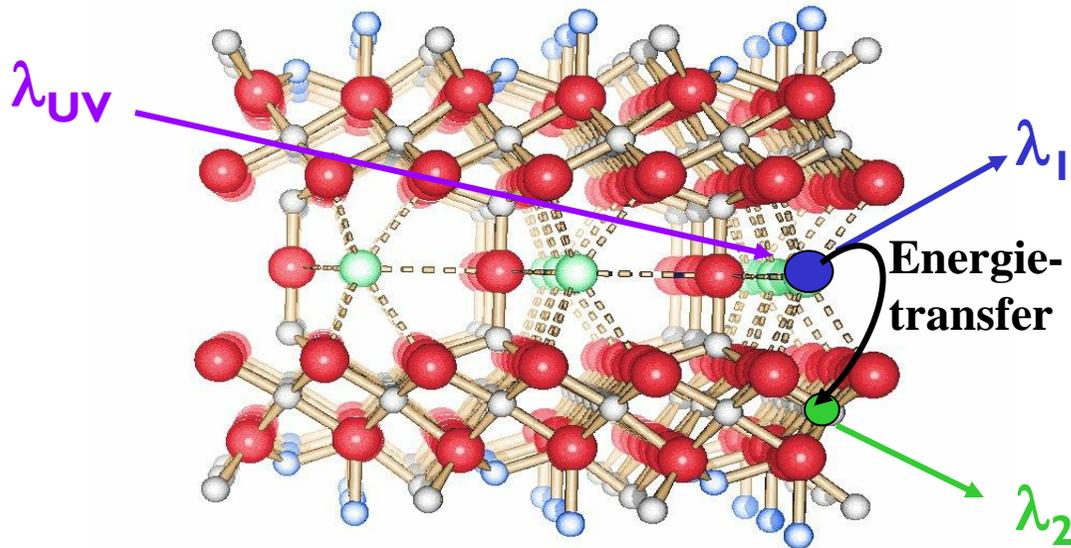


BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :	Anregung bei	$\lambda_{\max}$ bei	x	y	Übergang
Cr <sup>3+</sup>	190 nm	694 nm	0,596	0,257	3d <sup>3</sup> -3d <sup>3</sup>
Mn <sup>2+</sup>	180 nm	515 nm	0,146	0,722	3d <sup>5</sup> -3d <sup>5</sup>

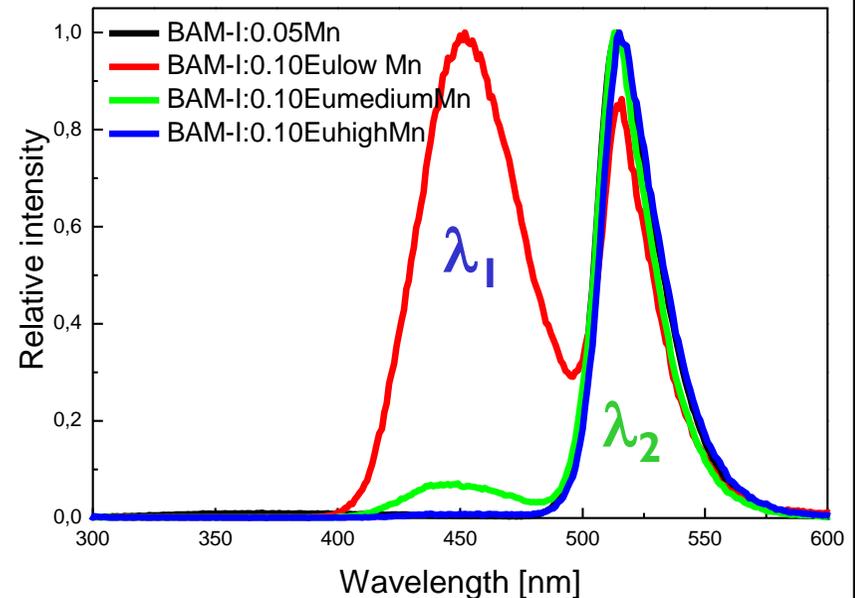
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### Leuchtstoffe mit $\beta$ -Aluminiumoxidstruktur: Emissionsspektren von $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$



SCHAKAL

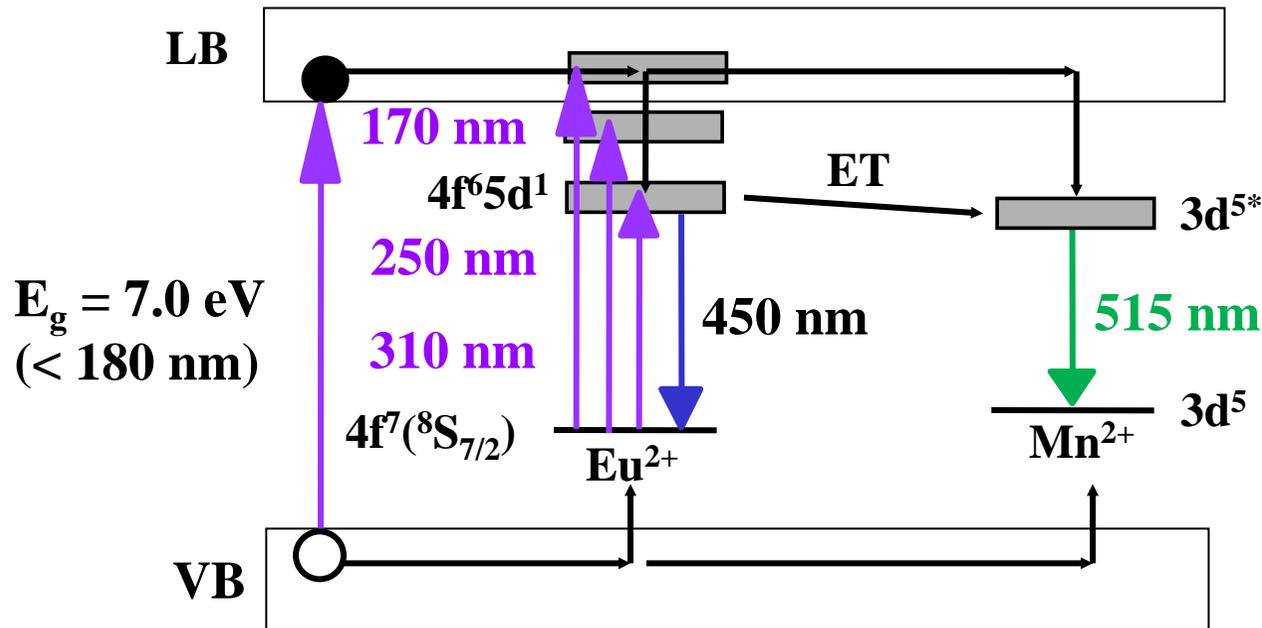
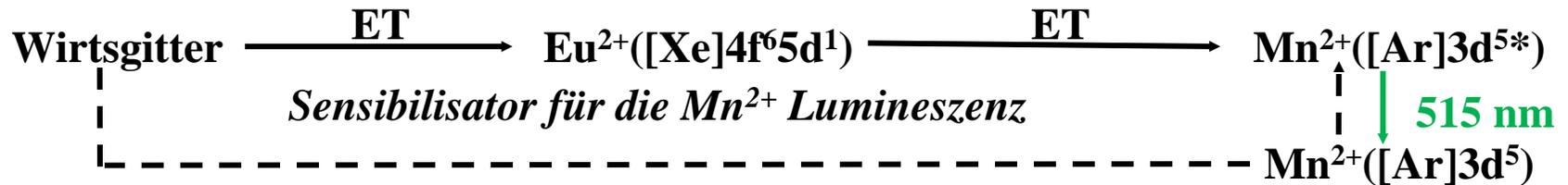


- $\text{Eu}^{2+}$  wird auf  $\text{Ba}^{2+}$ -Plätzen eingebaut und absorbiert dort die eingehende UV-Strahlung  
→ erlaubter  $[\text{Xe}]4f^7 - [\text{Xe}]4f^65d^1$ -Interkonfigurationsübergang
- Energietransfer von  $\text{Eu}^{2+}$  nach  $\text{Mn}^{2+}$ , wobei die Effizienz des Energietransfers von der  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration und somit vom mittleren  $\text{Eu}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$  Abstand abhängt  
→  $\text{Mn}^{2+}$  Emission  $[\text{Ar}]3d^5 - [\text{Ar}]3d^5$ -Intrakonfigurationsübergang

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Ionische Strukturen

Leuchtstoffe mit  $\beta$ -Aluminiumoxidstruktur: Energiemigration nach UV-Anregung



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Ionische Strukturen

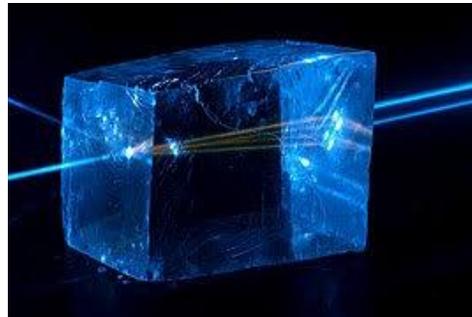
ABX<sub>3</sub>-Strukturen – CaCO<sub>3</sub> (Calcit)

Trigonales Kristallsystem

Z = 6

$\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3$

Thermodynamisch stabilste  
Form des Calciumcarbonats  
Calcit ist doppelbrechend

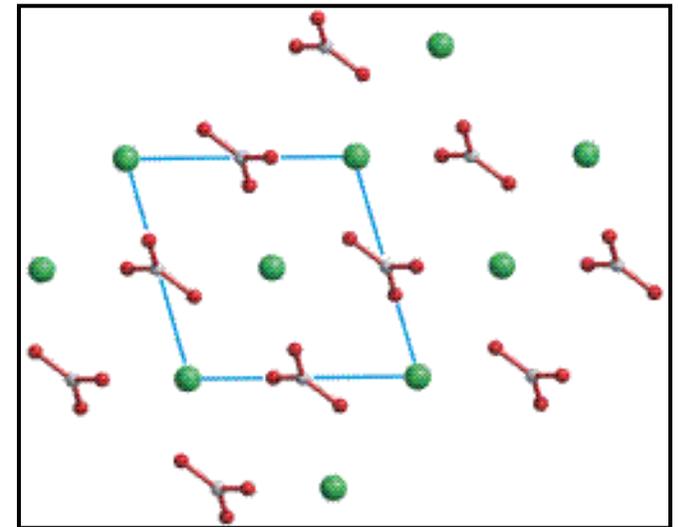
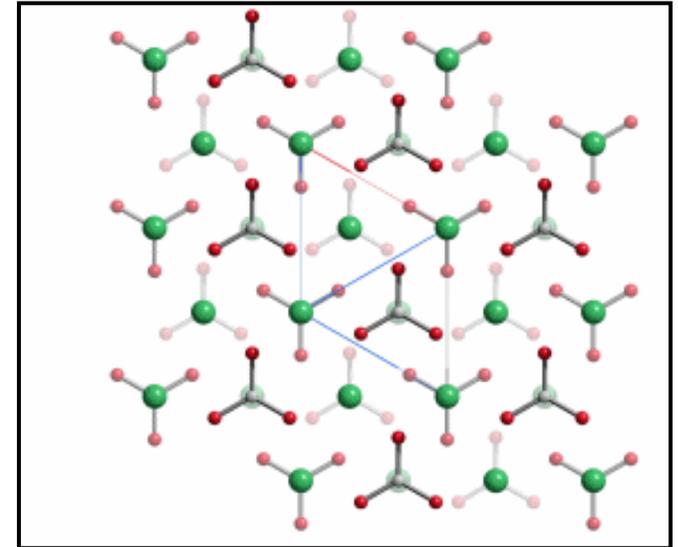


### Beispiele

CaCO<sub>3</sub>, CoCO<sub>3</sub>

ScBO<sub>3</sub>, FeBO<sub>3</sub>, InBO<sub>3</sub>

LuBO<sub>3</sub>, YBO<sub>3</sub> (Hochtemperaturphase)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### ABX<sub>3</sub>-Strukturen – CaCO<sub>3</sub>

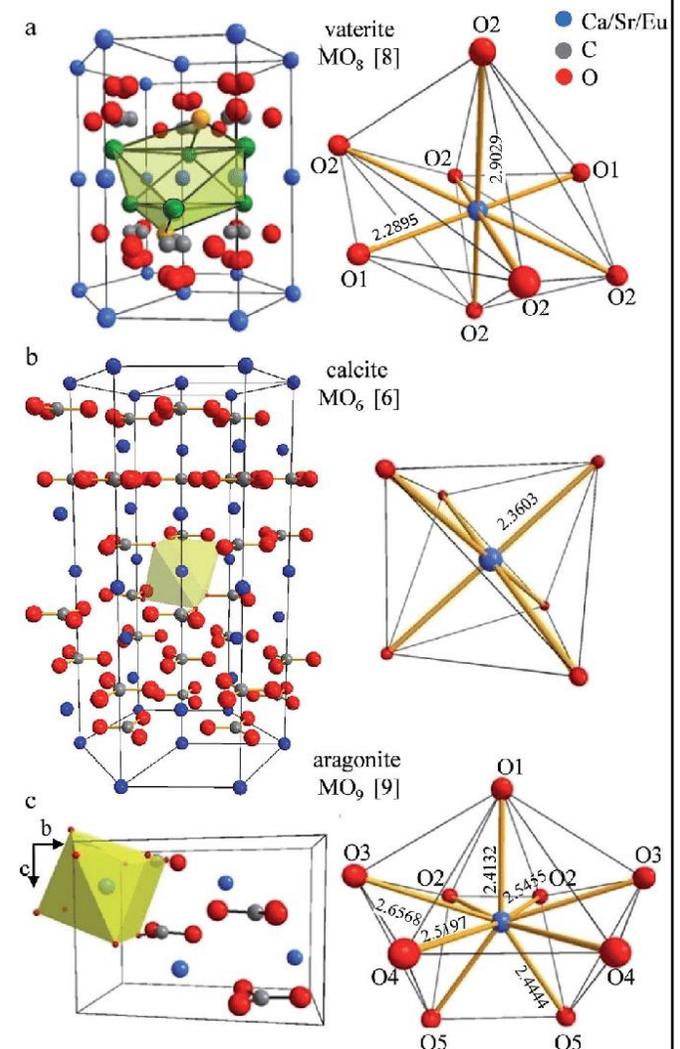
#### Polymorphismus

Typ	Z	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Kristallsystem	KZ
Calcit	6	2,71	trigonal	6
Vaterit	2	2,65	hexagonal	8 + 8
Aragonit	4	2,93	orthorhombisch	9

#### Biomineralisation von CaCO<sub>3</sub>

- Amorph: CaCO<sub>3</sub>-Speicher in Organismen
- Calcit: Otolithen (Ohrsteine)
- Aragonit: Coccolithen (Kalkschalen) in Foraminiferen
- Calcit/Aragonit/Chitin/Protein als Verbundmaterial: Perlmutter (Muschelschalen, Perlen)
- Mn<sup>2+</sup> Lumineszenz: **Calcit 610 nm**

**Aragonit 560 nm** (stärkeres Kristallfeld)



Lit.: J. Materials Chemistry C 2 (2014) 46)

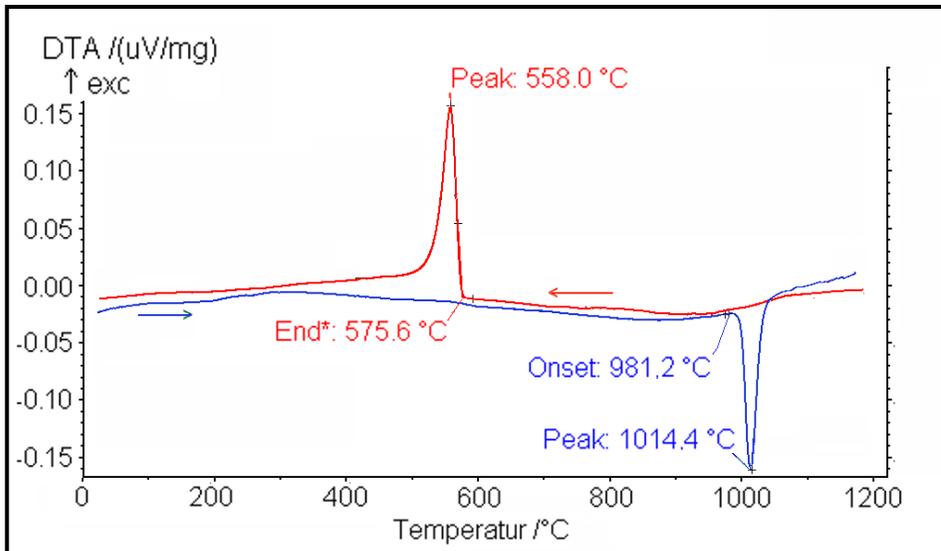
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### ABX<sub>3</sub>-Strukturen – YBO<sub>3</sub>

#### Polymorphismus

	Z	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Kristallsystem	Anion	KZ (Y <sup>3+</sup> )
Calcit (HT-Typ)	6	6,86	trigonal	[BO <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> Gruppen	6
“YBO <sub>3</sub> ” (LT-Typ)	2	7,40	hexagonal	[B <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>9-</sup> Ringe	8



$\Delta_{tr}H^\circ = 12,1 \text{ kJ/mol} \rightarrow$  Latente Wärme

$E_a = 1386 \text{ kJ/mol}$  LT  $\rightarrow$  HT Übergang

$E_a = 568 \text{ kJ/mol}$  HT  $\rightarrow$  LT Übergang

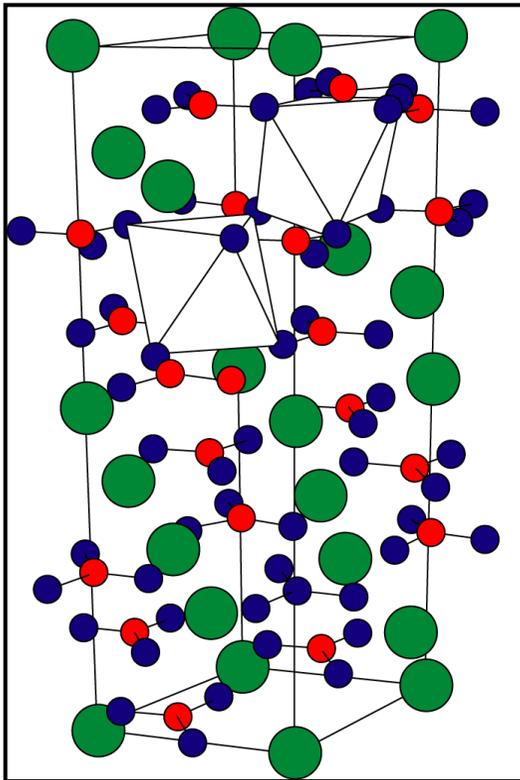
*Lit.: J. Plewa, T. Jüstel, Phase Transition of YBO<sub>3</sub>, J. Therm. Analysis and Calorimetry 88 (2007) 531*

# 2. Aufbau von Festkörpern

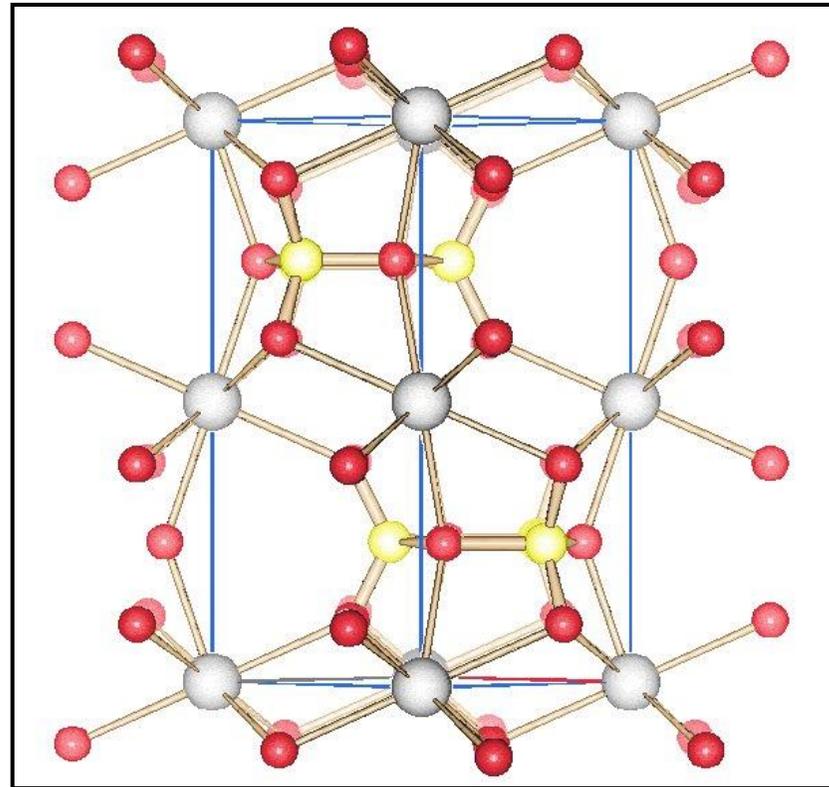
## Idealkristalle - Ionische Strukturen

ABX<sub>3</sub>-Strukturen – YBO<sub>3</sub>

Calcit-Typ ([BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> Gruppen)



“YBO<sub>3</sub>”- oder LT-Typ ([B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>9-</sup> Ringe)



# 2. Aufbau von Festkörpern

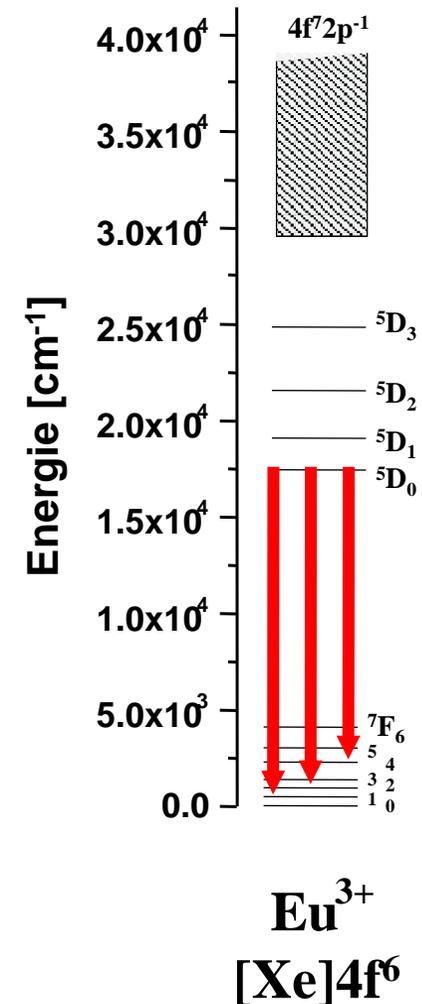
## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### ABX<sub>3</sub>-Strukturen – YBO<sub>3</sub>

#### Eu<sup>3+</sup> aktivierte Leuchtstoffe, z.B. LnBO<sub>3</sub>:Eu (Ln = Y, In, Gd, Lu)

- Das Emissionsspektrum wird durch einen Intrakonfigurations-Übergang dominiert: [Xe]4f<sup>6</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) → [Xe]4f<sup>6</sup> (<sup>7</sup>F<sub>J</sub>)  
⇒ mehrere schmale Linien zwischen 585 und 710 nm (orange -rot)
- Relative Intensität der Emissionslinien = f(Symmetrie, Kovalenz)
 

Inversionssymmetry (i)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> am stärksten
Keine Inversionssymmetry	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> am stärksten
Hoher ionischer Charakter (Borate, Phosphate)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> schwach
Hoher kovalenter Charakter (Aluminate, Vanadate, Sulfide)	<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> stark



# 2. Aufbau von Festkörpern

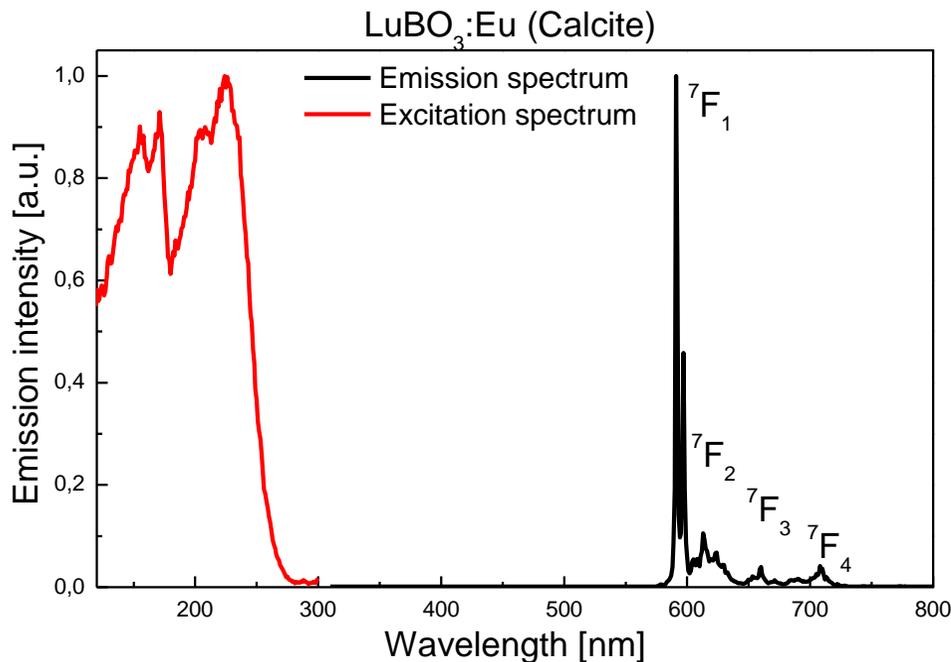
## Idealkristalle - Ionische Strukturen

### ABX<sub>3</sub>-Strukturen – YBO<sub>3</sub>

#### Calcit- oder HT-Typ

Y<sup>3+</sup> auf Oktaederplätzen (i)

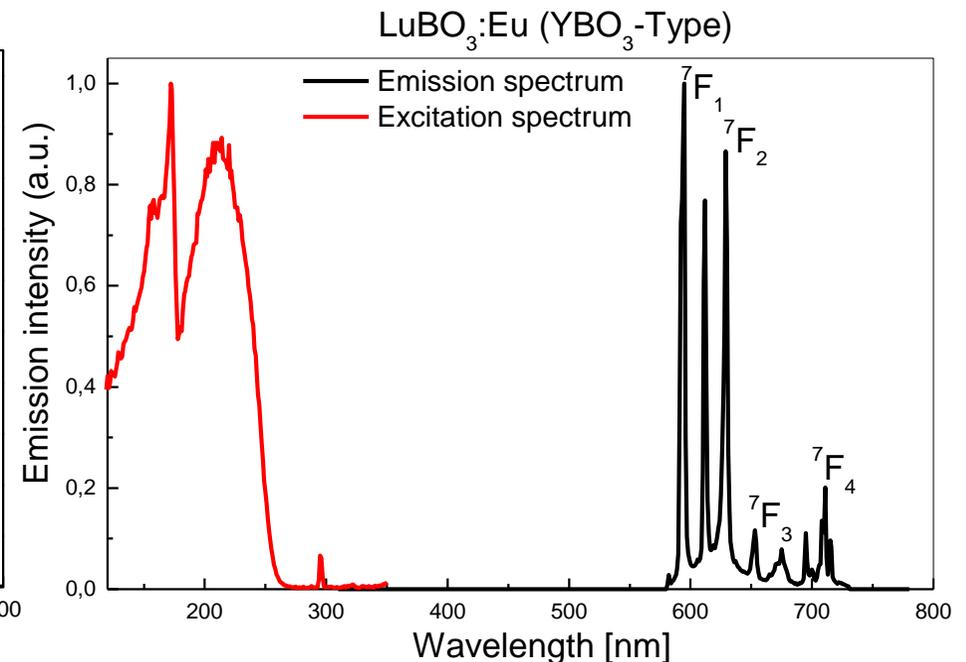
⇒ dominant:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  Übergang



#### “YBO<sub>3</sub>“- oder LT-Typ

Y<sup>3+</sup> auf Dodekaederplätzen, von denen

Y1 nicht verzerrt und Y2 verzerrt ist



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - Definition

Realkristall = Idealkristall (mathematisch ideal, inkl. Schwingungen + elastische Verbiegung) + Defekte (Symmetrieverletzungen, -brechung)

Defekte = intrinsische Defekte und extrinsische Defekte (Dotierungen) → Rubin und Saphir

## Topologie (in Festkörpern)

0-dimensionale Defekte (Punktfehler)

Symmetrieverletzung in Bereichen mit atomaren Dimensionen

1-dimensionale Defekte (Linienfehler)

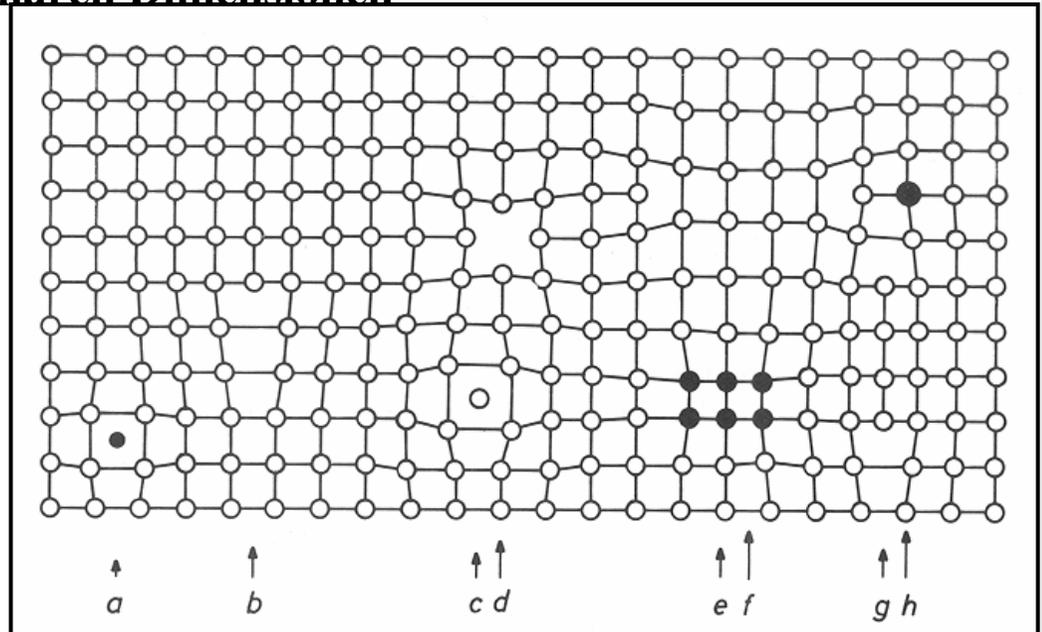
Symmetrieverletzung entlang einer Linie

2-dimensionale Defekte (Flächenfehler)

Auf einer Fläche ist an jedem Punkt die Symmetrie verletzt

3-dimensionale Defekte (räumliche Fehler)

In einem beliebigen Volumen liegt an jedem Punkt eine andere Symmetrie vor



# 2. Aufbau von Festkörpern

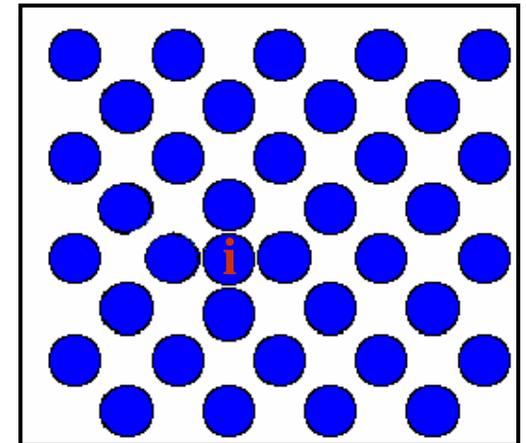
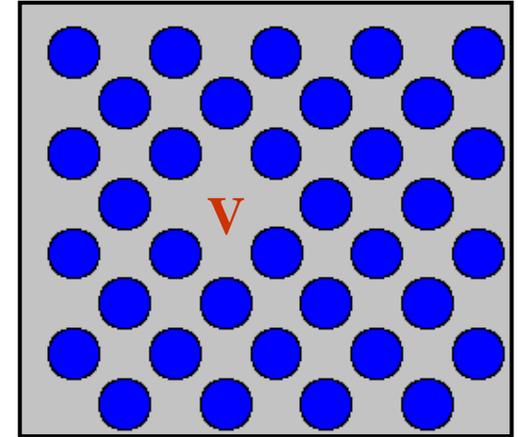
## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler)

### Intrinsische Defekte (Baufehler)

- Leerstelle (engl.: Vacancy “**V**”)
- Eigenzwischengitteratom (engl.: self-interstitial “**i**”)
- Bildung durch thermische Aktivierung:  $n = N \cdot \exp(-E_B/k_B T)$   
mit  $n$  = Anzahl therm. Leerstellen,  $E_B$  = Bildungsenergie  $\sim 1$  eV

Intrinsische Defekte führen in Ionenkristallen zu relativen Ladungen, wodurch Ladungskompensation notwendig wird, z.B.

- durch ein Elektron  $\Rightarrow$  Farbzentrum  
Bsp:  $\text{SiO}_2$ , Wassereis
- durch 2. entgegengesetzt geladene Fehlstelle  
 $\Rightarrow$  **Schottky-Defekt**  
Bsp.:  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$
- durch ein Ion mit entsprechender Ladung auf Zwischengitterplatz  $\Rightarrow$  **Frenkel-Defekt**  
Bsp.:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CaF}_2$



# 2. Aufbau von Festkörpern

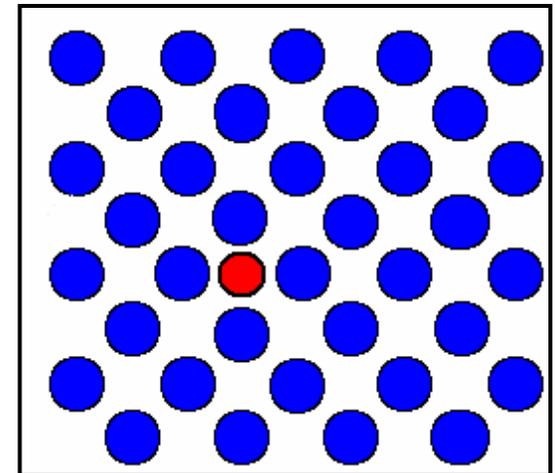
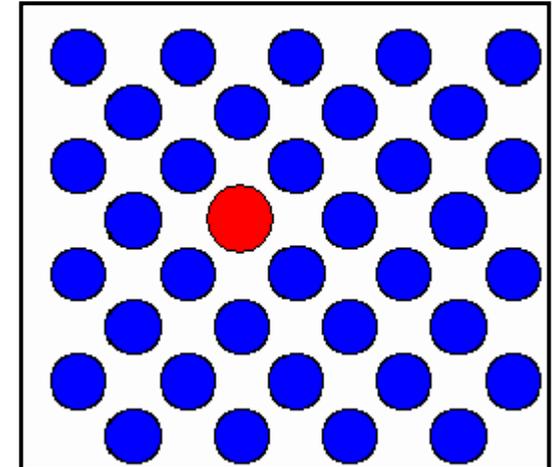
## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler)

### Extrinsische Defekte (Dotierung)

- **Substitutionelles Fremdatom**  
→ nur wenn Ladung und Radius passen
- **Interstitielles Fremdatom**  
oft bei kleinen Kationen

### Physikalische Effekte von atomaren Fehlstellen (Punktfehlern)

- **Farbigkeit**
- **Lumineszenz**
- **Magnetismus**
- **Elektrische Leitfähigkeit**
- **Diffusionsvorgänge durch Platztausch**  
bedeutend für die Festkörperchemie und  
Festelektrolyte (Batterien + Brennstoffzellen)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler)

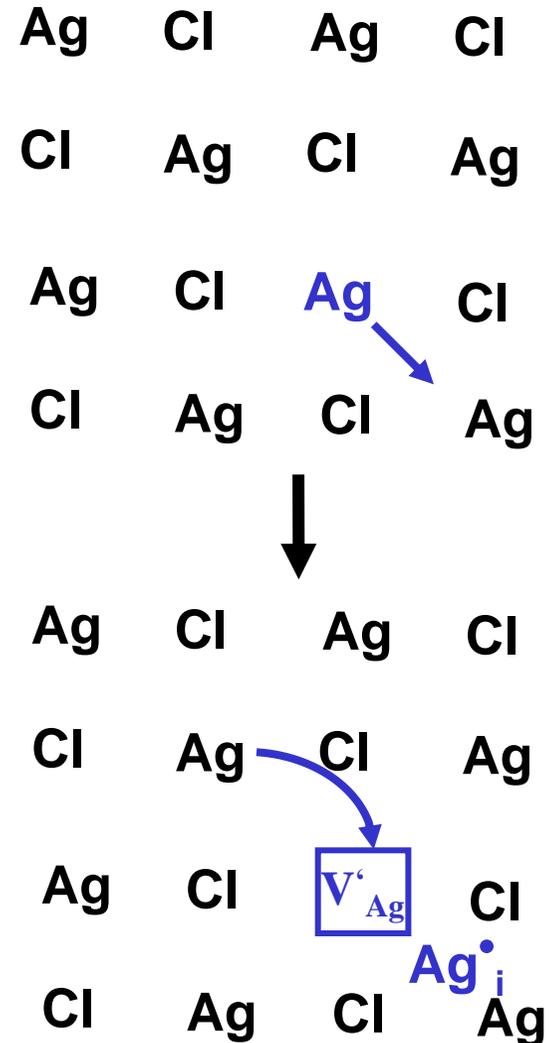
Diffusionsvorgänge durch Platztausch am Beispiel von Silberchlorid

### Bildung der Frenkel-Defekte



- Kationenwanderung via Interstitials i
- Ionenleitfähigkeit in Kristallen
- Festkörperchemie

Defektgleichung:



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler)

Kröger-Vink-Notation →

$M^C_S$  mit M = Spezies, S = Gitterposition

C = Ladung (x = neutral, • = positiv, ‘ = negativ)

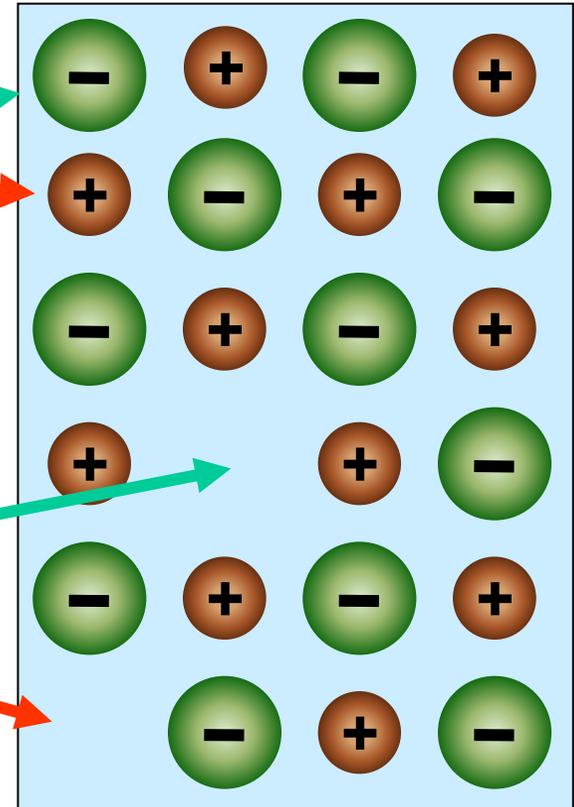
Beispiel: NaCl-Kristall



Kation oder Anion auf eigenem Gitterplatz.  
Gegenüber dem idealen Gitter neutral (x)



Kationen- oder Anionenleerstelle mit  
der effektiven Ladung 1- (•) oder 1+ (‘)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler)

Beispiel: NaCl-Kristall



Interstitielles Kation mit der effektiven Ladung 1+ ( $\bullet$ )



Interstitielles Anion mit der effektiven Ladung 1- ( $'$ )



Substituiertes Ca-Kation (2+) auf Na-Platz mit der effektiven Ladung 1+ ( $\bullet$ )



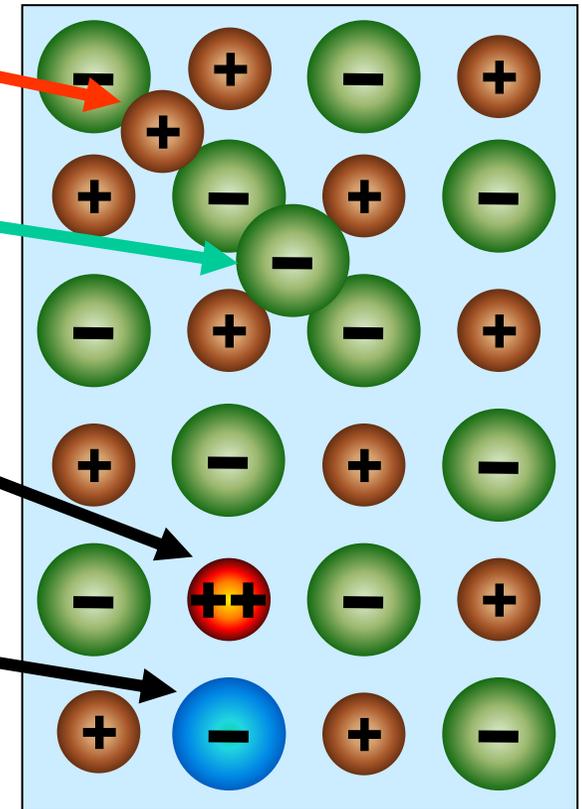
Substituiertes Br-Anion (-) auf Cl-Platz mit der effektiven Ladung 0 ( $x$ )



Elektron ( $e^-$ )



Loch ( $h^+$ )



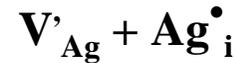
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler): Beispiele für die Kröger-Vink-Notation

a) Mit As dotiertes Silizium



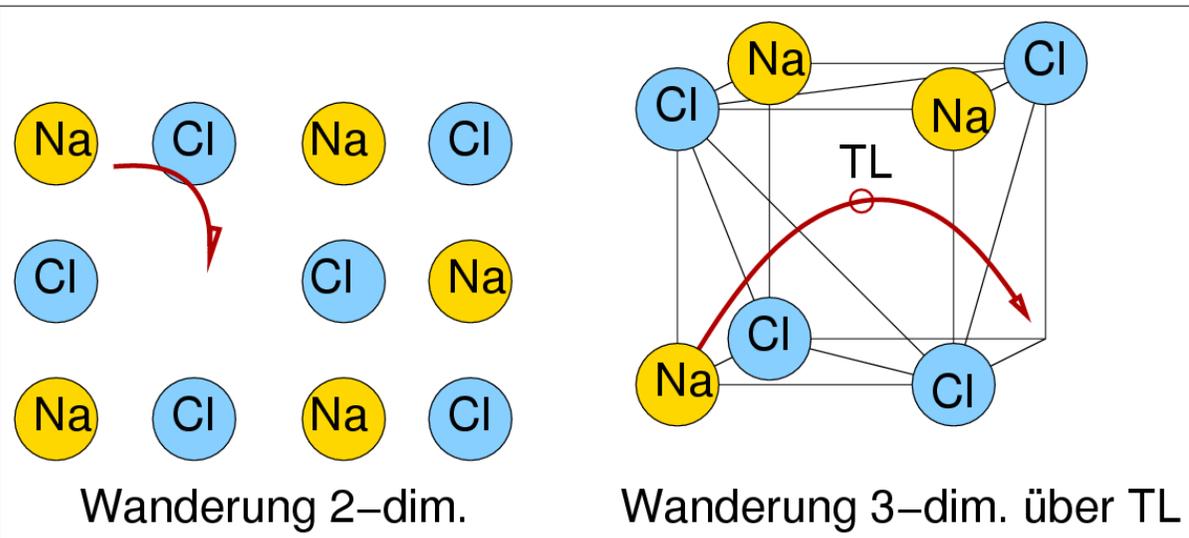
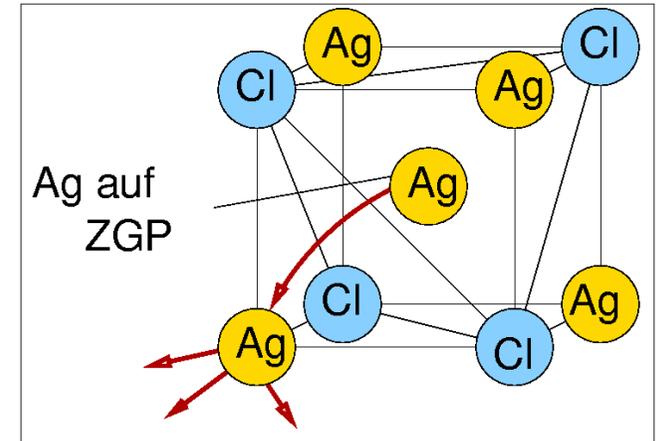
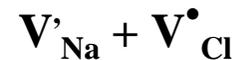
b) Frenkel-Defekt in AgCl



c) Anti-Frenkel-Defekt in Wurtzit ( $\beta$ -ZnS)



d) Schottky-Defekt in NaCl



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 0-dim. Defekte (Punktfehler) in Oxiden

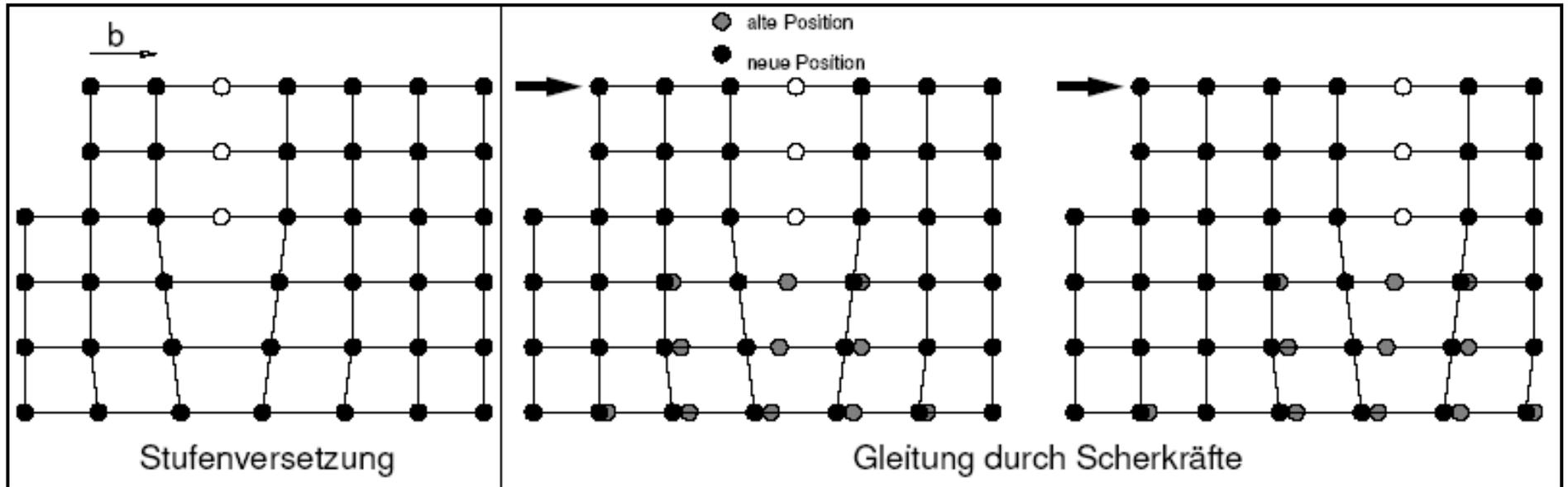
### Einige Defekttypen

1. **Sauerstofffehlstellen  $V_O$ : Sauerstoffdefizit bei Oxiden von leicht reduzierbaren Kationen**  
→  $MnO_{2-x}$ ,  $CeO_{2-x}$ ,  $PrO_{2-x}$ ,  $TbO_{2-x}$ ,  $PuO_{2-x}$
2. **Metallfehlstellen  $V_M$ : Metalldefizit bei Oxiden von leicht oxidierbaren Kationen**  
→  $Fe_{1-y}O$ ,  $Mn_{1-y}O$ ,  $Co_{1-y}O$
3. **Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen  $O_i$ : Sauerstoffüberschuss-Verbindungen, leicht oxidierbare Kationen**  
→  $UO_{2+x}$
4. **Metall im Zwischengitter  $M_i$ : Defekttyp bei metalldefizitären Oxiden gemeinsam mit  $V_M$**   
→  $Fe_{1-y}O$  (Koch-Cohen-Cluster)

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 1-dim. Defekte (Linienfehler)

Versetzungen sind die einzigen eindimensionalen Defekte in Kristallen



Versetzungen sind die für die gesamte plastische Verformung (Gleitvorgänge) kristalliner Materialien verantwortlichen Defekte und damit insbesondere für die mechanischen Eigenschaften aller Metalle relevant

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 1-dim. Defekte (Linienfehler)

Versetzungen begrenzen die einkristallinen Bereiche in polykristallinen Keramiken und beeinflussen damit auch die physikalischen Eigenschaften, wie die Leitfähigkeit und die Quantenausbeute von Leuchtstoffen, z.B. von  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (kubische Bixbyit-Struktur)

### Versetzungsdichte in realen Kristallen

Versetzungsfreies Silizium

für Halbleiterbauelemente:  $r = 0 \text{ cm}^{-2}$

"Gute" Einkristalle

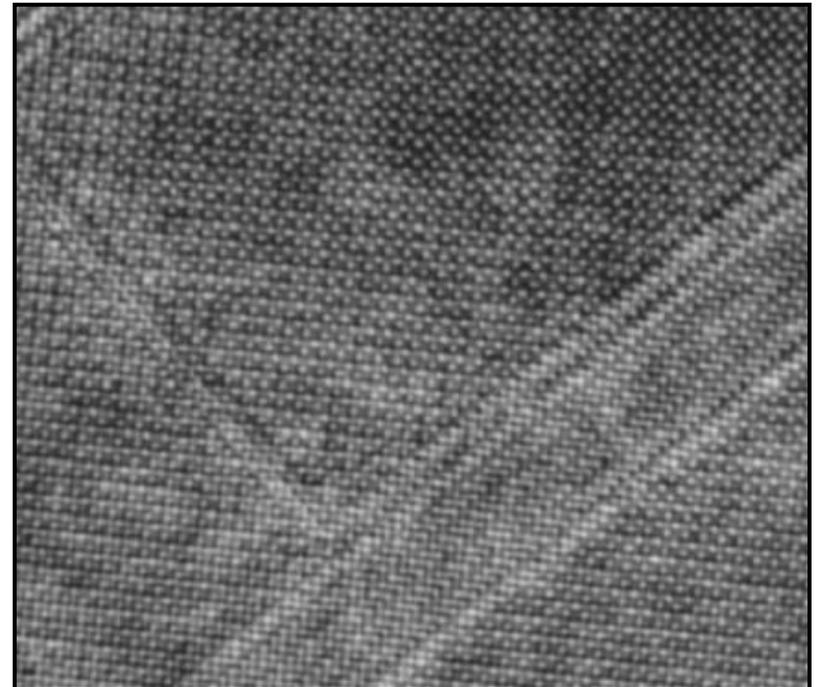
fürs Labor:  $r \sim (10^3 - 10^5) \text{ cm}^{-2}$

Normale Kristalle inklusiver polykristalliner

Materialien:  $r \sim (10^5 - 10^9) \text{ cm}^{-2}$

Stark verformte Kristalle:  $r$  bis zu  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$

### HR-TEM Aufnahme eines $\text{Y}_2\text{O}_3$ Kristalls



# 2. Aufbau von Festkörpern

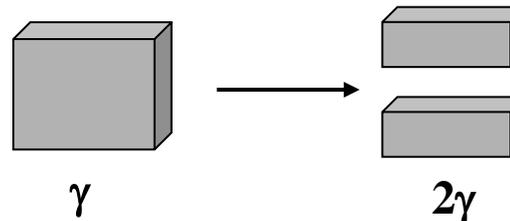
## Realkristalle - 2-dim. Defekte (Flächenfehler)

Unter flächenhaften Defekten versteht man alle Arten von Grenzflächen zwischen zwei Körpern (Partikeln, Kristalliten)

- ⇒ **Phasengrenzen:** Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Körpern (Phasen)
- ⇒ **Korngrenzen:** Grenzfläche zwischen identischen, aber zueinander beliebig orientierten Kristallen
- ⇒ **Stapelfehler:** Grenzfläche zwischen zwei identischen und sehr speziell zueinander orientierten Kristallen
- ⇒ **Oberflächen** → Oberflächenenergie  $\gamma$  [J/cm<sup>2</sup>] → f(Teilchengröße)

Die Oberflächenenergie  $\gamma$  beschreibt letztendlich die “Reaktivität” der Oberfläche und ist dafür verantwortlich, dass sich Nanokristalle bzgl. der thermodynamischen Eigenschaften, z.B. dem Schmelzpunkt, von Makrokristallen unterscheiden:

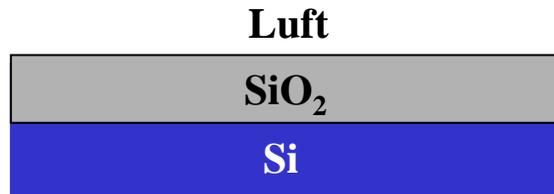
<u>Material</u>	<u><math>\gamma</math> [mJ/cm<sup>2</sup>]</u>
Glas	300
Fe	700
W	1450



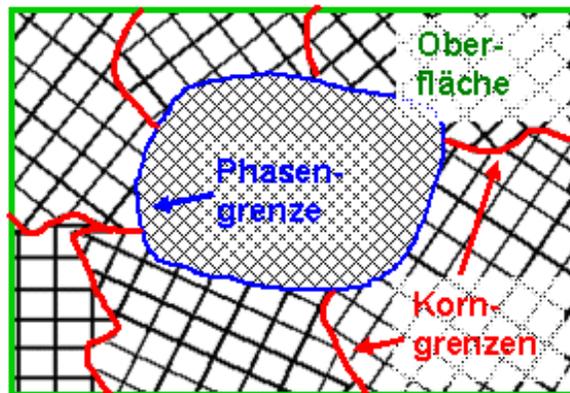
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Realkristalle - 2-dim. Defekte (Flächenfehler)

**Oberflächen:** Hier lässt sich die Phasengrenze häufig nicht eindeutig abgrenzen, da diese z.B. durch Oxidation modifiziert ist.



**Korngrenzen:** Die meisten Kristalle sind polykristallin und enthalten somit viele kristalline Bereiche, die voneinander durch Korngrenzen getrennt sind.



### Stapelfehler

Diese treten z.B. in der kubisch-flächenzentrierten Struktur auf

Normale Stapelfolge:  
ABCABCABCABC

Mit Stapelfehler:  
ABCABCACABC

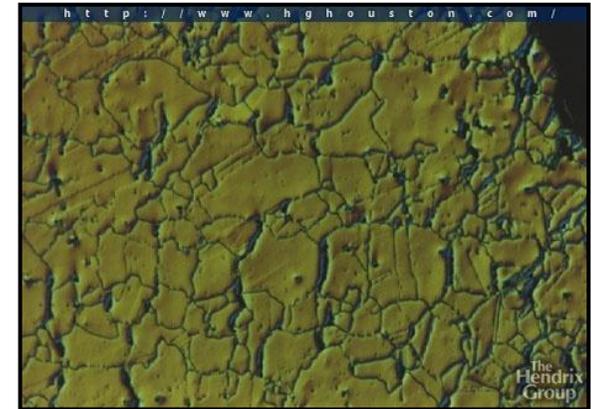
Führt zur Bildung von  
Korngrenzen

# 2. Aufbau von Festkörpern

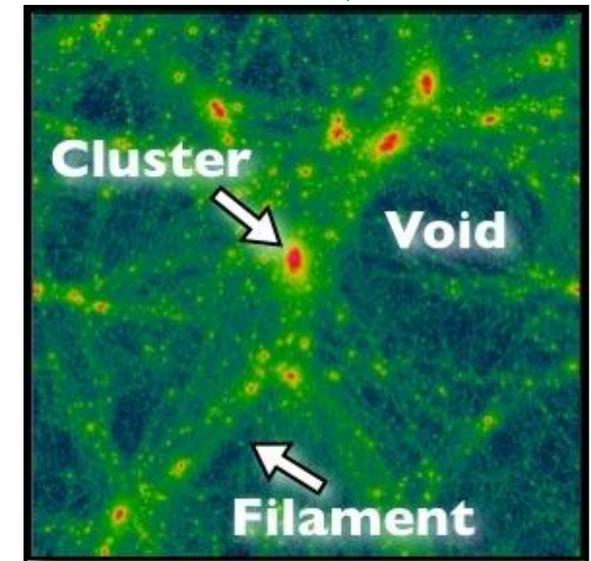
## Realkristalle - 3-dim. Defekte (Volumenfehler)

- Hohlräume (engl.: Void)
  - gefüllt mit “Vakuum” oder Gas (Gasblasen)
  - Kosmologie: Großräumige Struktur des Universums
- Mikrorisse
  - werden wie 2-dimensionale Defekte behandelt
- Ausscheidungen (Präzipitate)
  - vollständig in die Matrix des Kristalls eingebettete andere Phasen (gefüllte Voids)
  - Beispiele:
    - SiO<sub>2</sub>-Partikel im Si
    - CuAl<sub>2</sub> im Al
    - C(Graphit) im Gusseisen

Voids in rostfreiem Stahl



Zum Vergleich ↓ x 10<sup>28</sup>



## 2. Aufbau von Festkörpern

**Phasen sind chemisch homogene, kristallographisch unterscheidbare Anteile eines physikalischen Gemenges. Je nach Mischbarkeit können im festen oder flüssigen Zustand eine oder mehrere Phasen vorliegen.**

**Thermodynamik:** Homogenes Stoffsystem in einem definierten thermodynamischen Zustand

Der makroskopisch beobachtete Phasenzustand, d.h. bei einem Einkomponentensystem die Aggregatzustände fest (s), flüssig (l) und gasförmig (g), ist ein Funktion unabhängiger Zustandsvariablen, nämlich der Temperatur  $T$  und des Drucks  $p$  (ggf. externe Felder)

Bei einem Zwei- oder Mehrkomponentensystem ist der Phasenzustand zudem noch von der Zusammensetzung  $x$  abhängig, wobei die feste Phase in mehreren verschiedenen Zusammensetzungen “ausfrieren” kann.

Zudem kann eine feste Zusammensetzung in verschiedenen Kristallisationsformen vorkommen (Polymorphie)

Der Phasenzustand hat Einfluss auf abhängige Zustandsvariablen(-funktionen), wie  $V$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $F$ ,  $G$ , Polarisierung, Magnetisierung, elektrischer Widerstand, Ferroelektrizität, etc.

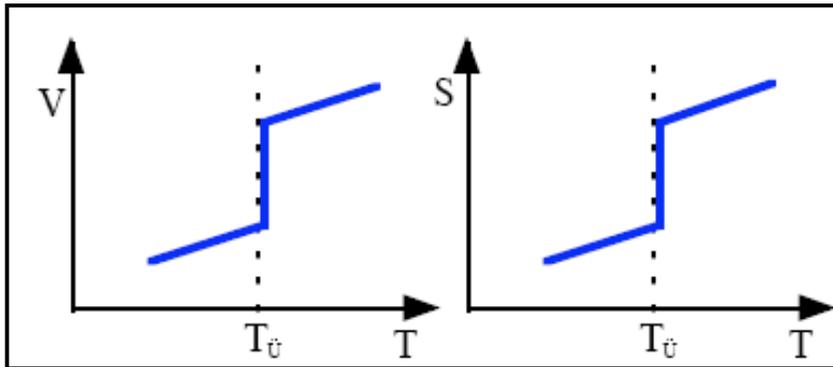
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Phasenumwandlungen ( $s_1 \leftrightarrow s_2 \leftrightarrow s_n \leftrightarrow l \leftrightarrow g \leftrightarrow p$ )

### Definition Phasenumwandlung

Bei einer Änderung der unabhängigen Variablen ( $p, T, x$ ) tritt in mindestens einer Zustandsfunktion, z. B.  $G(p,T)$ , eine nicht-differenzierbare Stelle auf

Phasenumwandlung 1. Art zeigen Unstetigkeit in der 1. Ableitung der Zustandsfunktionen



- Schmelzen von Hg(s) bei  $-39\text{ °C}$
- Verdampfen von  $\text{NH}_3(l)$  bei  $-33\text{ °C}$
- Sublimieren von  $\text{CO}_2(s)$  bei  $-78\text{ °C}$

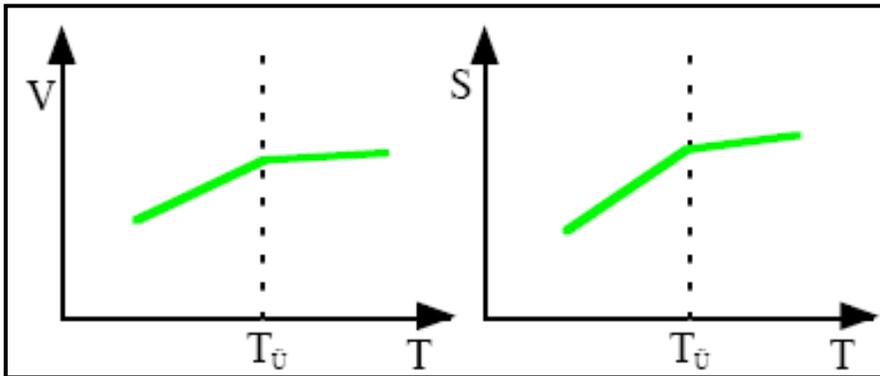
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Phasen und Phasenumwandlungen

### Phasenumwandlung

Bei einer Änderung der unabhängigen Variablen ( $p$ ,  $T$ ,  $x$ ) tritt in mindestens einer Zustandsfunktion, z. B.  $G(p,T)$ , eine nicht-differenzierbare Stelle auf

Phasenumwandlung 2. Art zeigen Unstetigkeit in der 2. Ableitung der Zustandsfunktionen



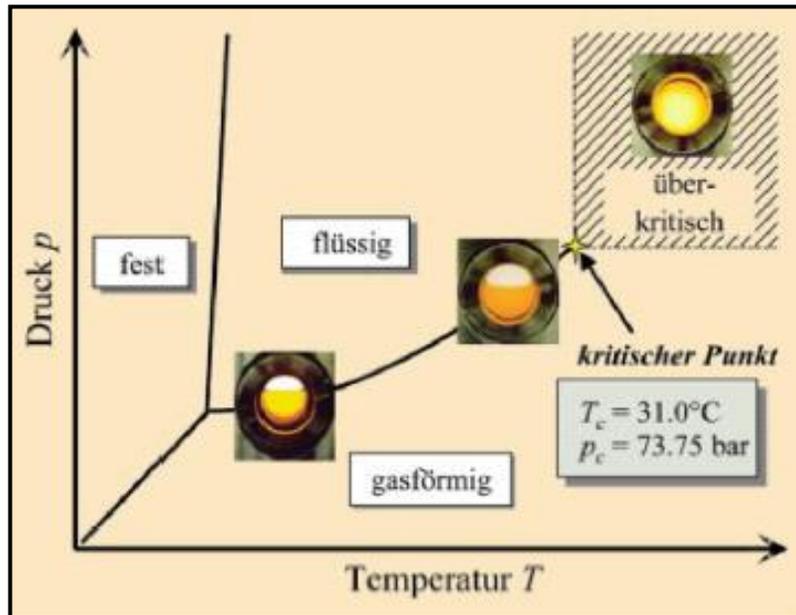
- Glasübergang von Polystyrol bei ca. 100 °C
- Übergang zur supraleitenden festen Phase von Metallen (4,15 K bei 1 bar für Hg)

# 2. Aufbau von Festkörpern

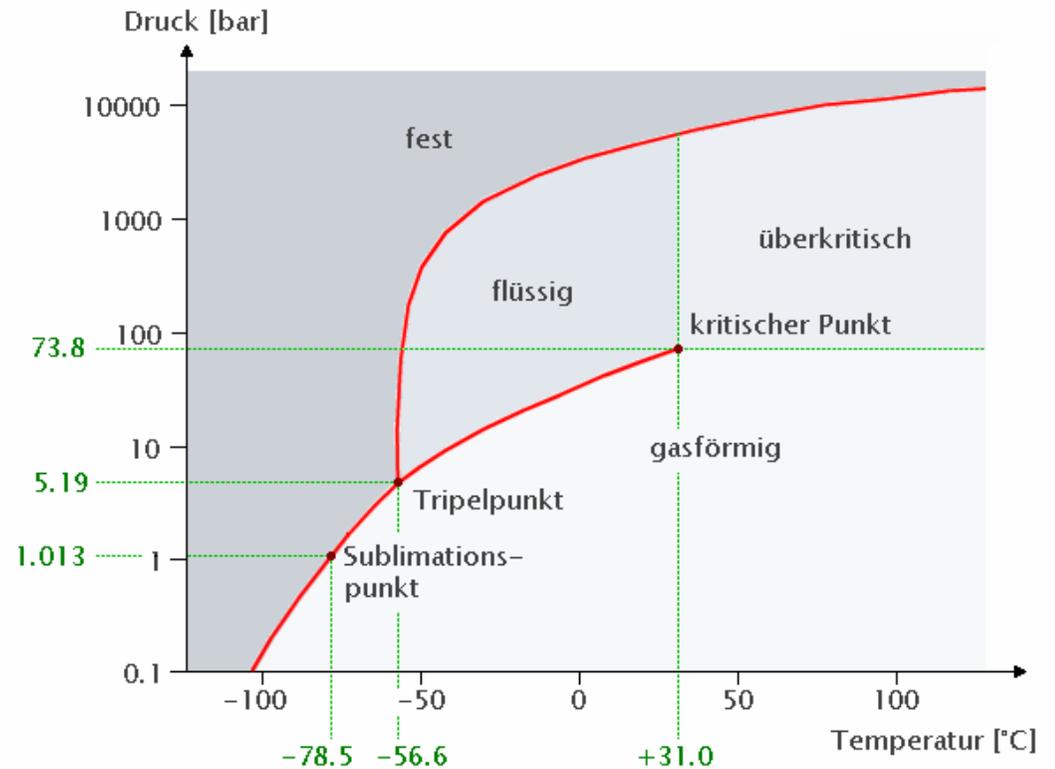
## Phasendiagramme der Aggregatzustände: p-T-Diagramme

### Phasendiagramme von CO<sub>2</sub>

y-Achse (Druck p) linear



x-Achse (Druck p) logarithmisch



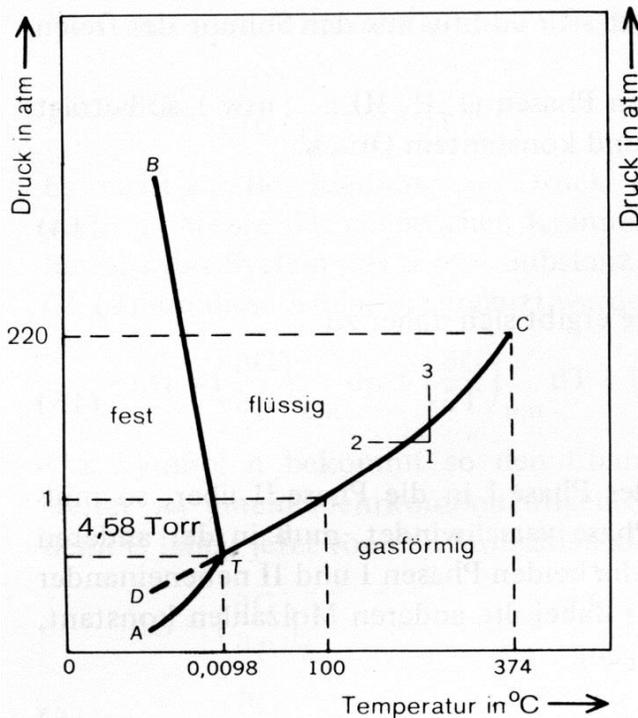
Lit.: Chemie in unserer Zeit 37 (2003) 32

# 2. Aufbau von Festkörpern

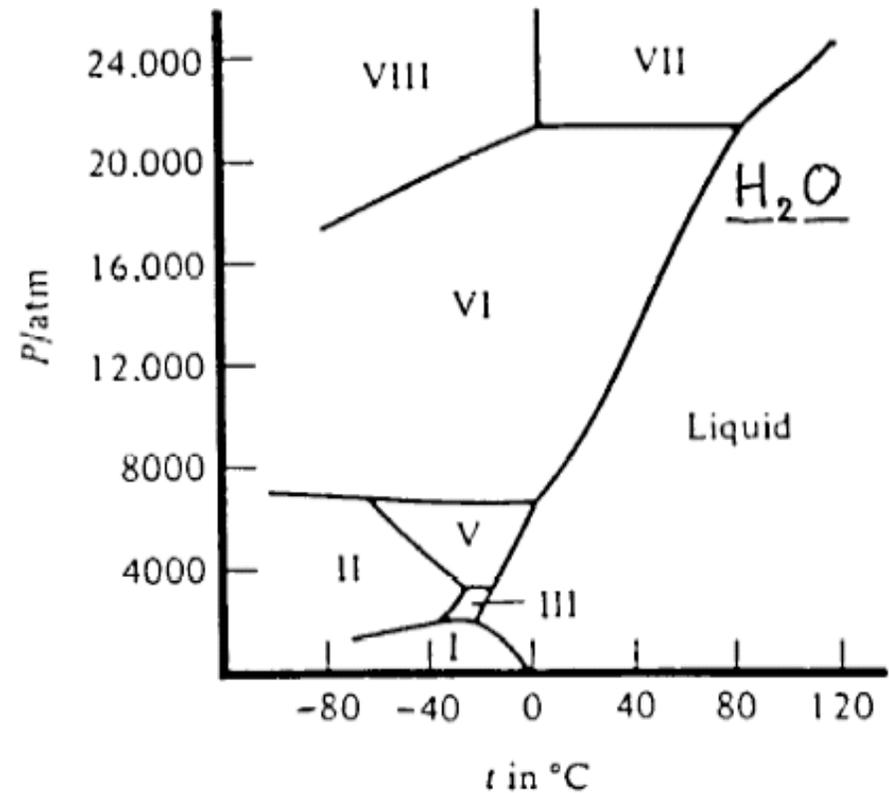
## Phasendiagramme der Aggregatzustände: p-T-Diagramme

### Phasendiagramm von H<sub>2</sub>O

#### “Normal”druckbereich



#### Hochdruckbereich



Lit.: Barrow, Physikalische Chemie, 1984

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Phasendiagramme für feste Lösungen

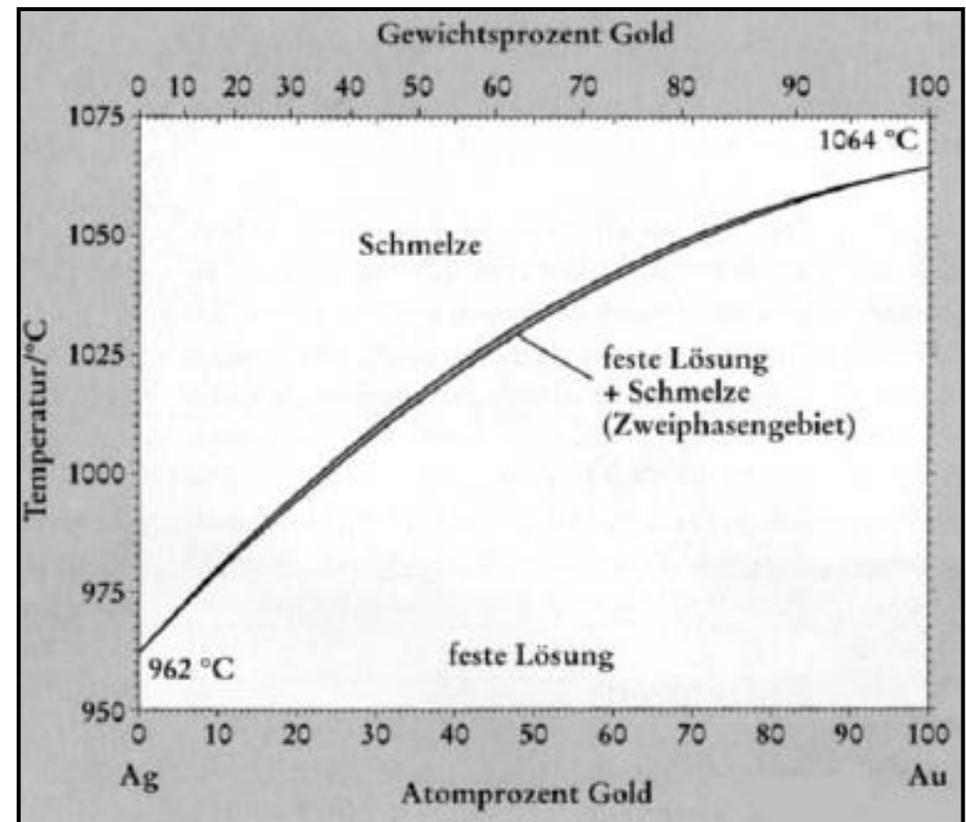
Vollständige Mischbarkeit im festen Zustand

### Bedingungen

1. Die reinen Stoffe müssen die gleiche Kristallstruktur aufweisen (Isotypie)
2. Die Gitterbausteine sollten möglichst ähnliche Radii haben
3. Die einzelnen Komponenten einer festen Lösung sollten chemisch ähnliches Verhalten zeigen

### Beispiel

System Ag-Au



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Phasendiagramme für feste Lösungen

Teilweise Mischbarkeit im festen Zustand

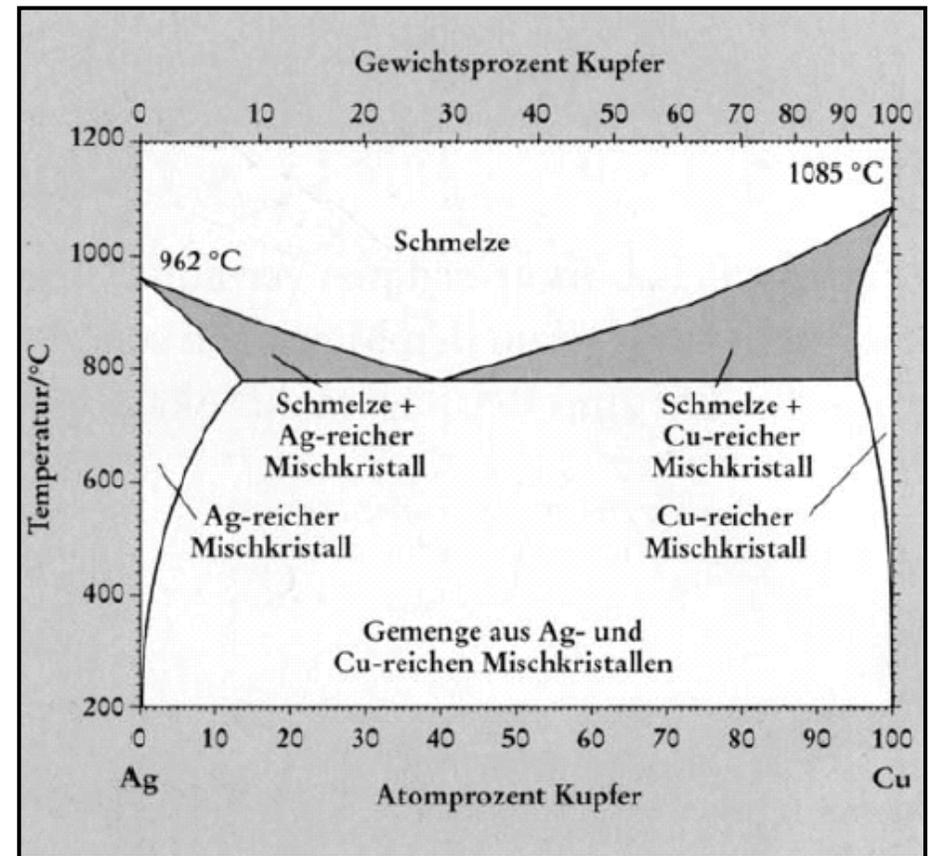
### Beispiele

System Cu-Zn

System Cu-Ag

### Löslichkeiten im Cu-Ag System

- 15 Atomprozent Cu in Ag
- 5 Atomprozent Ag in Cu



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Phasendiagramme für feste Lösungen

Keine Mischbarkeit im festen Zustand mit Verbindungsbildung

### Beispiel

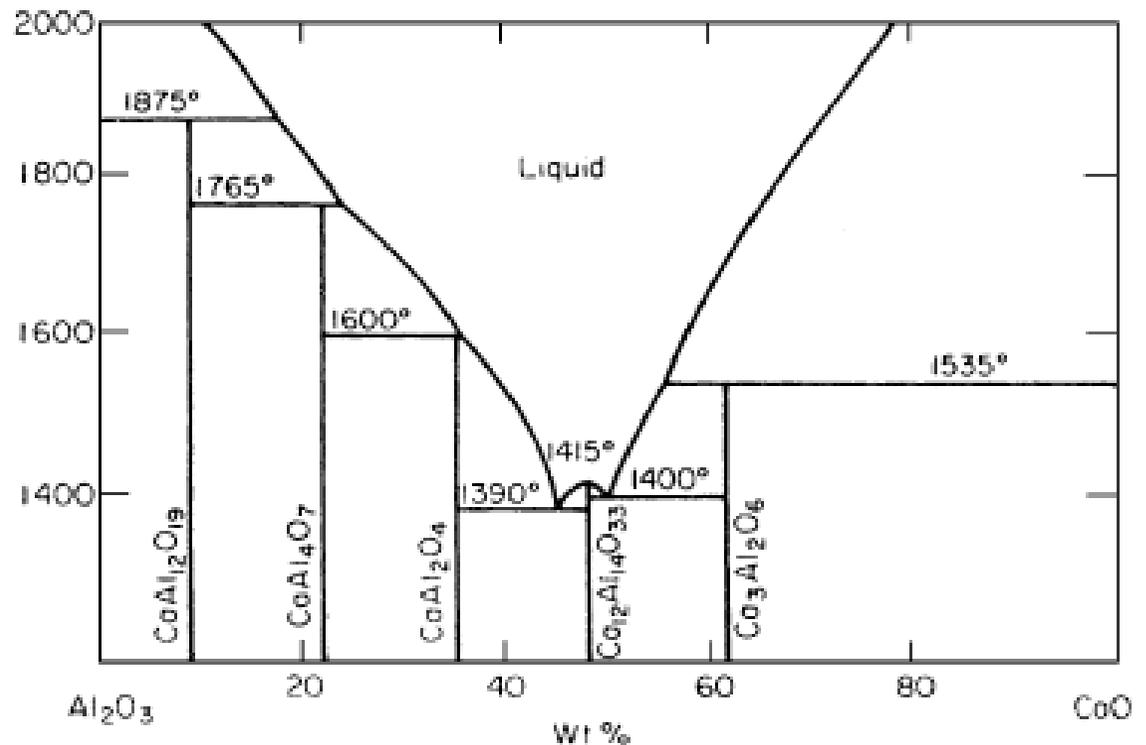
System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$

(bedeutend für Zement)

### Bildung folgender Verbindungen

$\text{Al}_2\text{O}_3$	kubisch
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	hexagonal
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	monoklin
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	monoklin
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	kubisch
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	kubisch
$\text{CaO}$	kubisch

Alkalität  
↓



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Legierungen

### Charakteristika

- **Entstehen durch Zusatz anderer Stoffe zu einem Metall (Legierungs-komponenten)**
- **Das Mischungsverhältnis ist beliebig**
- **Der metallische Charakter bleibt erhalten**

### Ziele

- **höhere Festigkeit bei ausreichender Zähigkeit**
- **besseres Verschleißverhalten**
- **besseres Korrosionsverhalten**
- **optimierte Formbarkeit**
- **günstigerer Preis (Weißgold: Au-Ag)**
- **angepasste Farbe (Rotgold: Au-Cu)**
- **.....**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Legierungstypen

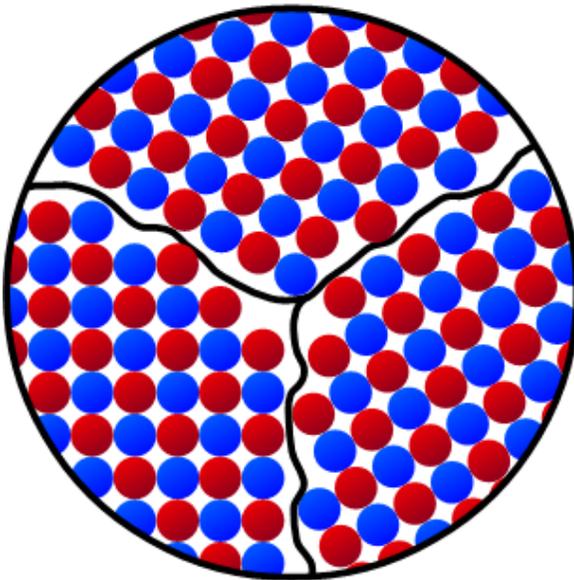
### Legierungstypen

Die Komponenten der Legierung  
sind im festen Zustand ineinander ...

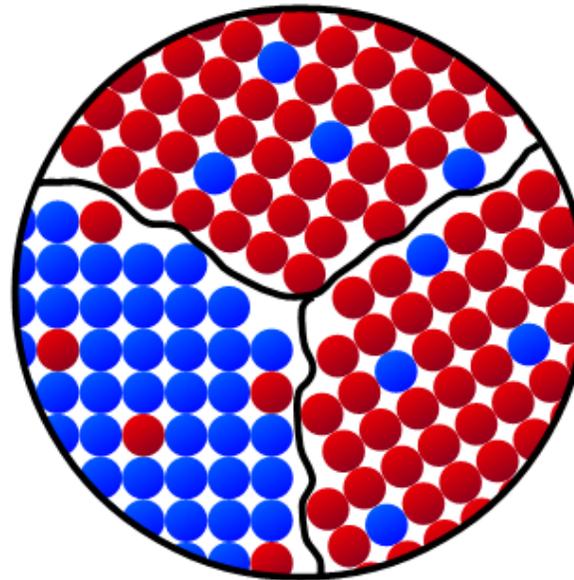
vollkommen löslich

begrenzt löslich

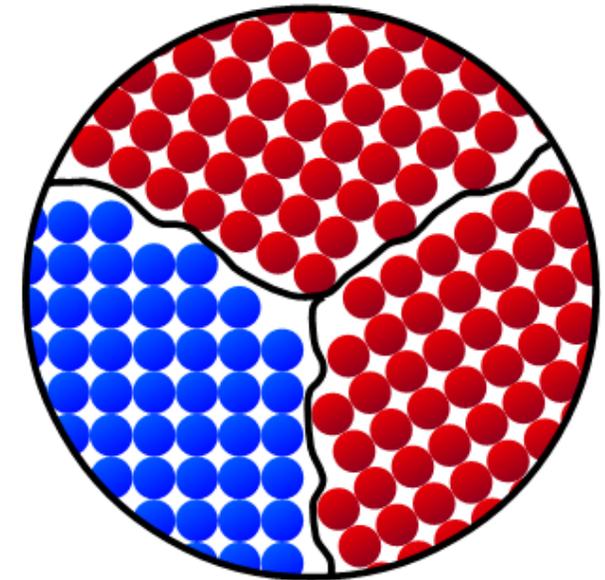
vollkommen unlöslich



Mischkristall



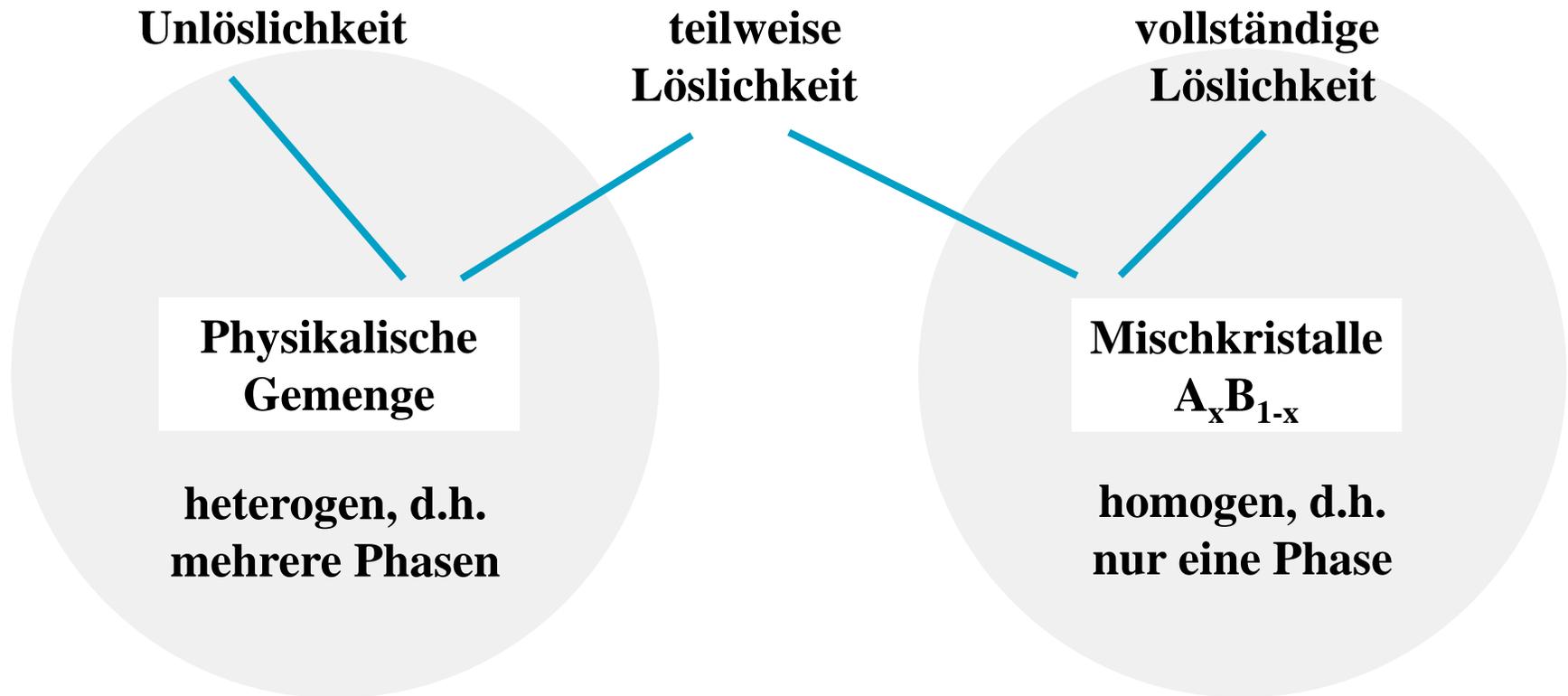
Kristallgemisch aus  
Mischkristallen



Kristallgemisch

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Legierungsbildung



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Legierungsverfahren

- **Früher: Einfache Mischung von Metallschmelzen**
- **Heute: Pulvermetallurgie**
  - **Ausgangsstoffe als mikroskalige Pulver unter hohem Druck und/oder Temperatur werden bis knapp unter den Schmelzpunkt erhitzt**
  - **Legierungen lassen sich dem Bedarf sehr gut anpassen**
  - **Genaueres Mischungsverhältnis**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Zweistoffsystem - Zweikomponentenlegierung

Legierungen bestehend aus zwei Komponenten

<u>Löslichkeit im festen Zustand</u>	<u>Anzahl Phasen</u>	<u>Beispiele</u>
• nicht	2	Wood'sches Metall, In-Bi, In-Sn
• teilweise	2	Cu-Ag, Cu-Zn, Al-Mg, Pb-Sn
• vollständig	1	Au-Ag, Pd-Ag, Ge-Si, Fe-Cr, Fe-Ni, Cu-Ni, Cu-Au

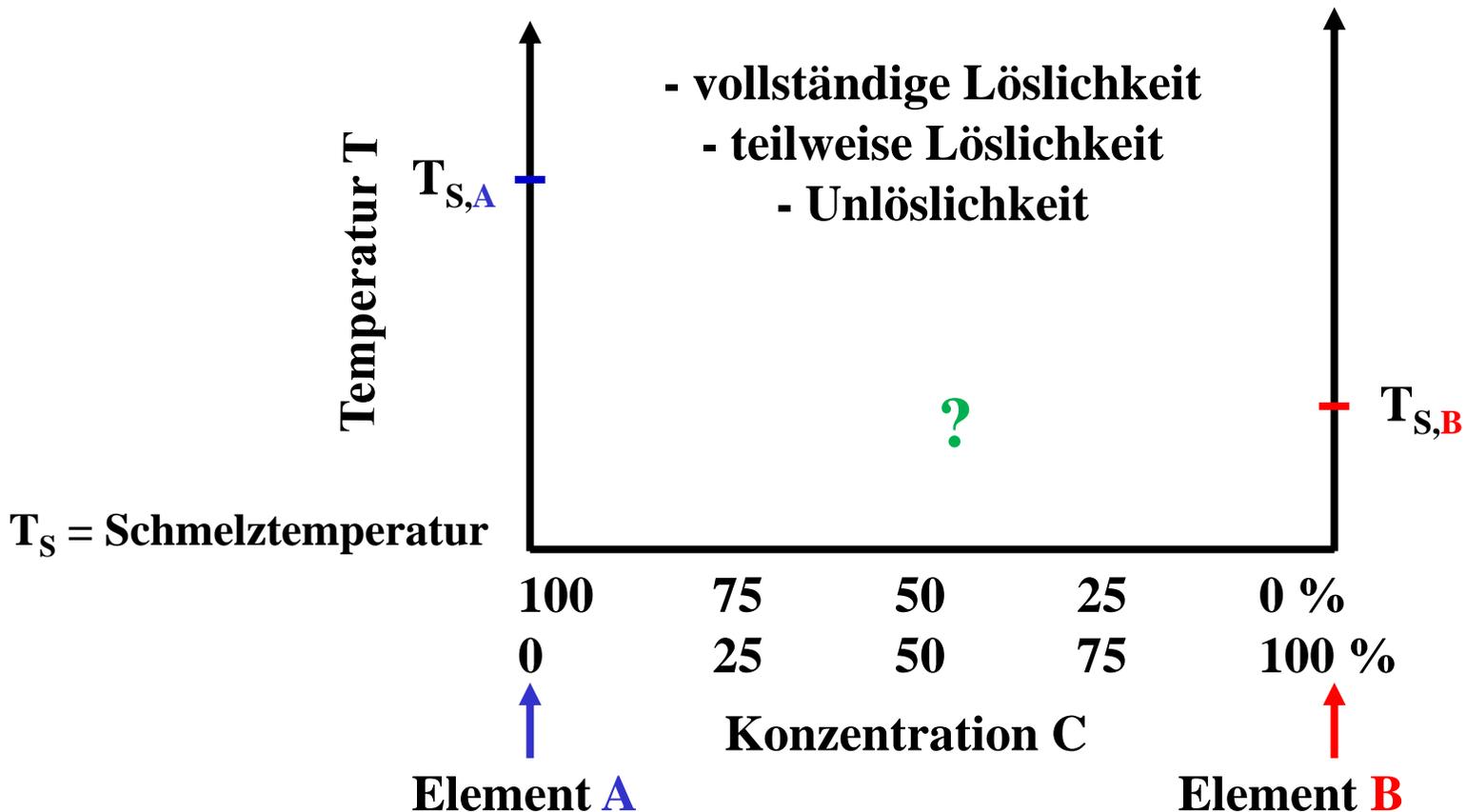
Für vollständige Löslichkeit im festen Zustand sind folgende Bedingungen nötig:

- Beide Metalle müssen das gleiche Kristallsystem aufweisen, bspw. kubisch
- Die Gitterkonstanten dürfen sich um maximal etwa 15% unterscheiden
- Die beiden Metalle müssen eine „gewisse chemische Ähnlichkeit“ haben
- Die Elektronegativitätsdifferenz darf „nicht zu groß“ sein

## 2. Aufbau von Festkörpern

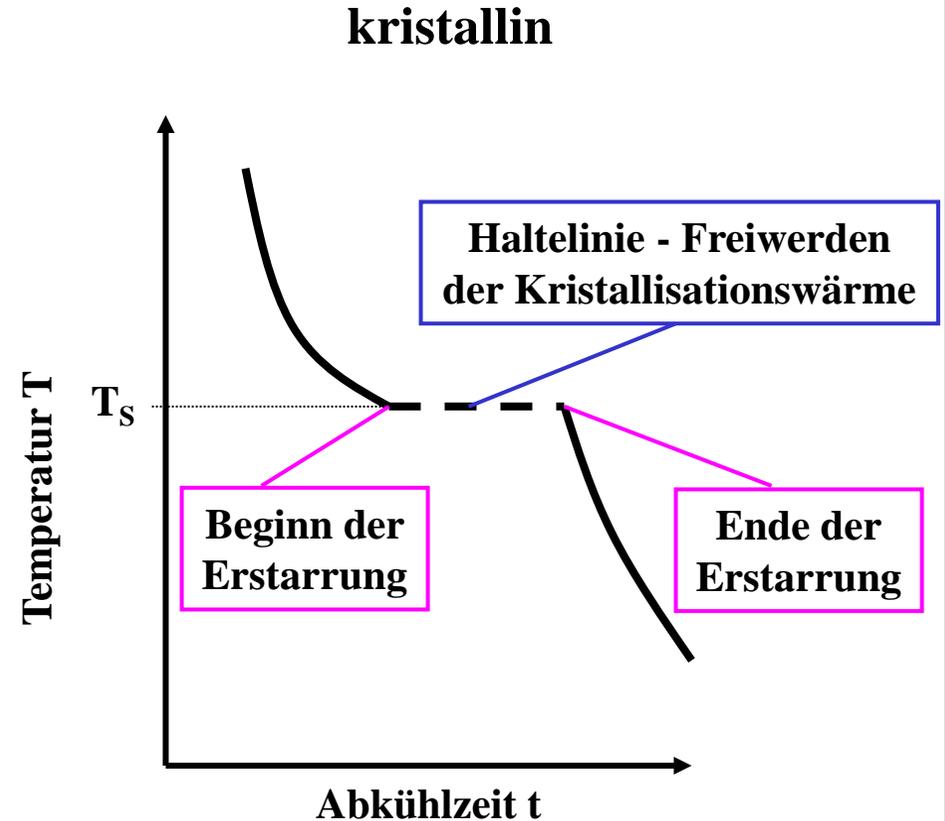
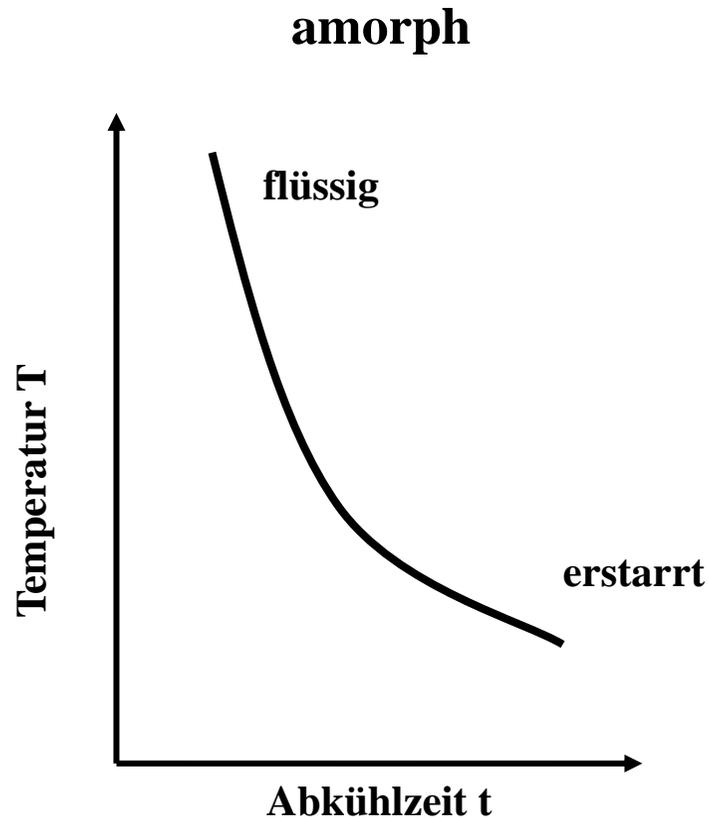
### Zustandsdiagramme (-schaubilder)

- Graphische Darstellung der Phasenbeziehungen in Legierungssystemen
- Parameter sind Konzentration  $c$  (x-Achse) und Temperatur  $T$  (y-Achse)



# 2. Aufbau von Festkörpern

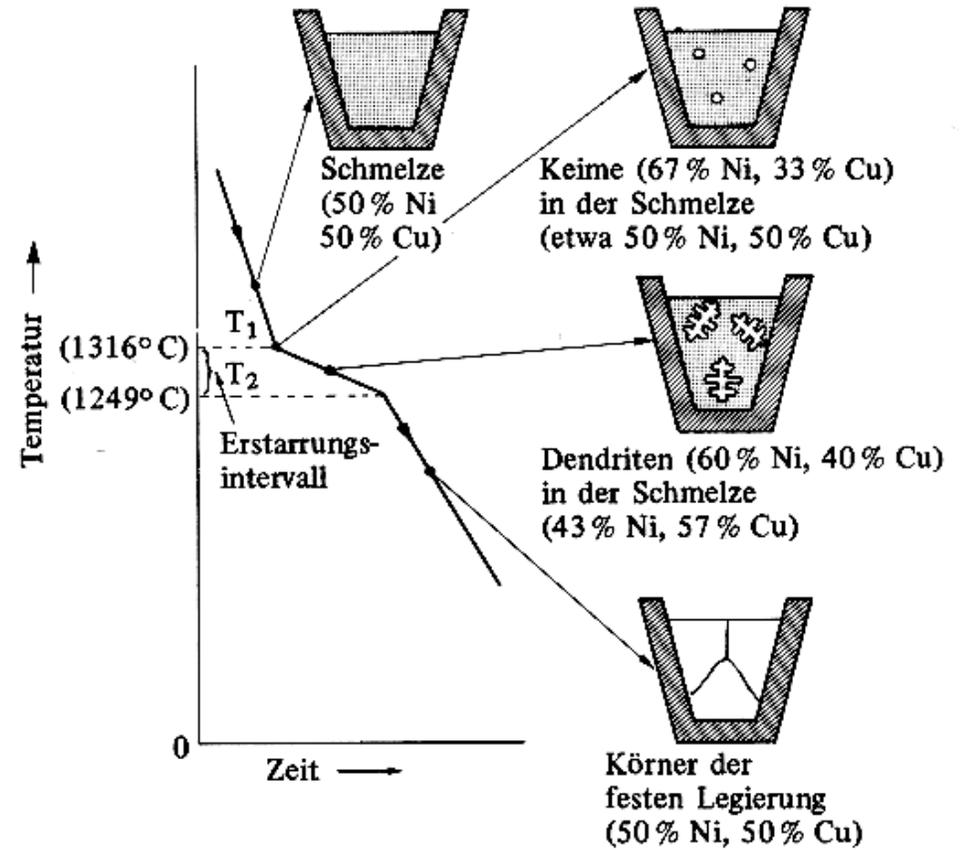
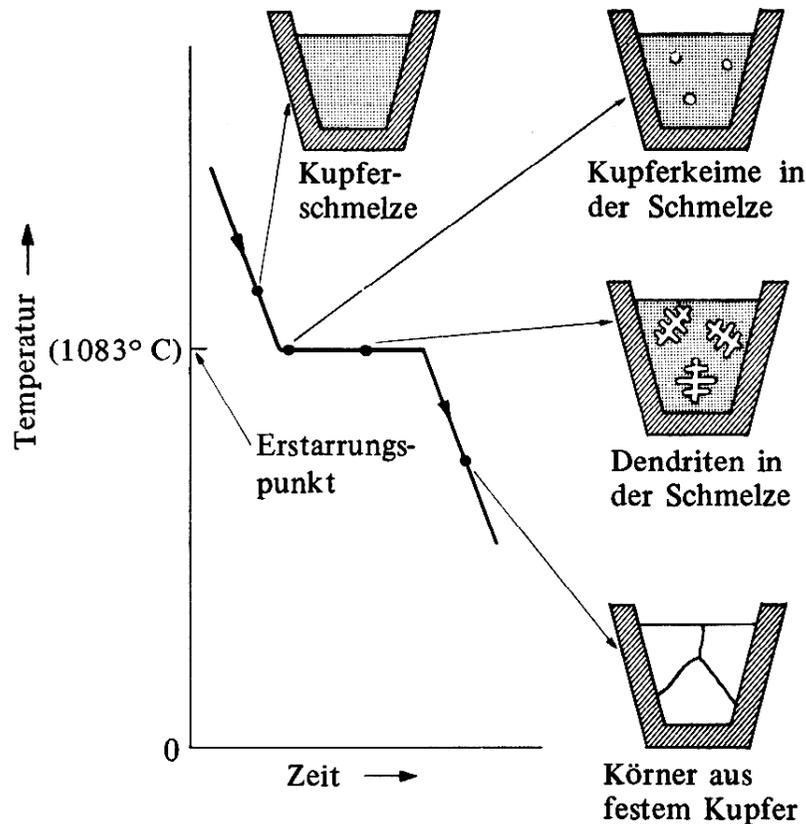
## Erstarrungskurven im Zeit (t) – Temperatur (T) - Diagramm



# 2. Aufbau von Festkörpern

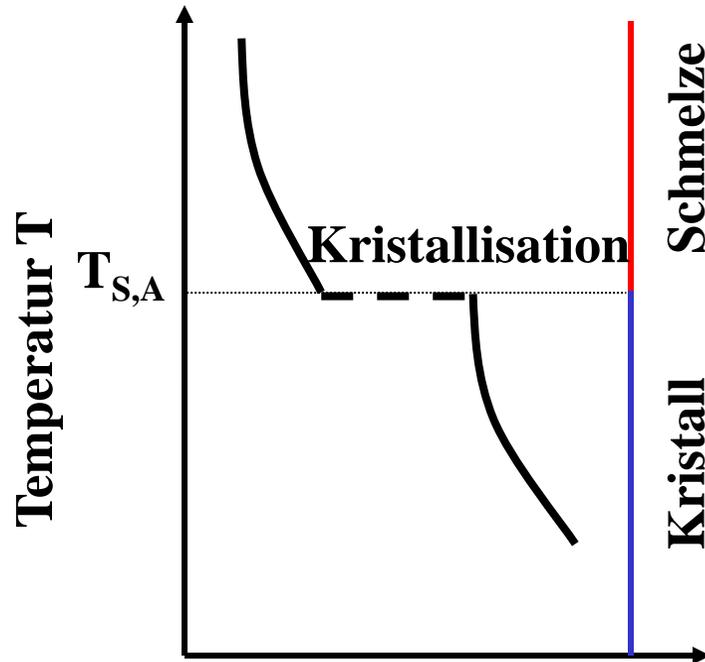
## Erstarrungskurven im Zeit (t) – Temperatur (T) - Diagramm

### Erstarrungsprozess eines reinen Metalls (Cu)    Erstarrungsprozess einer Legierung (Ni-Cu)



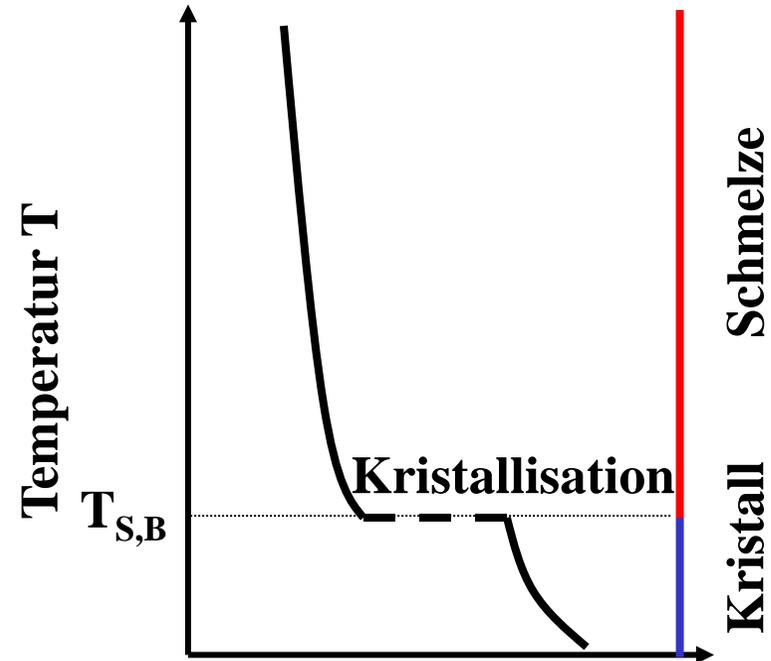
## 2. Aufbau von Festkörpern

Erstarrungskurven im Zeit (t) -Temperatur (T) - Diagramm: Reine Stoffe



Abkühlzeit t

Metall A

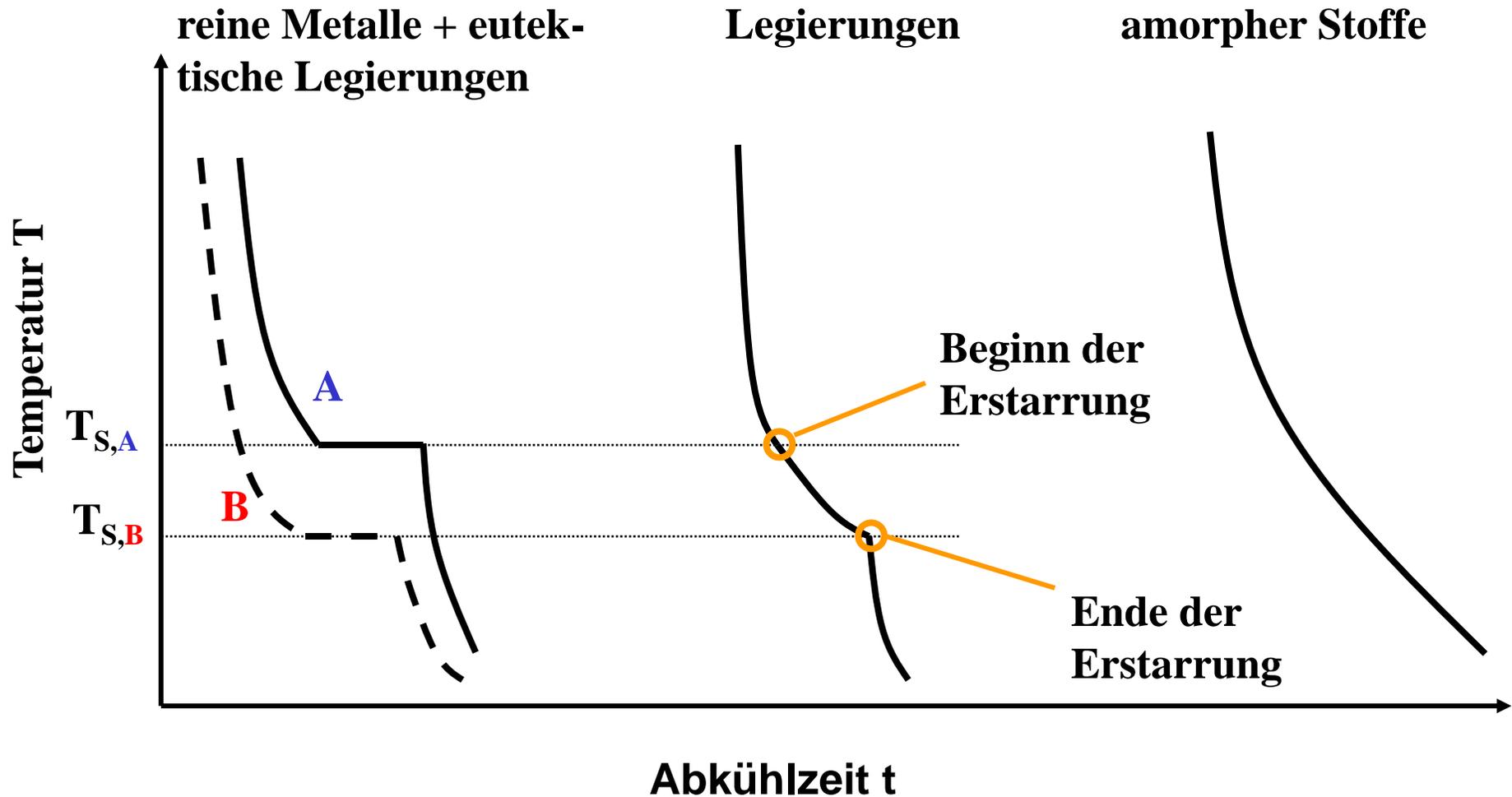


Abkühlzeit t

Metall B

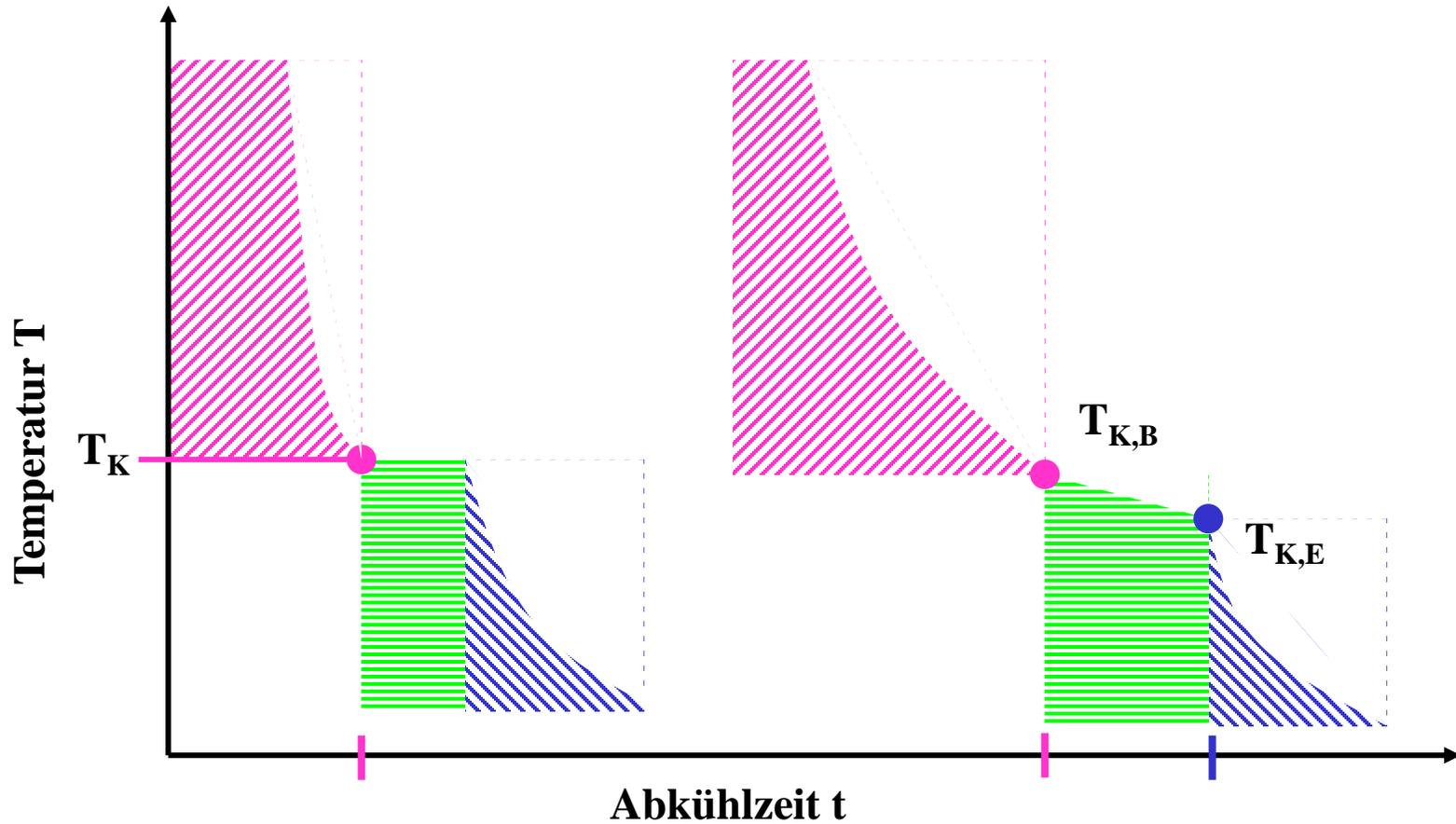
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Erstarrungskurven im Zeit (t) – Temperatur (T) – Diagramm



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Phasenzustände



Schmelze

Schmelze und Kristalle

Kristalle

## 2. Aufbau von Festkörpern

### Gibbs Phasenregel $F = K - P + 1$

- **Komponenten K** sind die chemischen Bestandteile, die ein System aufbauen. Die Zahl der Komponenten ist die kleinste Anzahl der verschiedenen Bestandteile, aus denen sich die Zusammensetzung jeder am Gleichgewicht beteiligten Phasen in einer chemischen Gleichung ableiten lässt. Bsp.:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  :K = 2
- **Phasen P** sind Anteile im System, die für sich physikalisch und chemisch homogen und von anderen Anteilen durch Grenzflächen getrennt sind. Eine Phase muß nicht aus einer chemisch einheitlichen Substanz oder Komponente bestehen: flüssige Lösungen, feste Mischphasen (solid solutions). Eine Komponente kann gleichzeitig in mehreren Phasen existieren.
- **Freiheitsgrade F** sind Parameter eines Systems (Druck, Temperatur, Konzentrationen der Komponenten), die ohne Änderung der Anzahl der Phasen und unabhängig voneinander verändert werden können.

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Gibbs Phasenregel $F = K - P + 1$

mit  $F$  = Anzahl der Freiheitsgrade

Möglichkeit der Änderung von Temperatur oder Konzentration, ohne dass  $P$  sich ändert

$K$  = Anzahl der beteiligten Komponenten

$P$  = Anzahl der Phasen

### 1. Beispiel: Erstarrung einer Zweikomponenten-Legierung

$$F = 2 - 2 + 1 = 1$$

$F = 1$  Freiheitsgrad, d.h. die Temperatur kann sich während der Erstarrung ändern.  
Man erhält Knickpunkte bei Kristallisationsbeginn und Kristallisationsende

# 2. Aufbau von Festkörpern

**Gibbs Phasenregel  $F = K - P + 1$**

**2. Beispiel: Erstarrung eines amorphen Stoffes**

$$F = 1 - 2 + 1 = 1$$

**F = 1 Freiheitsgrad**, d.h. die Temperatur kann sich während der Erstarrung ändern. Man erhält keine Knick- und Haltepunkte.

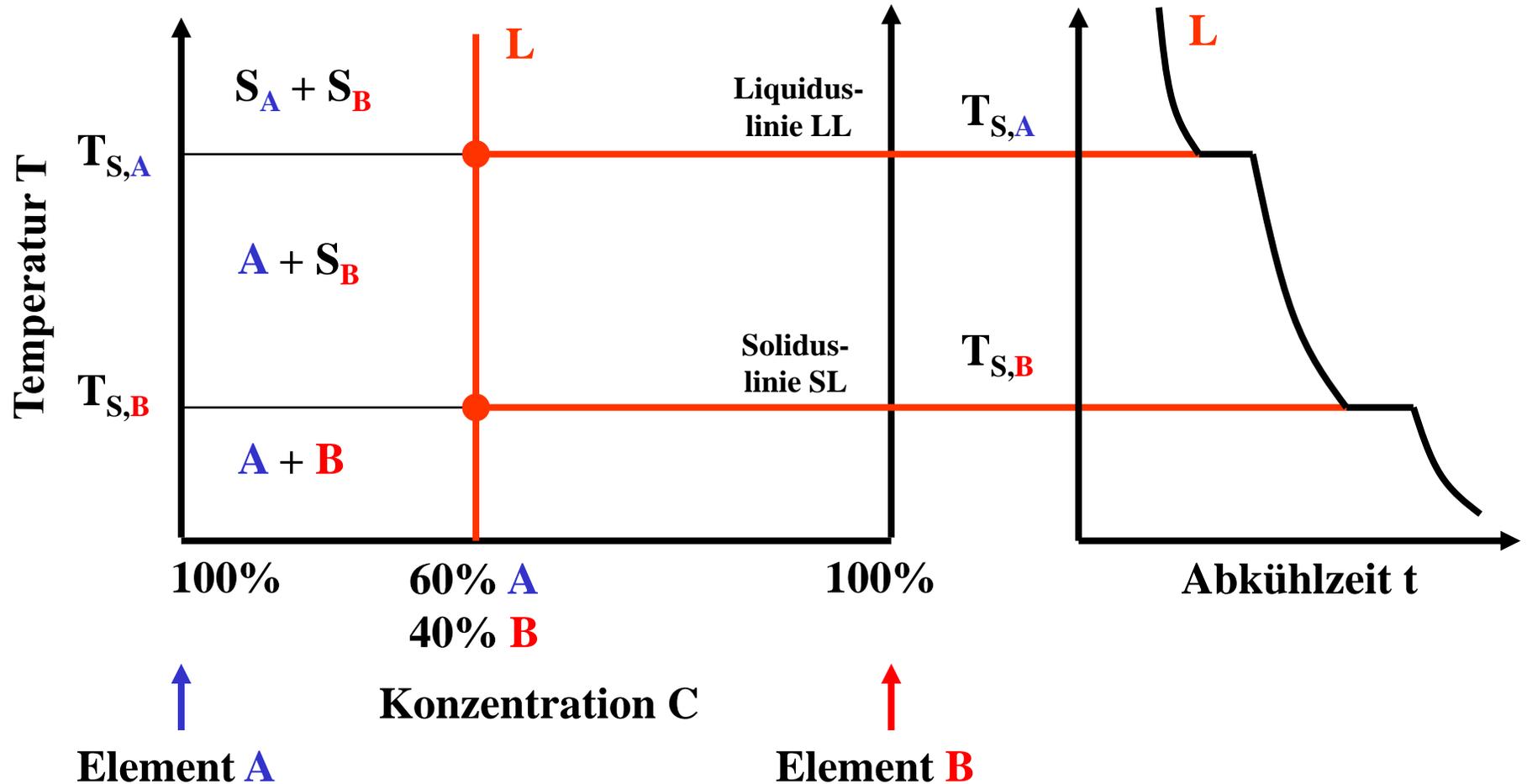
**3. Beispiel: Erstarrung eines reinen Metalls**

$$F = 1 - 2 + 1 = 0$$

**F = 0 Freiheitsgrade**, d.h. die Temperatur muss so lange konstant bleiben, bis die erste Phase = Schmelze verschwunden ist, d.h. bis das System einphasig ist. Man erhält einen Haltepunkt.

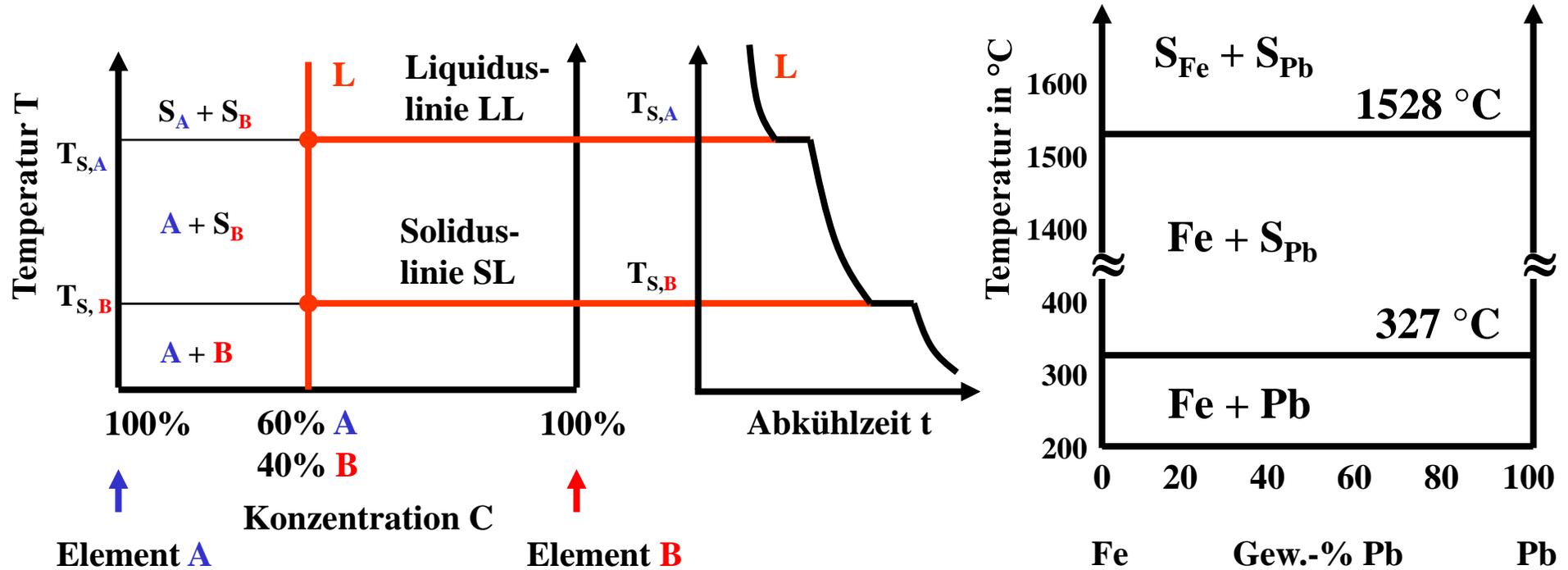
# 2. Aufbau von Festkörpern

Vollständige Unlöslichkeit im festen und flüssigen Zustand



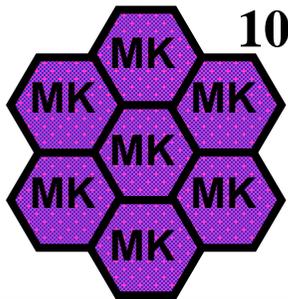
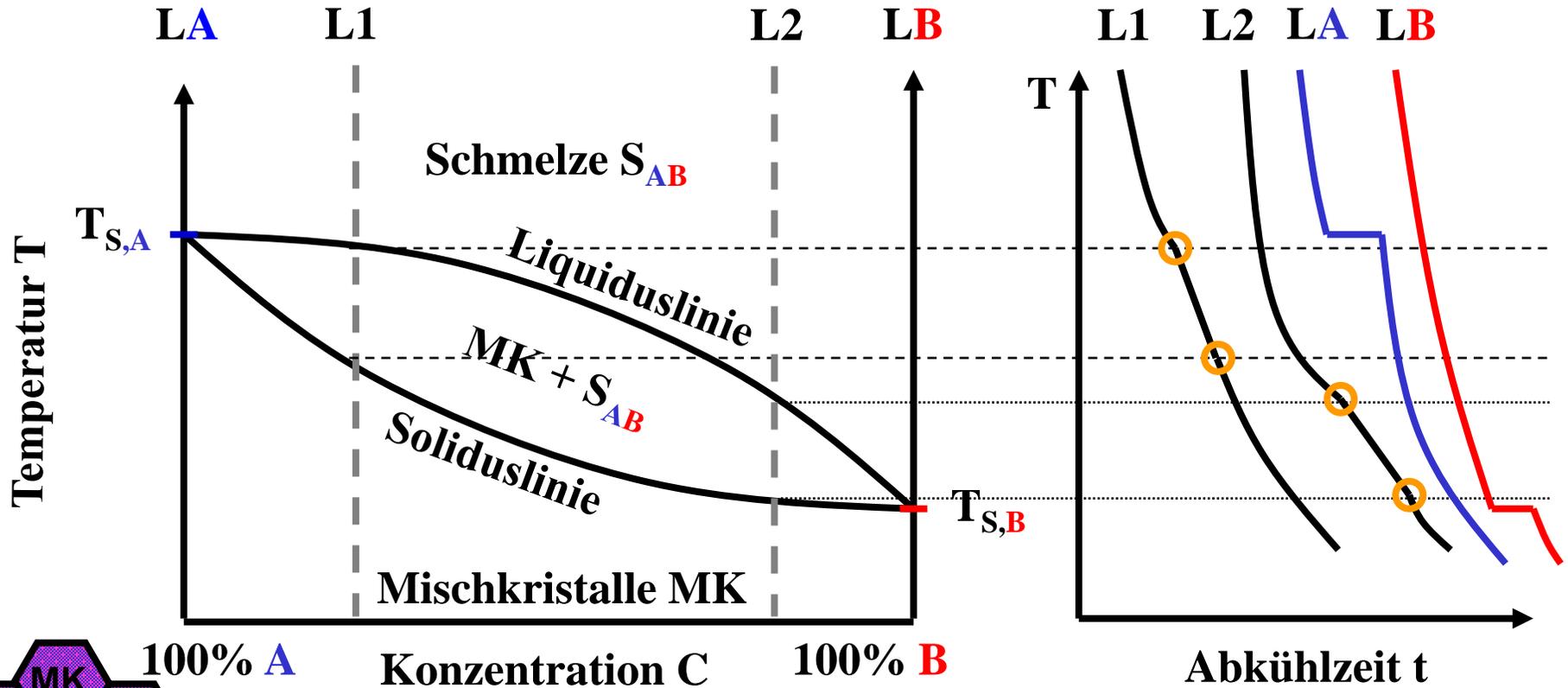
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Vollständige Unlöslichkeit im festen und flüssigen Zustand: Beispiel Fe-Pb



# 2. Aufbau von Festkörpern

Vollständige Löslichkeit im festen und flüssigen Zustand: Beispiel Ag-Au

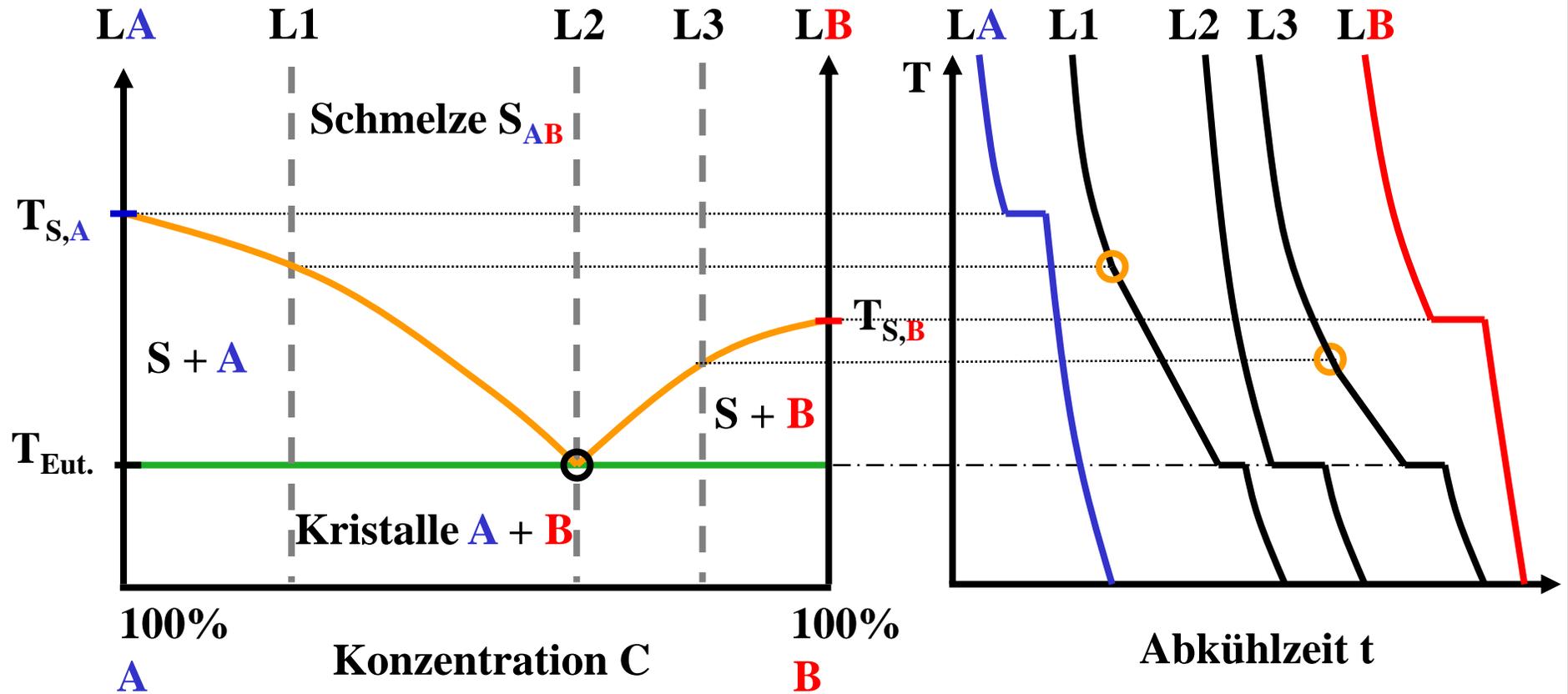


Polykristallines Gefüge  
aus Mischkristallen

○ - Knickpunkte

# 2. Aufbau von Festkörpern

Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand und Unlöslichkeit im festen Zustand



Liquiduslinie

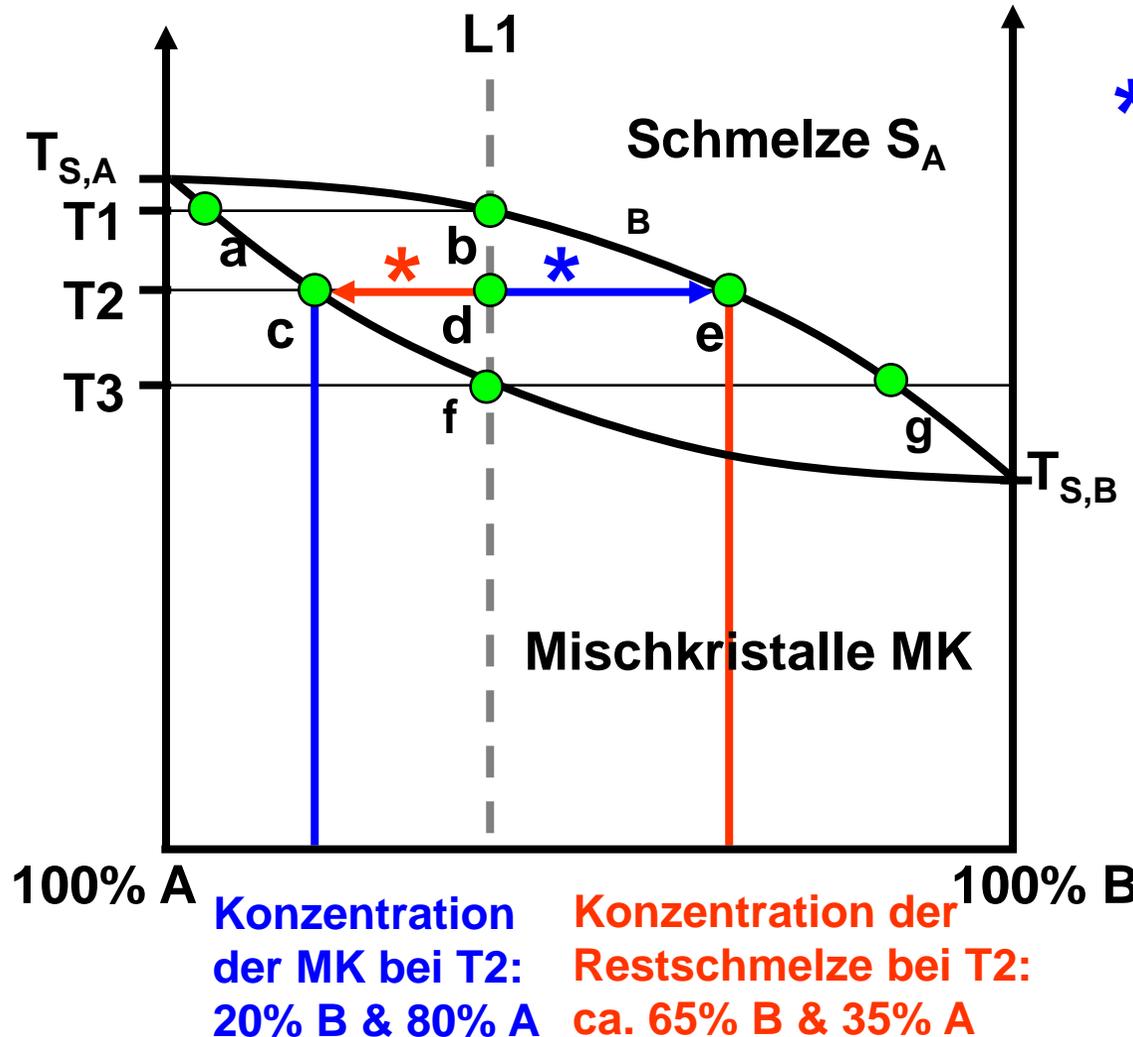
Soliduslinie - Eutektikale

○ - Knickpunkte

○ - eutektischer Punkt oder Eutektikum

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Hebelgesetz



\* Menge der Restschmelze ~ 45%

\* Menge der bereits gebildeten Mischkristalle ~ 55%

Hebelgesetz der abgewandten

Hebelarme: für  $T_2$  gilt →

c d = Menge der Restschmelze

d e = Menge der bereits gebildeten

Mischkristalle

Hebelgesetz der zugewandten

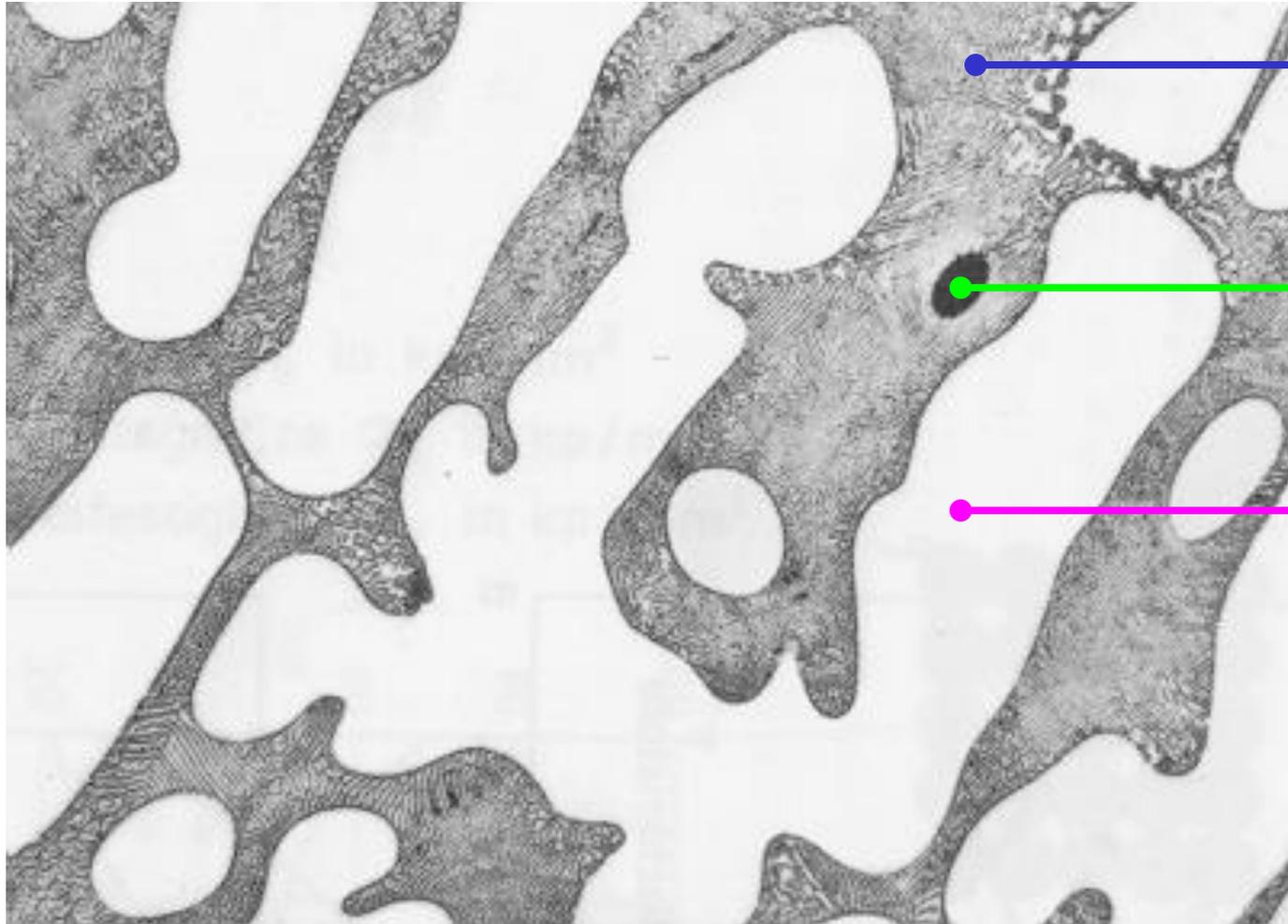
Hebelarme: für  $T_2$  gilt →

Konzentration der Restschmelze,  
bzw. der Mischkristalle

→ für  $T_1$  und  $T_3$  analog verfahren

## 2. Aufbau von Festkörpern

### Untereutektisches Gefüge



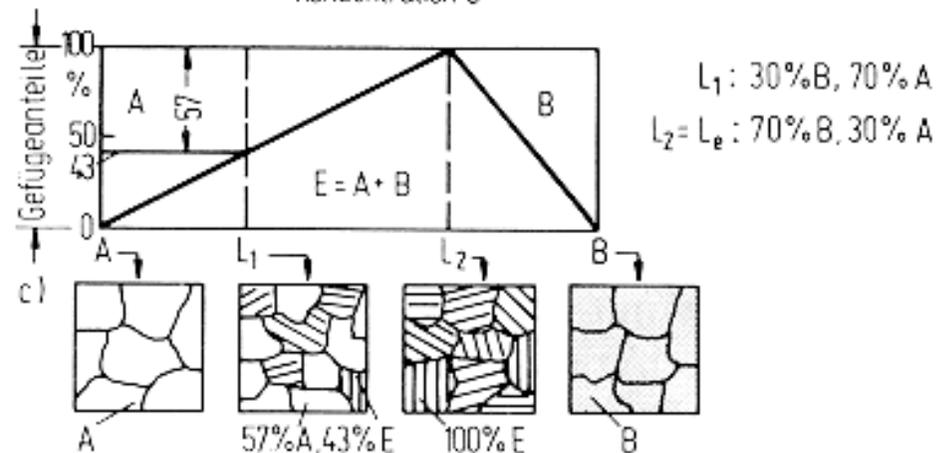
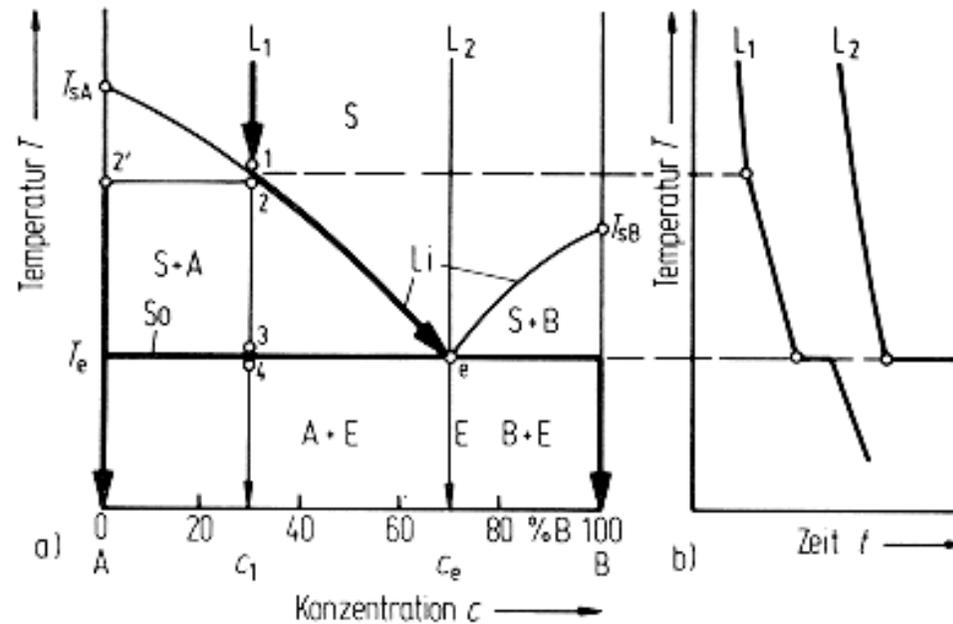
Eutektikum

nichtmetallische  
Einschlüsse

$\alpha$ -Mischkristalle

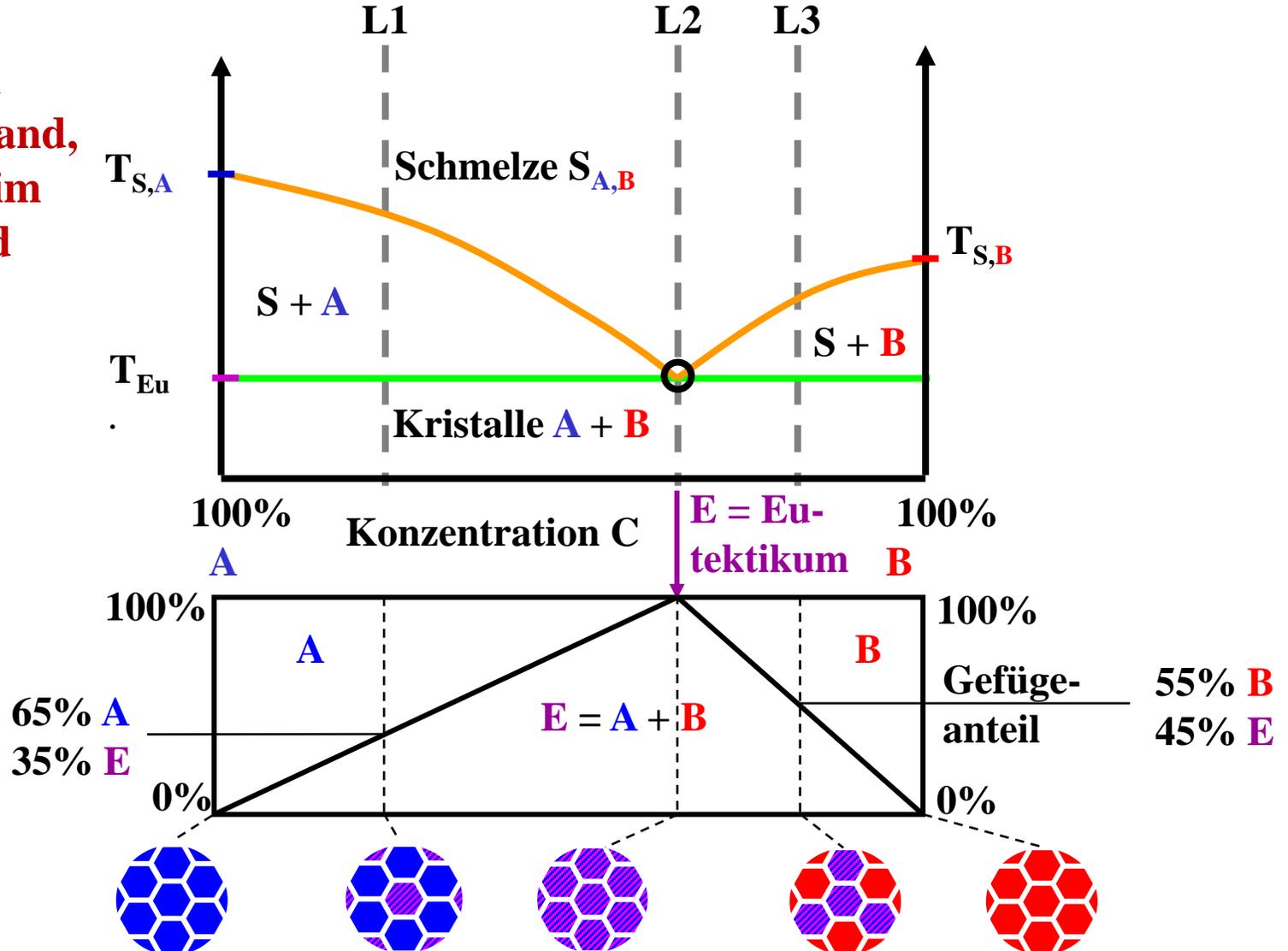
# 2. Aufbau von Festkörpern

**Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand, Unlöslichkeit im festen Zustand**



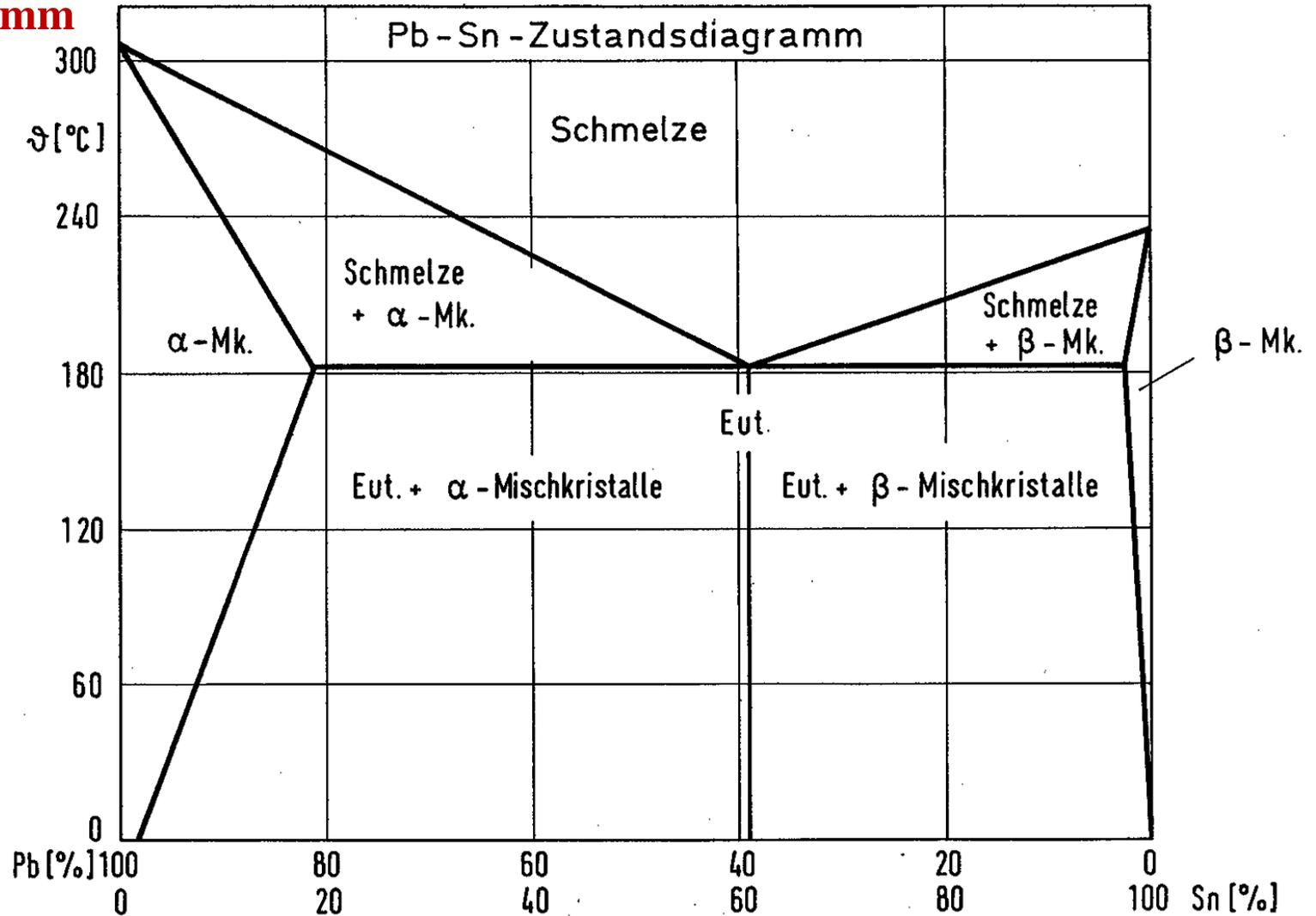
# 2. Aufbau von Festkörpern

**Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand, Unlöslichkeit im festen Zustand**



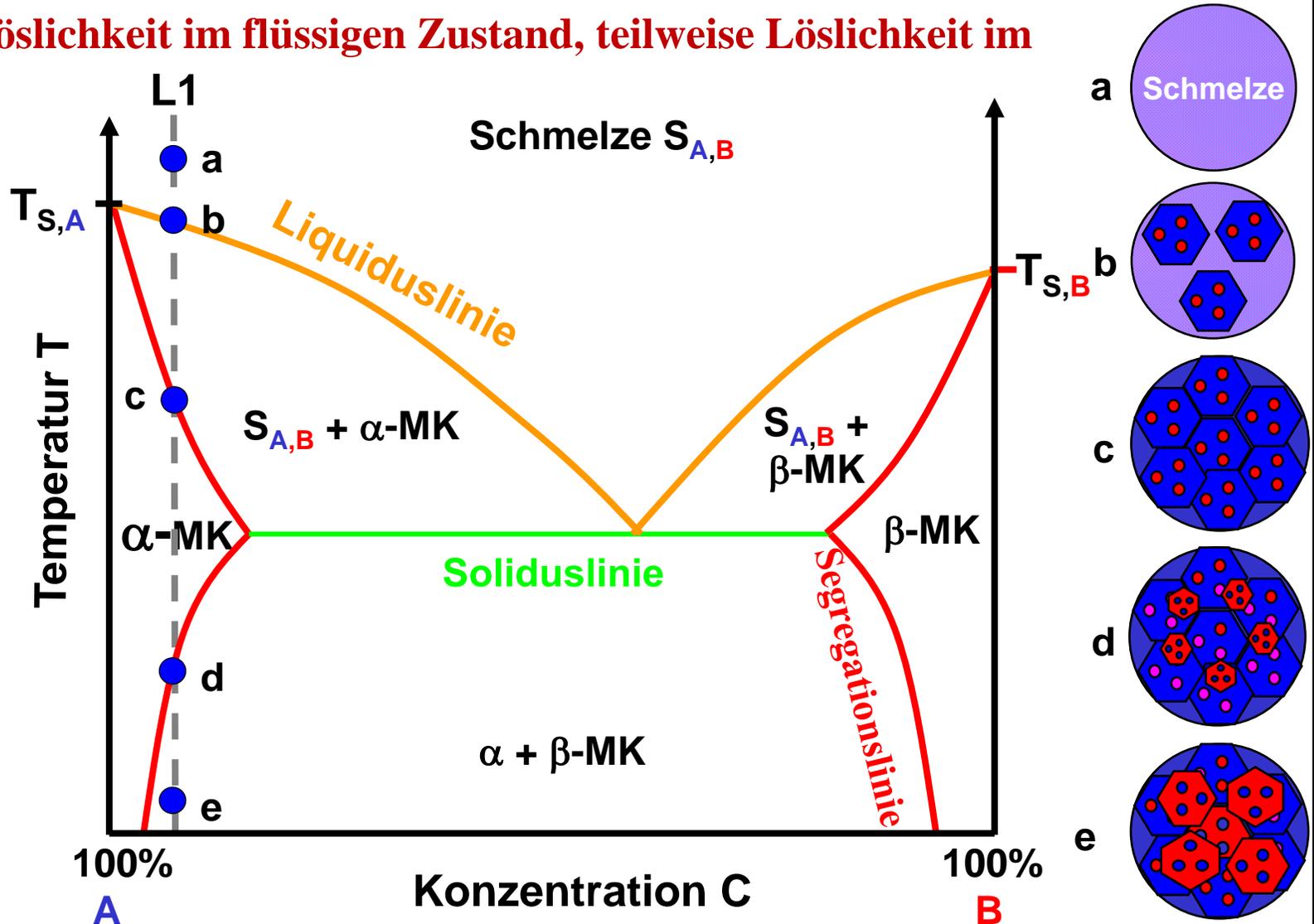
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Zustandsdiagramm Pb-Sb



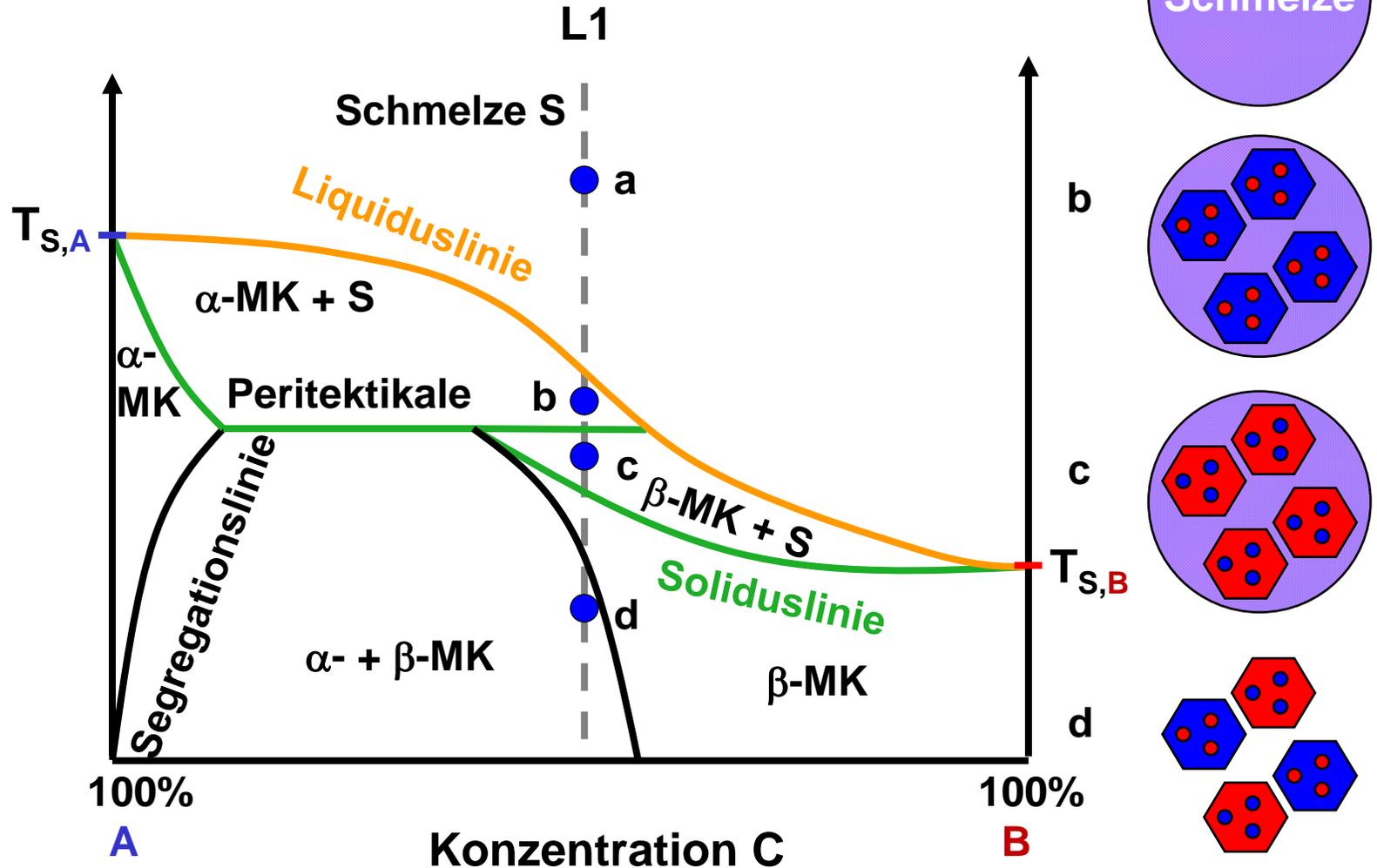
# 2. Aufbau von Festkörpern

Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand, teilweise Löslichkeit im festen Zustand



# 2. Aufbau von Festkörpern

Vollständige Löslichkeit im flüssigen Zustand, teilweise Löslichkeit im festen Zustand → Peritektische Reaktionen



# 2. Aufbau von Festkörpern

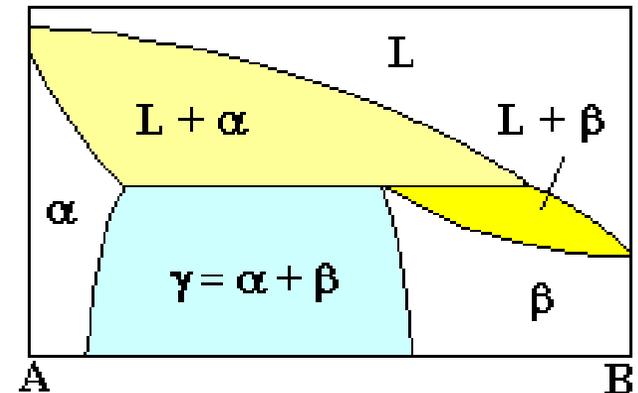
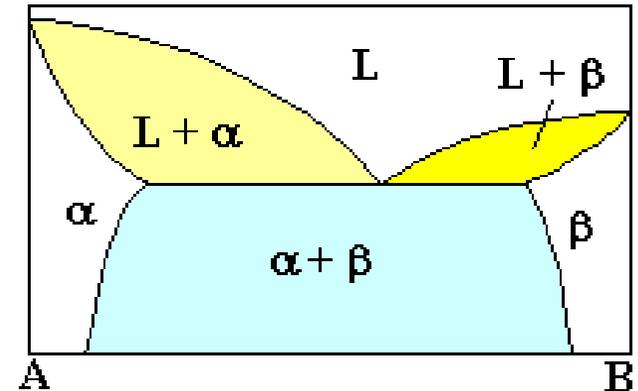
## Definitionen: Eutektische und peritektische Reaktionen

Eutektisch:  $L \rightarrow \alpha + \beta$   
1 Phase  $\rightarrow$  2 Phasen

Legierungen oder Lösungen werden eutektisch (griech.: εὔ = gut, τεκτεῖν = bauen) genannt, wenn ihre Bestandteile in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, dass sie als Ganzes bei einer bestimmten Temperatur (Schmelzpunkt) flüssig bzw. fest wird.

Peritektisch:  $L + \beta \rightarrow \gamma$   
2 Phasen  $\rightarrow$  1 Phase

Der peritektische Punkt (griech.: περί = um ... herum, τήκω = „schmelzen“) ist ein Punkt in einem thermodynamischen Zweikomponentensystem, der bei konstantem p und bei Kenntnis der beteiligten Phasen eindeutig durch die sogenannte peritektische Temperatur (erkennbar als waagerechte Linie im Zustandsdiagramm) sowie die peritektische Zusammensetzung gekennzeichnet ist.

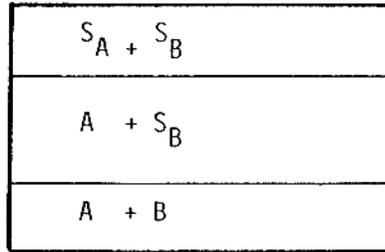


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Zustandsdiagramme von 2-Stoffsystemen

Lösl. im flüss. & fest. Zustand Zustandsdiagramm Beispiele

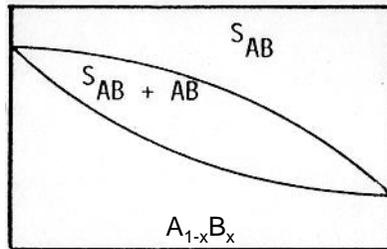
nicht - nicht



Fe / Pb  
Ag / Ni  
Al / Pb

vollkommen - vollkommen

Linsendiagramm

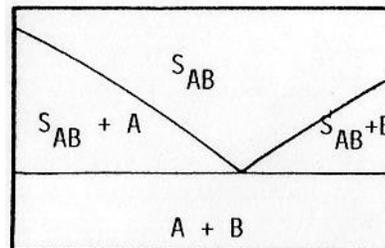


Cu / Ni

vollkommen - nicht

V-Diagramm

eutektisches System

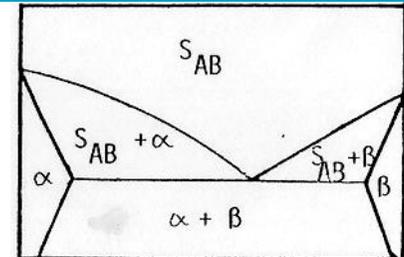


Bi / Cd

Lösl. im flüss. & fest. Zustand Zustandsdiagramm Beispiele

vollkommen - teilweise

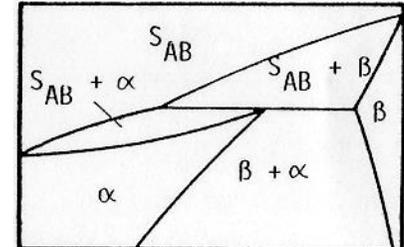
V-Diagramm  
eutektisches System  
mit Mischungslücke



Al / Mg

vollkommen - teilweise

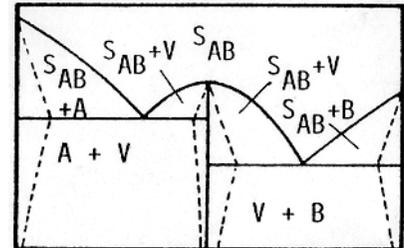
peritektisches System



Pt / Ag

vollkommen - nicht  
(- teilweise)

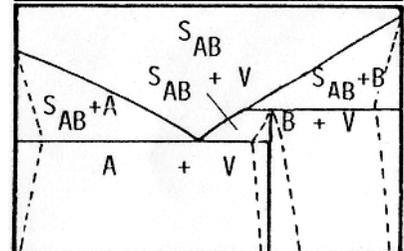
Verbindungsbildung  
mit offenem  
Maximum



Ca / Mg

vollkommen - nicht  
(- teilweise)

Verbindungsbildung  
mit offenem  
Maximum



K / Na

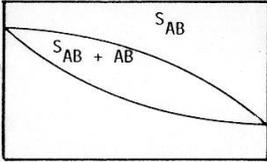
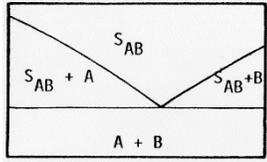
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Zustandsdiagramme - Übersicht

Zustand	eutektisches System	eutektische System mit Mischungslücke	peritektisches System
flüssig	vollkommene Löslichkeit		
fest	vollkommene Unlöslichkeit → reine Kristalle	begrenzte Löslichkeit → Mischkristalle Eutektikum = Gemisch von Mischkristallen	Bildung von Mischkristallen, kein Eutektikum
flüssig → fest	gemeinsamer Punkt von Liquidus- und Soliduslinie im Eutektikum eutektische Reaktion an der Eutektikalen $S_E \rightarrow A_{krit} + B_{krit}$ $S_E \rightarrow \alpha_{MK} + \beta_{MK}$		kein Minimum in der Soliduslinie peritektische Reaktion an der Peritektikalen  $\alpha_{MK} \rightarrow$ Schmelze + $\beta_{MK}$ $\beta_{MK} \rightarrow$ Schmelze + $\alpha_{MK}$

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Unterschiede zwischen Mischkristallen und Kristallgemischen

		Grundsystem 1 Mischkristalle	Grundsystem 2 Kristallgemisch
Prinzipschaubild			
Komponenten		gleiche Raumgitter Löslichkeit	verschiedene Raumgitter Unlöslichkeit
Gefüge		homogene Mischkristalle	heterogenes Kristallgemisch
Verformbarkeit durch	Gießen	schlecht, da Erstarrungsbereich, Schwindung, Seigerung	gut, ~Schmelzpunkt, ~Schwindmaß
	Kneten	gut, alle Kristalle nehmen daran teil	schlecht, Verformungskonzentration auf weniger feste Kristallart
	Zerspanen	schlecht, Fließspan	gut, sprödere Kristallart spanbrechend
Verwendungszweck		Knetlegierung	Gußlegierung
Verlauf der Eigenschaften über der Zusammensetzung		 <p>Eigenschaftswerte liegen zwischen denen der reinen Komponenten</p>	 <p>bei bestimmten Zusammensetzungen sind Extremwerte möglich</p>

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Metallische Werkstoffe

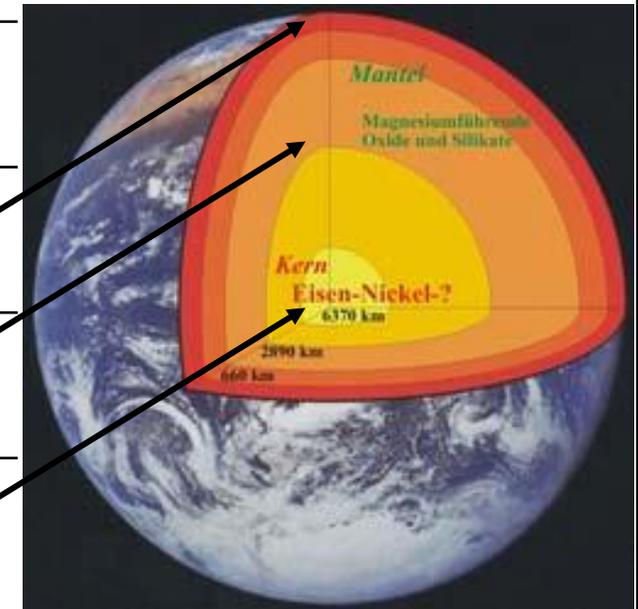
### Übersicht

- **Eisen und Eisenlegierungen**
  - Gusseisen
  - Stahl
  - Edelstähle
- **Aluminium und Al-Legierungen**
  - Reinaluminium
  - Al-Cu
  - Al-Mn
  - Al-Si
  - Al-Mg
  - Al-Zn
- **Titan und Ti-Legierungen**
  - Reintitan
  - Titanlegierungen
- **Recycling**

## 2. Aufbau von Festkörpern

**Eisen – Vorkommen (häufig, da Fe-Nuklide im Stabilitätsmaximum liegen)**

	Masse (kg)	Fe-anteil (%)	Fe-anteil (kg)
<b>Gesamte Erde</b>	<b><math>5,974 \times 10^{24}</math></b>	<b>28,18%</b>	<b><math>16,8 \times 10^{23}</math></b>
<b>Erdkruste</b>	<b><math>0,014 \times 10^{24}</math></b>	<b>4,70%</b>	<b><math>0,66 \times 10^{23}</math></b>
<b>Erdmantel</b>	<b><math>4,08 \times 10^{24}</math></b>	<b>5,80%</b>	<b><math>2,37 \times 10^{23}</math></b>
<b>Erdkern</b>	<b><math>1,88 \times 10^{24}</math></b>	<b>79,40%</b>	<b><math>14,9 \times 10^{23}</math></b>



**Rest im Erdkern: Ni (Ni/Fe-Kern)**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisenerze und Mineralien

- Meteoriten Fe/Ni (selten)
- Bornit  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
- Brauneisenstein  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
mit  $x \sim 1,5$
- Chalcopyrit  $\text{CuFeS}_2$
- Chromit  $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$
- Siderit  $\text{FeCO}_3$
- Hämatite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Ilmenite  $\text{FeTiO}_3$
- Limonit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Pentlandit  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$
- Pyrit (Katzengold)  $\text{FeS}_2$
- Pyrrhotin  $\text{FeS}$
- Wolframit  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisenerze – Abbau und Vorbehandlung

Übertage



Untertage



### Groberz

Sprengung, Bohrer,  
Schaufelradbagger

Kegelbrecher,  
Backenbrecher

### Stückerz

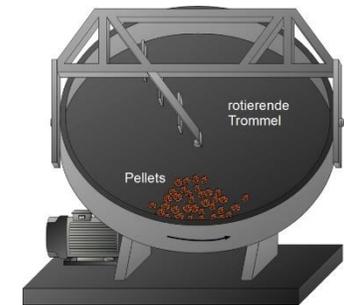
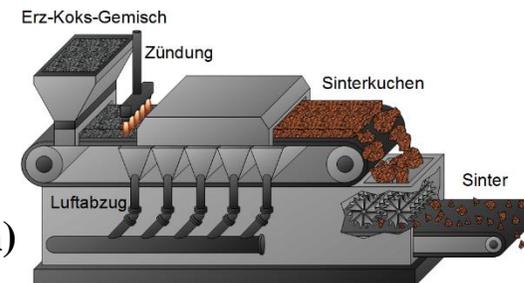
Korngröße: 15 mm  
→ direkte  
Zuführung zum  
Hochofen möglich

Mahlen

### Fein- und Feinsterz

Korngröße: 0,1-1  
mm → anschließend  
eigentliche  
Aufbereitung

- Fe-Anreicherung: Flotation & Magnetabscheidung
- Stückigmachung, d.h. Sintern & Pelletieren:
  - Erhöhte Kontrollierbarkeit der Zusammensetzung
  - Beschleunigte chemische Reaktion (Porosität → Gasdurchströmung bei der Reduktion)



## 2. Aufbau von Festkörpern

### **Eisennutzung: Historischer Überblick**

- **Eisen wurde von Menschen erstmalig nachweisbar um etwa 4000 v. Chr. in Sumer und Ägypten benutzt (meist Meteoreisen!)**
- **Zwischen 3000 und 2000 v. Chr. fand man nickelfreies verhüttetes Eisen in Mesopotamien, Anatolien und Ägypten**
- **Zwischen 1600 und 1200 v. Chr. wurde Eisen verstärkt genutzt, es löste Bronze allerdings erst allmählich ab → Eisenwaffen sind kriegsentscheidend**
- **550 v. Chr. wurde der Hochofen in China entwickelt: Herstellung und Nutzung von Gusseisen möglich**
- **Eisen wird in der Alchemie verwendet, wo es mit dem Zeichen für Mars/Männlichkeit assoziiert wurde**
- **Europäische Entwicklung von Gusseisen ab dem 15. Jahrhundert in Schweden**
- **21. Jhdt.: Eisen und Stahl als Massenprodukte → Metallische Werkstoffgruppe #1 mit einer Jahresproduktion von knapp 2 Mrd. t pro Jahr**

## 2. Aufbau von Festkörpern

**Meteoreisen ( $T_m = 1300-1500\text{ °C}$ , 80–95% Fe, Rest Ni)**



**Mesopotamien 3100 v. Chr.**

→ **Dolche**



**Ägypten 2280 v. Chr.**



**südlich des Kaukasus 1500 v. Chr.**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisenverhüttung: Historischer Überblick

**1600-1200 v. Chr.** Eisenverhüttung der Hethiter durch Erhitzen von Eisenerzen mit Kohle, Errichtung erster Rennöfen (Hethiterreich ~ Libanon, Syrien, Türkei)

**1000 v. Chr.** Eisenverhüttung durch die Ägypter

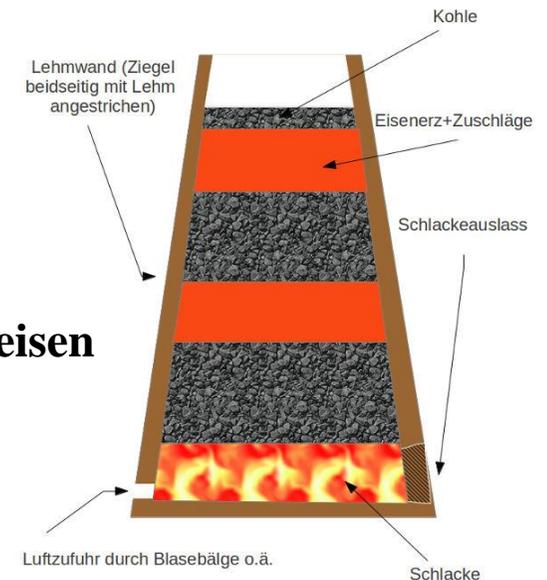
**800 v. Chr.** Etrusker und Kelten nutzen Rennöfen in Deutschland, Italien und Oberösterreich

**550 v. Chr.** Erster Hochofen in China: Produktion von Gusseisen

**13.-15. Jhdt.** Errichtung der ersten Hochöfen in Europa, Abbau von Erzen im mittelalterlichen Bergbau

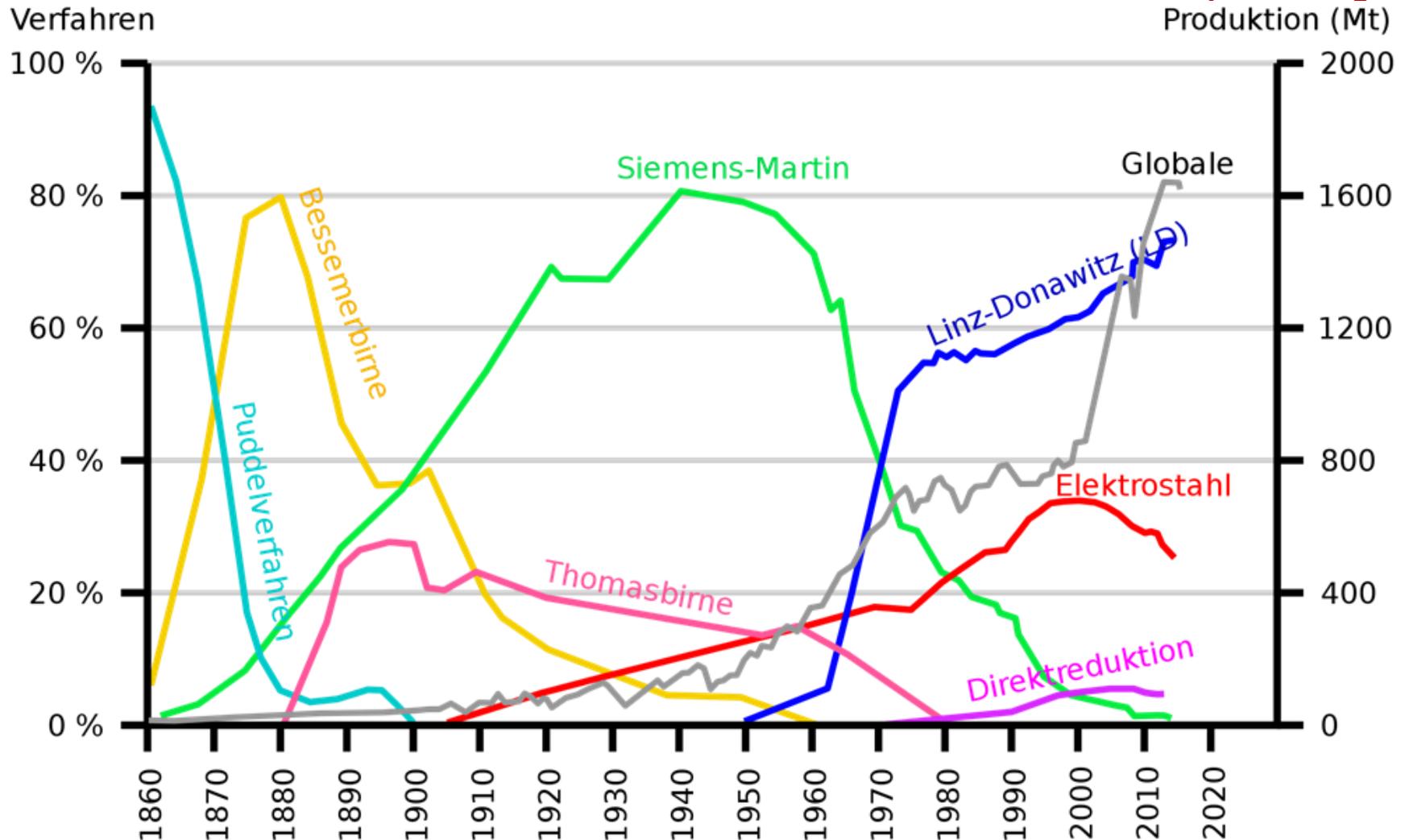
**18. Jhdt.** Umstieg von Holzkohle auf Koks zur Eisenverhüttung und Beginn der industriellen Revolution

**18.-19. Jhdt.** Entwicklung neuer Verfahren zur Gusseisen- und Stahlgewinnung, 1784: Puddel-, 1855: Bessemer-, 1864: Siemens-Martin-, 1887: Thomas-Verfahren



# 2. Aufbau von Festkörpern

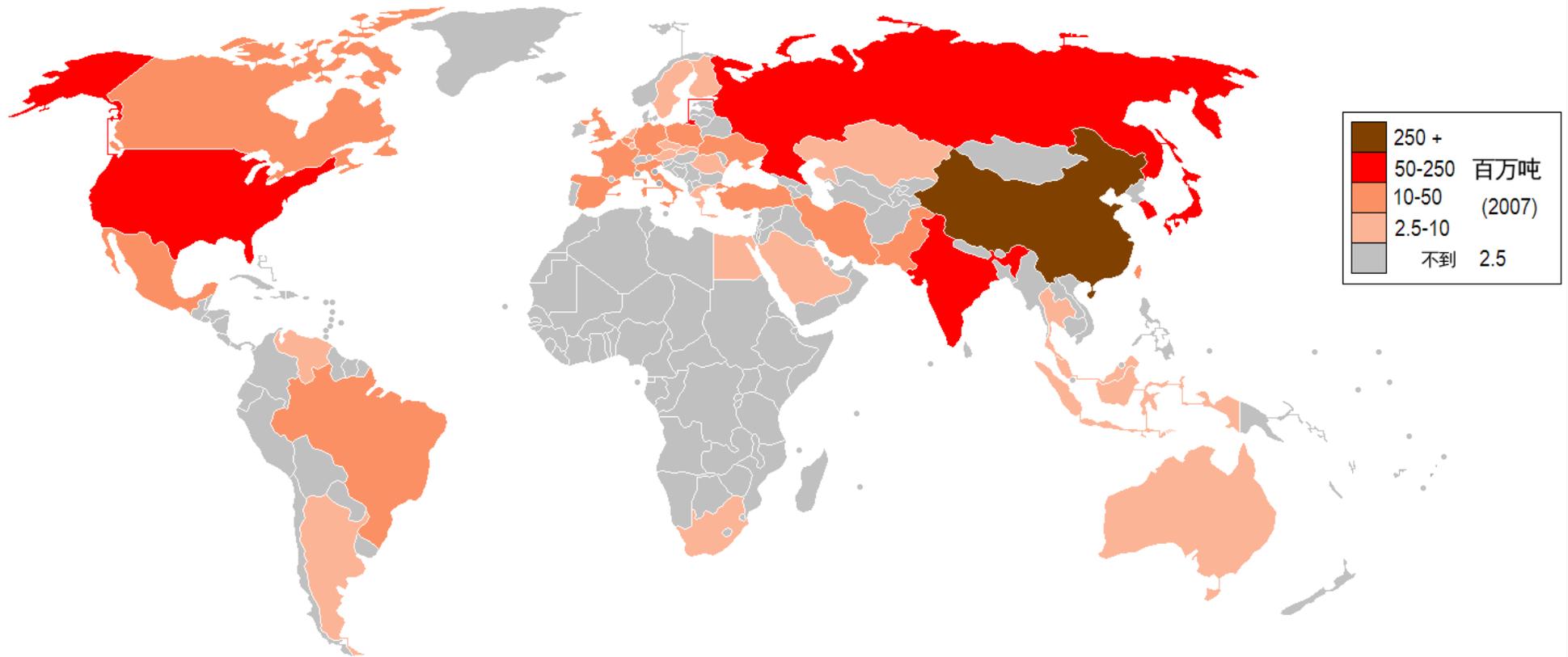
**Stahlproduktion: 1860 - Heute - Zukunft → Direktreduktion mit CH<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Stahlproduktion: Globaler Vergleich

**#1: China, #2: Japan, #3: Russland, #4: USA, #5: Brasilien, #6: Ukraine, #7: BRD**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Physikalische Eigenschaften

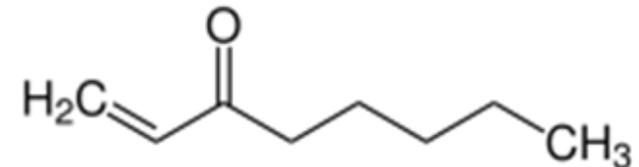
- **Stabile Isotope**                      **Kernspin I**  
 $^{54}\text{Fe}$  (5,8%)                      0  
 $^{56}\text{Fe}$  (91,72%)                      0  
 $^{57}\text{Fe}$  (2,2%)                       $\frac{1}{2} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$  NMR-Spektroskopie  
 $^{58}\text{Fe}$  (0,28%)                      0
- **Dichte:** 7,874 g/cm<sup>3</sup>
- **Schmelztemperatur:** 1536 °C
- **Siedetemperatur:** 3070 °C
- **Elektronegativität:** 1,83 (Pauling)
- **Elektrische Leitfähigkeit:**  $1 \cdot 10^7$  A/(V·m)
- **Wärmeleitfähigkeit:** 80 W/(m·K)
- **Wärmeausdehnungskoeffizient:**  $12 \cdot 10^{-6}$ /K
- **Normalpotenzial:** -0,44 V vs. NHE
- **Austrittsarbeit:** 4,5 eV
- **Oxidationsstufen:** 0, +II, +III, +IV, +V, +VI
- **Magnetismus:** Ferromagnetisch bis zur Curie-Temperatur (766 °C), dann paramagnetisch



## 2. Aufbau von Festkörpern

### Eisen: Chemische Eigenschaften

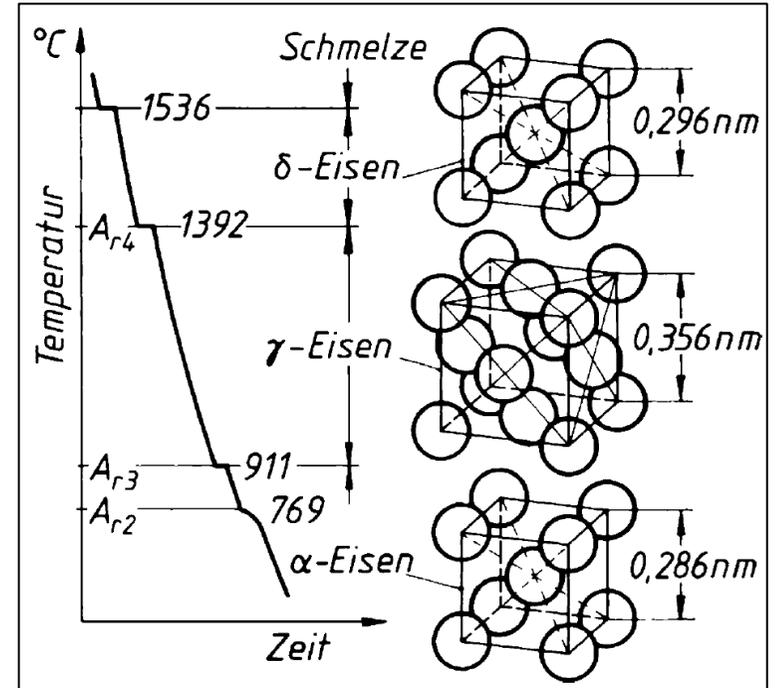
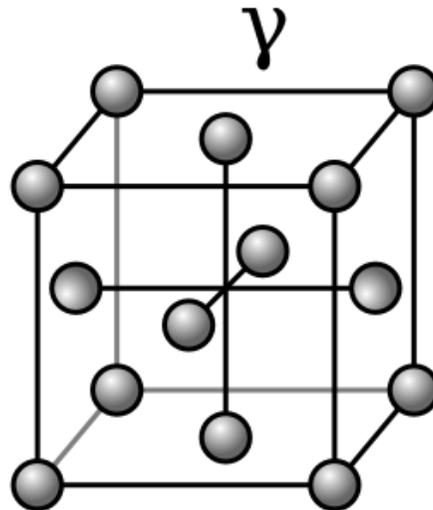
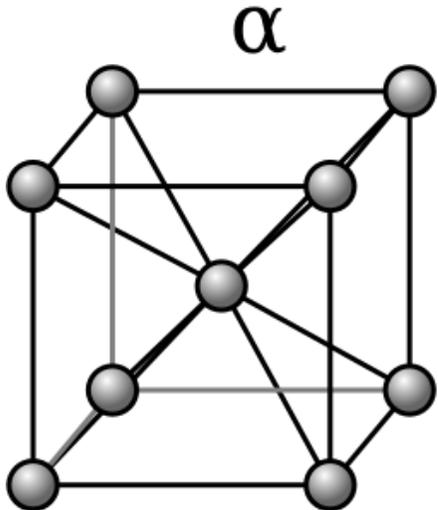
- Eisenwerkstücke sind stabil gegenüber
  - Luft (trocken)
  - konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - konz.  $\text{HNO}_3$
  - Chlor (trocken)
  - Basen (Ausnahme: heiße  $\text{NaOH}$ )
- Löslich unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung in
  - verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - verd.  $\text{HNO}_3$
  - konz.  $\text{HCl}$
- Bei Erhitzen an trockener Luft  $\rightarrow$  Fe(II/III)-oxid-Schicht
- Verbesserte Passivierung durch Legierungsmetalle: Cr  $\rightarrow$  Chromoxid-Schicht
- Eisenpulver ist brennbar (pyrophor)
- Reines Eisen ist geruchlos, aber durch 1-Octen-3-on sowie  $\text{C}_{8-10}$ -Aldehyde entsteht der typische muffige Eisengeruch



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Polymorphismus und Phasenübergänge

- bis 911 °C krz ( $\alpha$ -Eisen “ $\alpha$ -Ferrit“)
- bis 1392 °C kfz ( $\gamma$ -Eisen “ $\gamma$ -Austenit“)
- bis 1536 °C krz ( $\delta$ -Ferrit)
- ab 1536 °C Schmelze
- ab 3070 °C Dampf
- > 10.000 °C Plasma



# 2. Aufbau von Festkörpern

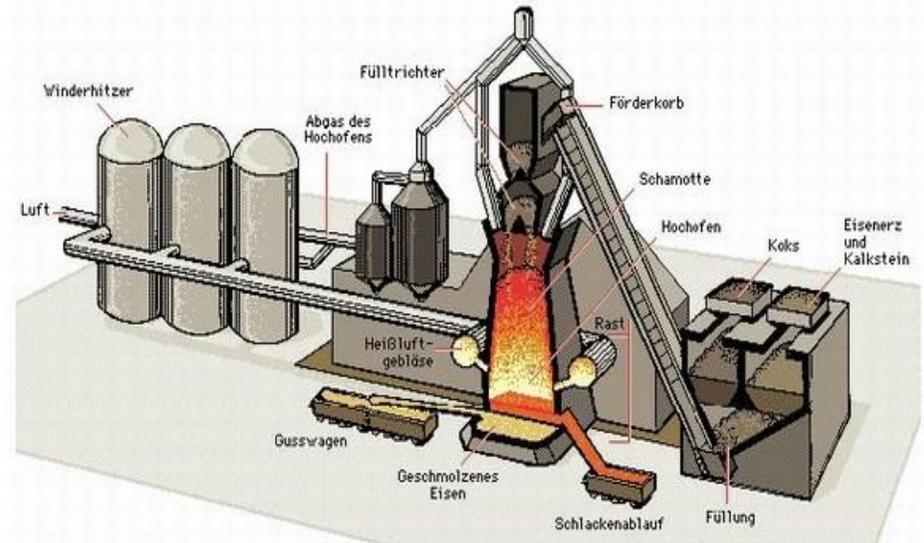
## Eisen: Gewinnung von Roheisen

1. Erzeugung von Koks C aus Steinkohle
2. Verbrennung von Koks:  $C + O_2 \rightarrow CO_2$
3. Boudouard-Gleichgewicht:  $CO_2 + C \rightarrow 2 CO$   
(ab  $1000\text{ }^\circ\text{C} > 99\% CO$ )

4.  $CO + 3 Fe_2O_3 \rightarrow 2 Fe_3O_4 + CO_2$   
 $CO + Fe_3O_4 \rightarrow 3 FeO + CO_2$   
 $CO + FeO \rightarrow Fe + CO_2$

Das CO gelangt in die darüber liegende Erzschrift, reduziert das Eisenoxid zu Eisen (Eisenschwamm) und zu  $CO_2$  (indirekte Reduktion). Bei Kontakt mit C sofort wieder in CO (direkte Reduktion)

5.  $2 CO \rightarrow CO_2 + C$  Beim Aufsteigen wird CO wieder zu  $CO_2$  und C, weil die Temperaturen im oberen Teil des Hochofens niedriger sind
6. Kohlenstoff in Form von Staub legiert das Eisen, der Schmelzpunkt von  $1536\text{ }^\circ\text{C}$  für reines Eisen sinkt auf ca.  $1150 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$  (je nach C-Anteil)



### VERKOKUNG Steinkohle wird zu Koks

#### Rohe Steinkohle

Kohlenstoffanteil  
ca. 75 bis 88%



$> 100\text{ }^\circ\text{C}$

- Wasser verdunstet  
- Abwärtelnde Gase verschwinden

$> 250\text{ }^\circ\text{C}$

- Einige Kohlenwasserstoffverbindungen destillieren

$> 450\text{ }^\circ\text{C}$

- Kohle wird weich und wieder hart  
- Entstehung von Halbkoke

$> 1.400\text{ }^\circ\text{C}$

- Ausgasen

Kohlenstoffanteil  
ca. 92 bis 93%



#### Fertiger Koks



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Gewinnung von Roheisen

### Roheisen Fe (mit > 4% C)

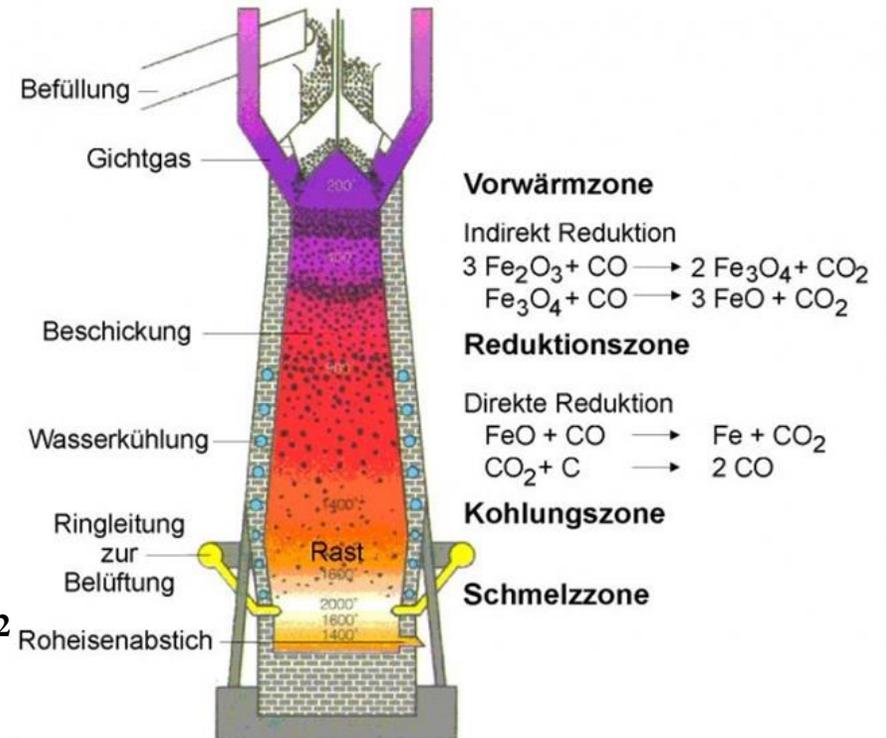
- Kohlenstoff C 4,0-4,8%
- Silicium Si 0,3-0,5%
- Mangan Mn 0,3-0,5%
- Phosphor P 0,0-0,1%
- Schwefel S 0,0-0,05%

### Schlacke

- Gemisch von Aluminosilikaten  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- nimmt erdige Beimengungen auf
- stückige Form oder granuliert zu Hüttensand
- Verwendung: Zement, Straßenbau, Glasindustrie

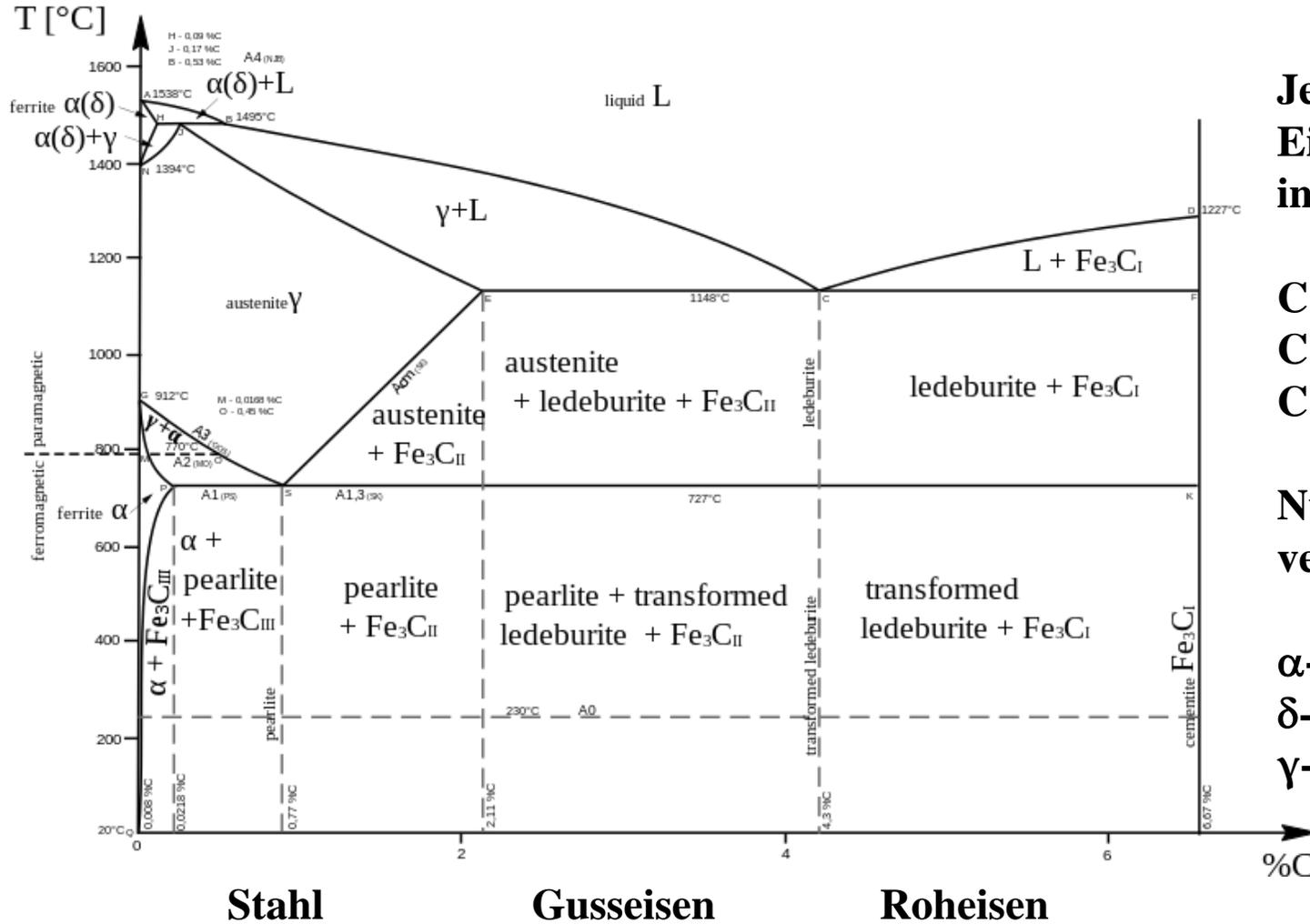
### Gichtgas

- 55%  $\text{N}_2$
- 30%  $\text{CO}$
- 15%  $\text{CO}_2$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Gewinnung von Roheisen



Je mehr Kohlenstoff im Eisen enthalten ist, desto instabiler wird dieser

$C < 2\% = \text{Stahl}$

$C > 2\% = \text{Gusseisen}$

$C > 4\% = \text{Roheisen}$

Nur Stahl ist plastisch verformbar

$\alpha$ -Ferrit	kfz
$\delta$ -Ferrit	krz
$\gamma$ -Austenit	kfz

## 2. Aufbau von Festkörpern

**Eisen: Gusseisen = Eisen-Kohlenstofflegierung mit einem Kohlenstoffgehalt  $> 2\%$**



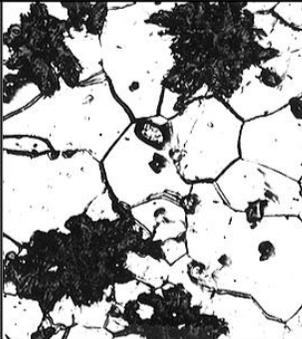
### Einteilung Gusseisen

- Gusseisen mit Lamellengrafit
- Gusseisen mit Kugelgrafit
- Weißer Temperguss
- Schwarzer Temperguss



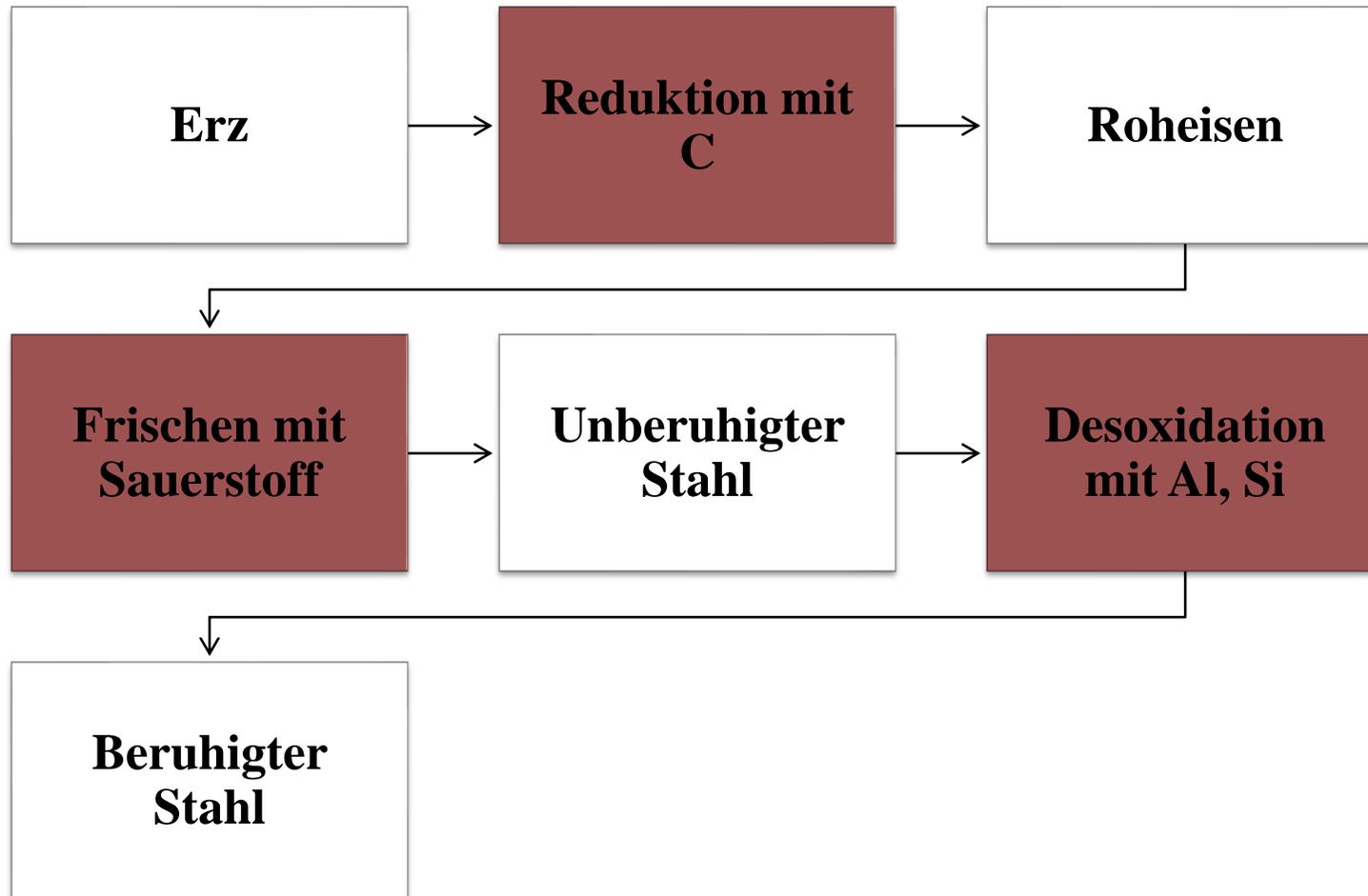
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Übersicht der Gusseisentypen

Merkmale	Gusseisen		Schwarzer Temperguss	Unlegierter Stahlguss
	mit Lamellengrafit	mit Kugelgrafit		
Gefügebilder M 100 : 1				
Art des Kohlenstoffs	grobblättrig...feinblättrig		flockig	Streifen- zementit
Grundgefüge	Ferrit...Perlit		Ferrit	
Zugfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	100...350	400...900	300...800	380...600

## 2. Aufbau von Festkörpern

### Eisen: Vom Erz zum Stahl

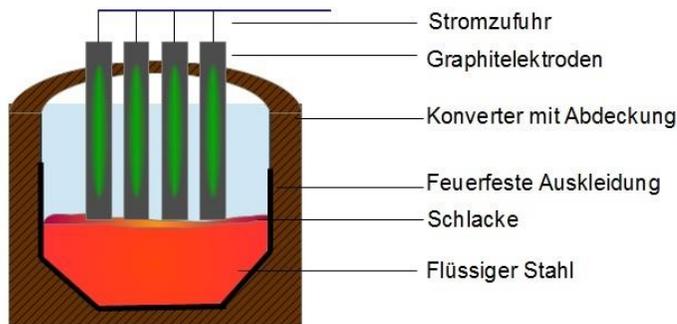


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Verfahren zum Frischen mit Sauerstoff

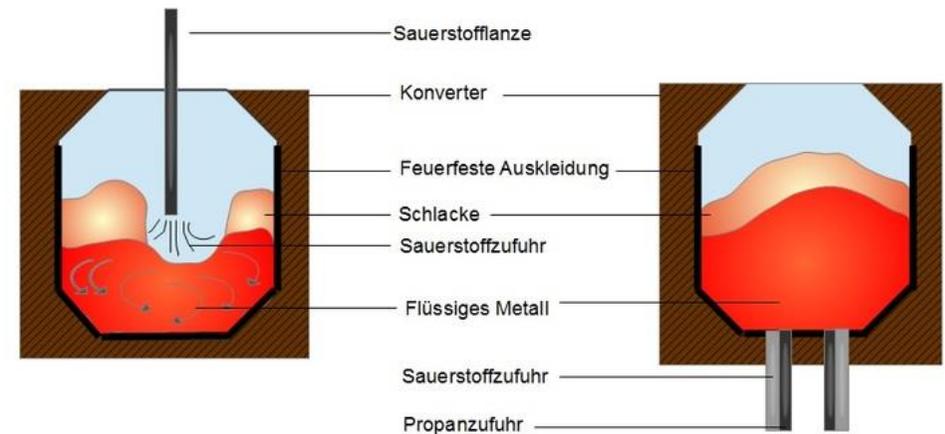
### Elektrolichtbogen

- Elektrisch auf bis zu 3600 °C
  - Weitgehend freie Wahl der Eingangsstoffe
  - Graphit Elektrode
  - Zusätzliches Einblasen von Brennstoffgemischen möglich
- Beschleunigung



### Sauerstoffblasverfahren (Linz-Donawitz-Verf.)

- Erhitzung auf bis zu 3000 °C
- 20-30% Stahlschrott + Roheisen
- Benötigt Schlacke-Bildner (Kalk  $\text{CaCO}_3$ )
- oxidierte Verunreinigungen → Schlacke

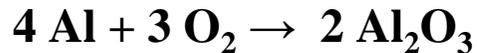
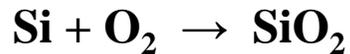


Spezifische elektrische Leistung von 0,5-1,4 MW/t

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Eisen: Desoxidation mit Silicium oder Aluminium

Im unberuhigten Stahl befindlicher Sauerstoff macht den gefrischten Stahl spröde, daher muss dieser durch Zugabe von Si oder Al gebunden werden



Der erhaltene beruhigte Stahl kann nun als sogenannter endlos Strang gegossen und weiter verarbeitet werden



Bezeichnung	Maximaler C-Gehalt		Metallografische Bezeichnung
Eisen flüssig	4,3%	bei 1536 °C	Schmelze
δ-Mischkristall	0,10%	bei 1493 °C	δ-Ferrit
γ-Mischkristall	2,06%	bei 1147 °C	γ-Austenit
α-Mischkristall	0,02%	bei 723 °C	α-Ferrit
Fe <sub>3</sub> C Eisencarbid	6,7%	bei 723 °C	Zementit



# 2. Aufbau von Festkörpern

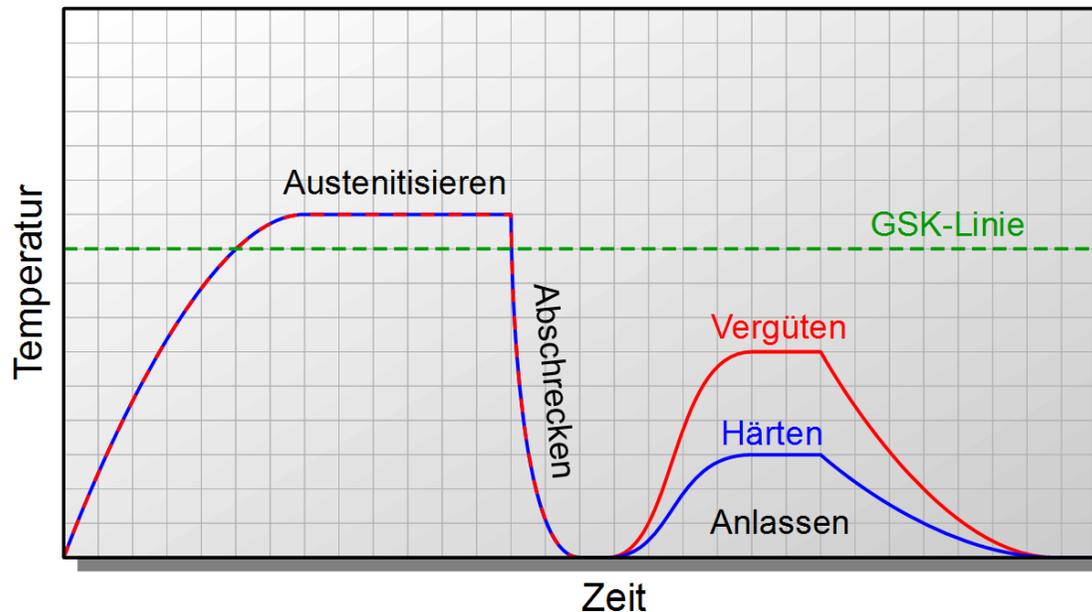
## Stahl: Veränderung der Eigenschaften

- **Kaltumformen** → **Anstieg der Festigkeit**
  - **Schmieden**
  - **Walzen**
  - **Ziehen**
  - **und ähnliche Verfahren**
- **Wärmebehandlung** → **Änderung der Härte und Festigkeit**
  - **Weichglühen: Härtung**
  - **Wärmebehandlungsverfahren werden in mehrere Gruppen eingeteilt**
    - **thermische Verfahren**
    - **thermochemische Verfahren**
    - **thermomechanische Verfahren**

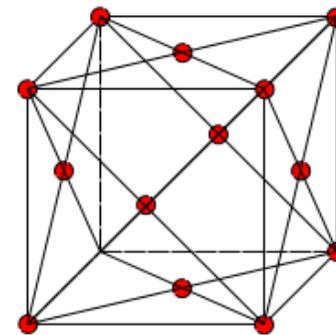
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Stahl: Veränderung der Eigenschaften

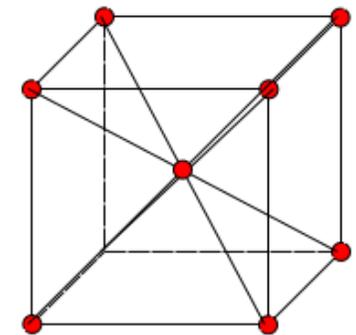
Stahl kann austenitisiert werden, hierdurch wandelt sich die kubisch-raumzentrierte Ferritstruktur vollständig in das kubisch-flächenzentrierte  $\gamma$ -Austenitstruktur um



Elementarzelle des Eisens



kubisch-flächenzentriert



kubisch-raumzentriert

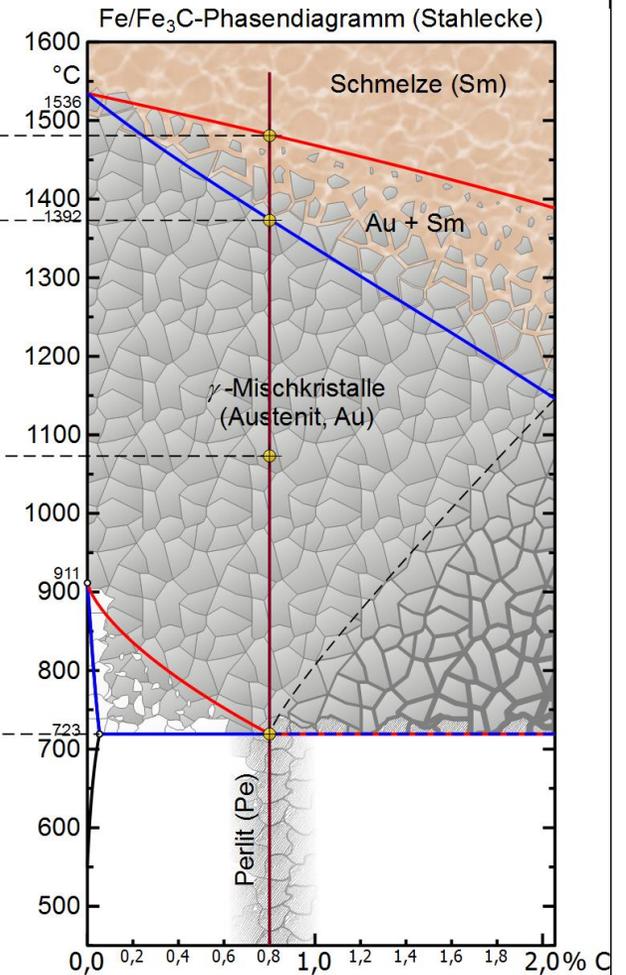
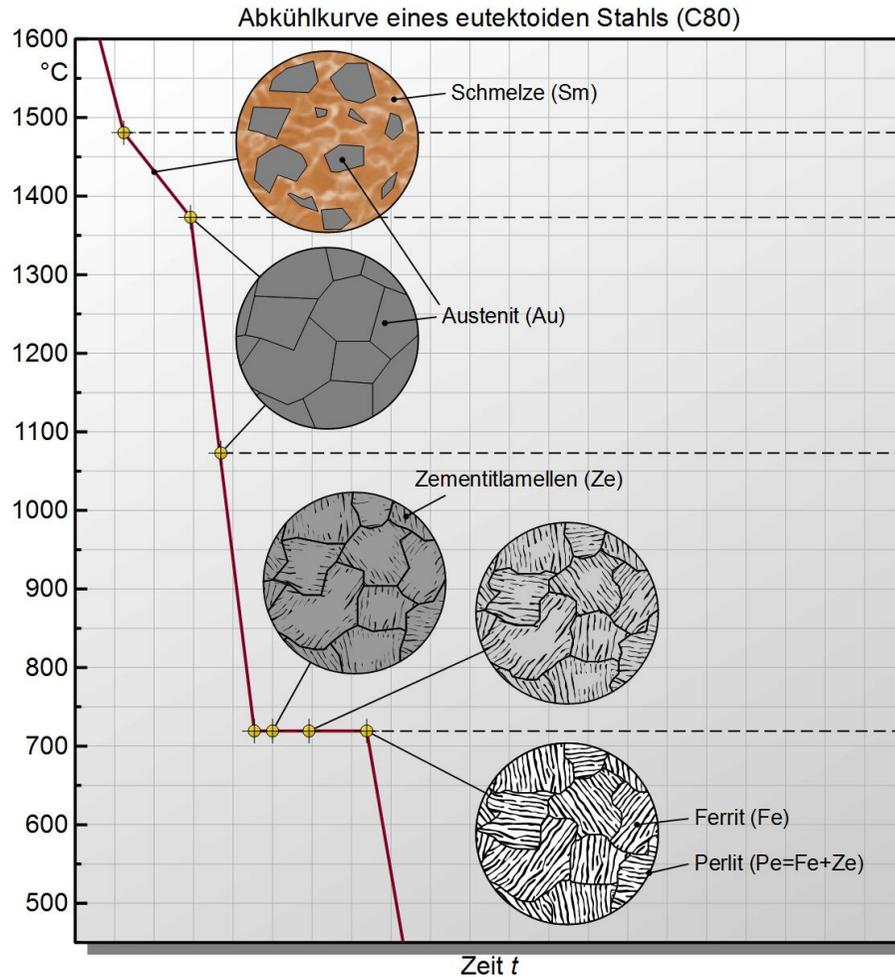
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Stahl: Veränderung der Eigenschaften

**Bildung von Perlit**  
(0,02 – 6,67% C)

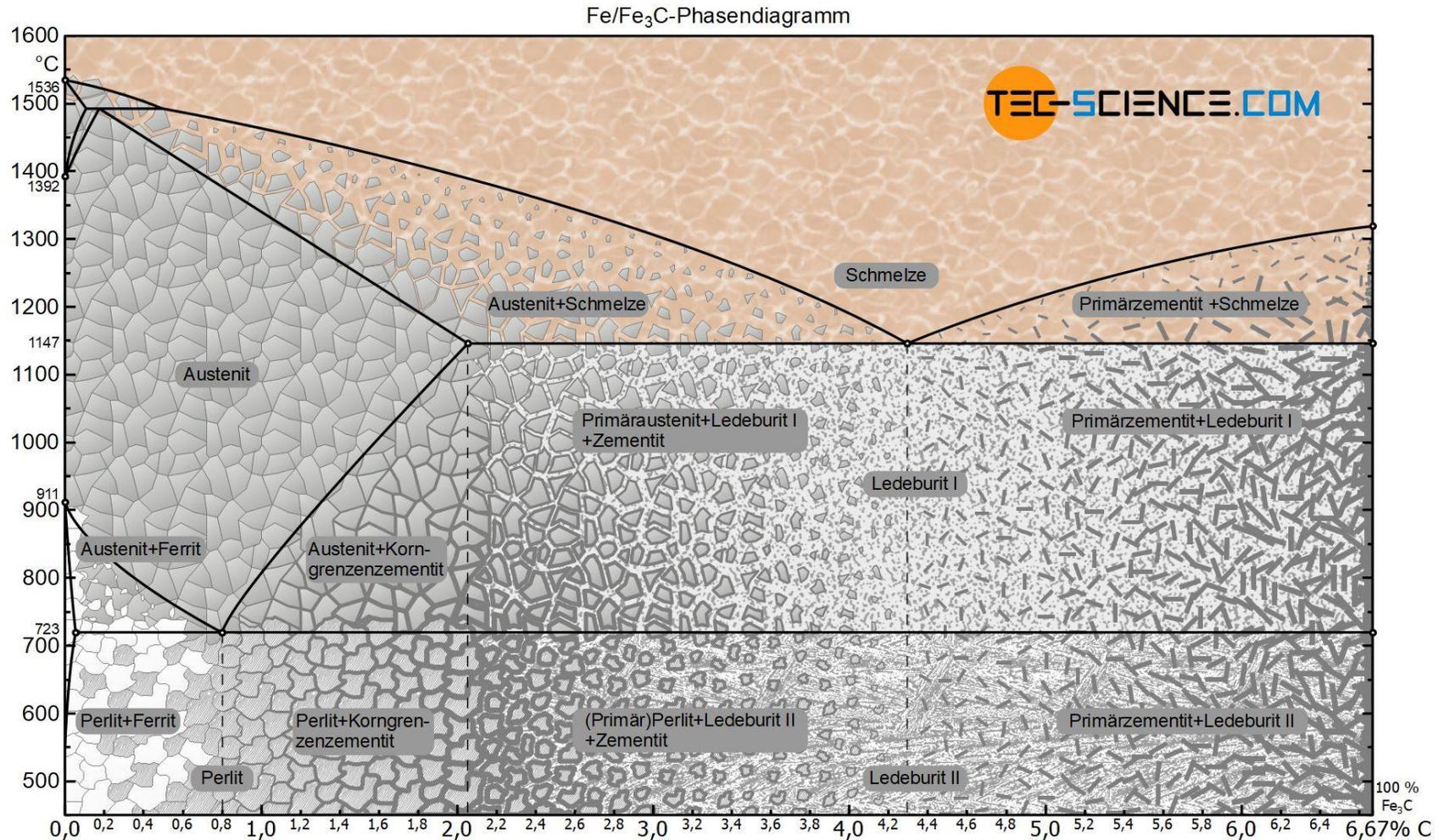
Bei 0,8% C (C80)

Perlit =  
 $\gamma$ -MK (Ferrit) +  
 $\text{Fe}_3\text{C}$  (Zementit)



# 2. Aufbau von Festkörpern

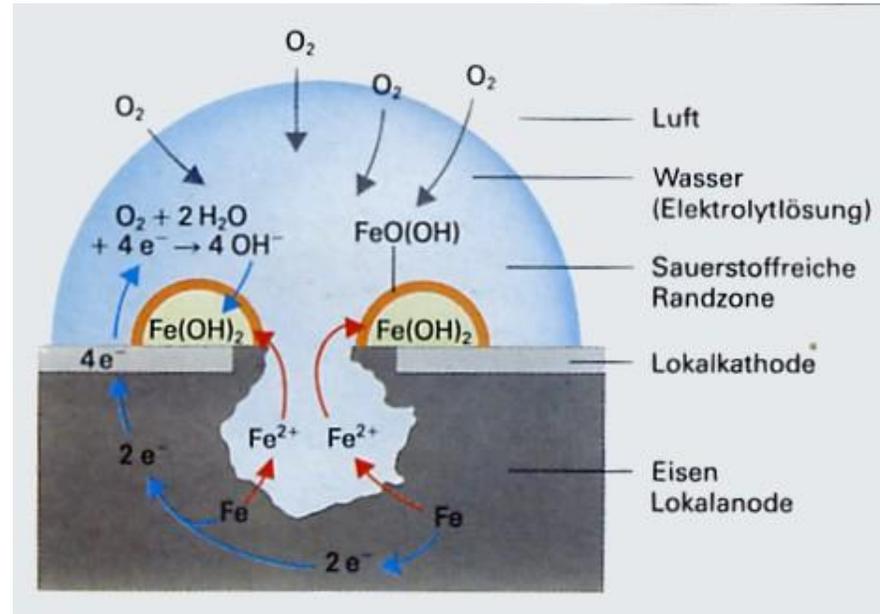
## Stahl: Veränderung der Eigenschaften – Binäres System Fe-Fe<sub>3</sub>C



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Stahl: Korrosion (Rosten)

- **Elektronen des Fe reduzieren in Wasser gelösten Sauerstoff:**
  - $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$
- **Fe<sup>2+</sup>-Ionen reagieren mit OH<sup>-</sup> Ionen zu Eisen(II)-hydroxid**
  - $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
- **Weitere Reaktion mit O<sub>2</sub> führt zur Rostbildung (Fe<sup>3+</sup>)**
  - $4 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FeO}(\text{OH}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

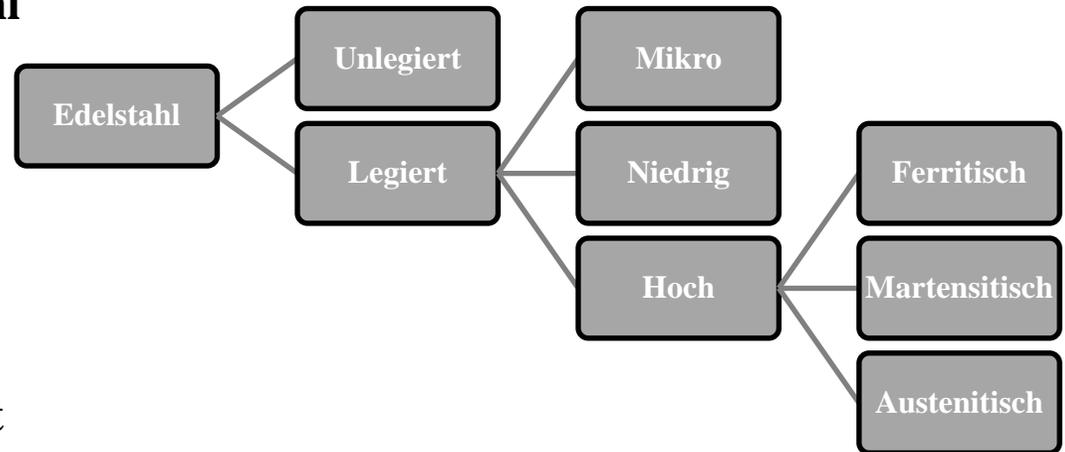


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Abgrenzung und Unterteilung

### Abgrenzung Edelstahl von Qualitätsstahl

- Sorgfältigere Herstellung
- Höherer Reinheitsgrad
- Verbesserte Desoxidation
- Genauere Zusammensetzung
- Verbesserte Härbarkeit
- Verbesserte Korrosionsfestigkeit
- Geringerer Verschleiß
- Höhere Temperaturfestigkeit



- **Werkstoffnummern für Edelstähle nach DIN EN 10027-2**
  - 10 – 19 für unlegierte Edelstähle
  - 20 – 89 für legierte Edelstähle

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Geschichte

- **Der schwedische Bergrat „Axel Frederic von Cronstedt“ benannte 1754 ein von ihm entdecktes Metall als Nickel**
- **1798 fanden „L.N. Vauquelin“ und „M.H. Klaproth“ ein neues Metall im Rotbleierz, das wegen seiner Vielfarbigkeit „Chrom“ genannt wurde**
- **1820 experimentierte M. Faraday mit Chrom-Stahl und Nickel-Stahl-Verbindungen**
- **In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts begann man Stahl industriell mit diesen Metallen zu legieren**
- **In der 1909 neu eröffneten Forschungsanstalt des Hauses Krupp wurde unter der Leitung von „Benno Strauss“ ein Weg gefunden, die Eigenschaften von Chrom und Nickel optimal zu kombinieren**
- **Am 18. Oktober 1912 erteilte dann das Kaiserliche Patentamt das Patent für rostfreien Edelstahl**
- **1919 Patent zum Einsatz in der Medizin**
- **1920 war der erste nennenswerte Einsatz von Edelstahl. Walter Chrysler krönte das Chrysler Building mit Edelstahlplatten**
- **„Edelstahl Rostfrei“ ist ein seit 1966 eingetragenes Warenzeichen**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Arten

- **Unlegierte Edelstähle (> 98% Fe, d.h. max. 2% C) sowie**

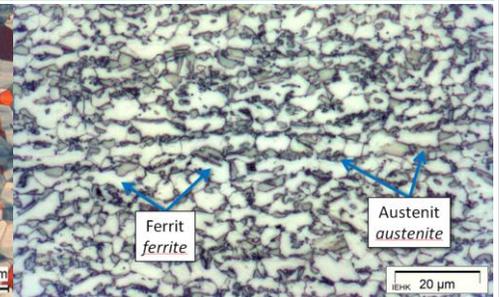
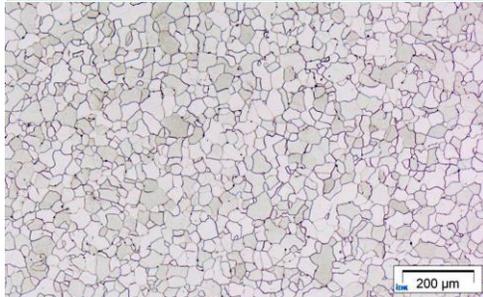
Element	Maximaler Anteil im Stahl [%]
Aluminium (Al)	0,1
Kobalt (Co)	0,1
Chrom (Cr)	0,3
Nickel (Ni)	0,3
Kupfer (Cu)	0,4
Silizium (Si)	0,5

- **Legierte Edelstähle (0,3% - 10,5% Cr)**
- **Nichtrostende Edelstähle (>10,5% Cr)**
  - **Ferritischer Edelstahl**
  - **Martensitischer Edelstahl**
  - **Austenitischer Edelstahl**
  - **Duplex-Stahl (Austenitischer und ferritischer Edelstahl)**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Arten

Ferritischer Edelstahl	Martensitischer Edelstahl	Austenitischer Edelstahl	Austenitischer und ferritischer Edelstahl (Duplex-Stahl)
12% - 18% Cr	12% - 18% Cr mit C	6% - 26% Cr, Ni (insgesamt mind. 25%)	22% Cr, 5% Ni, 3% Mo
leicht magnetisch, nicht härtbar	magnetisch, gehärtet, weniger korrosionsbeständig	korrosionsbeständig	sehr korrosionsbeständig, gut schweißbar



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Weitere Legierungselemente

Übersicht: B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Se, Zr, Te, La, Ta, W, Pb, Bi

### Wirkung einiger Legierungselemente

- **Mo:** Erhöht die Festigkeit; günstige Wirkung auf das Schweißverhalten; Carbiddbildner; Mo ist in Stahlmarken verschiedener Anwendung enthalten.
- **Mn:** Verbessert Schmied- und Schweißbarkeit & erhöht die Festigkeit und den Verschleißwiderstand
- **Si:** erhöht Zugfestigkeit und Streckgrenze
- **Al:** wird genutzt zur Desoxidation und Herstellung von Nitrierstählen, denn Al bildet mit Stickstoff Nitride (u.a. AlN) hoher Härte
- **Cu:** erhöht Festigkeit und etwas die chemische Beständigkeit; setzt deutlich die Bruchdehnung herab
- **Pb:** Fe und Pb im flüssigen und festen Zustand unlöslich; feinverteilte, heterogen eingelagerte Pb-Kristalle verbessern die Spanbarkeit
- **Ni:** wirkt festigkeitssteigernd, erhöht Einhärtetiefe beträchtlich
- **Ti, Ta, Nb, V, W:** Härtung von Stählen für Werkzeuge

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Nitrierstähle

Ein wichtiges Verfahren zur Oberflächenbehandlung ist das Nitridieren. Hierbei diffundiert Stickstoff (aus  $\text{NH}_3$ ) in die Metalloberfläche und bildet mit den stickstoffaffinen Elementen Al, Cr, Mo, V usw. feinverteilte extrem harte Nitride, z.B.  $\text{AlN}$

Typische Anwendungsbeispiele

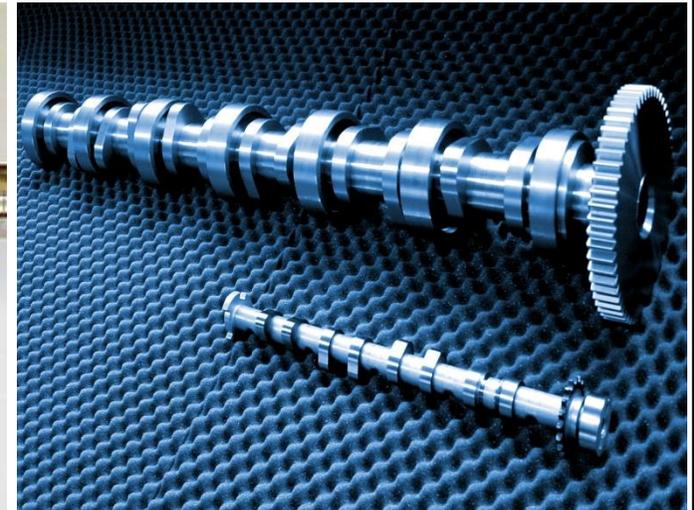
Zahnräder



Kurbelwellen



Nockenwellen



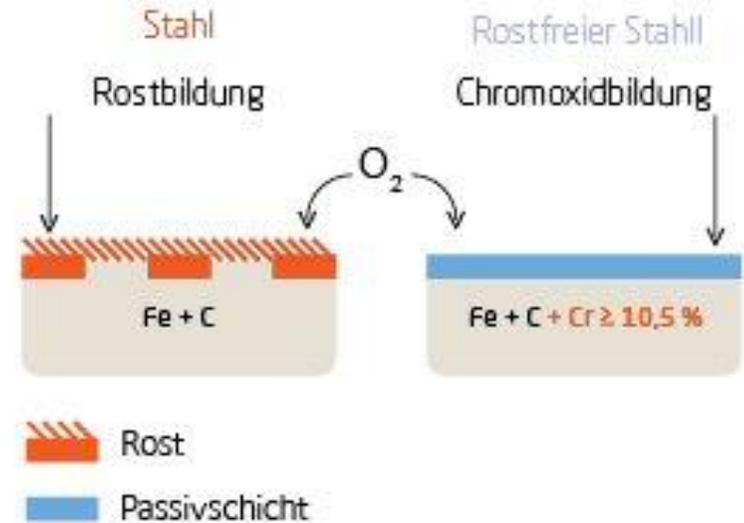
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Edelstähle: Korrosion

Cr reduziert Stahlkorrosion durch Bildung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Passivschicht

### Mechanismen der Edelstahlkorrosion

- **Lochfraß-Korrosion**
  - Passivschicht wird punktuell von Ionen, insbesondere  $\text{Cl}^-$  durchbrochen, tritt verstärkt in Wasser auf
- **Interkristalline Korrosion**
  - Chromcarbide werden an Korngrenzen ausgeschieden, Chromverarmung
- **Kontaktkorrosion**
  - Kontakt mit edlerem Metall in Anwesenheit eines Elektrolyten, galvanisches Element
- **Spaltkorrosion**
  - Passivschicht wird durch aggressives Medium zerstört, in Abwesenheit von Sauerstoff (z.B. an Dichtungen)

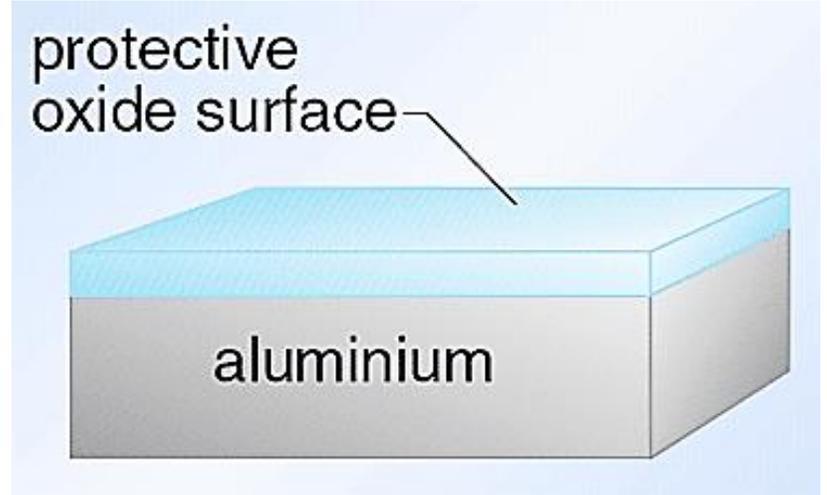


# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

### Anwendungsformen

- Reinaluminium „Barren“
- Legierungen
  - Al-Mg
  - Al-Si
  - Al-Mn
  - Al-Fe
  - Al-Fe-Si „Alu-Folie“
  - Al-Cu Automobile
  - Al-Zn Flugzeuge
  - Al-Ni
- Verbindungen
  - Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$
  - Nitride  $\text{AlN}$
  - Carbide  $\text{Al}_4\text{C}_3$



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

„Geschmiedete“ Legierungen gemäß internationalem Klassifizierungssystem:

- **1XXX**      Al > 99% Reinheit
- **2XXX**      Al - Cu Legierungen
- **3XXX**      Al - Mn Legierungen
- **4XXX**      Al - Si Legierungen
- **5XXX**      Al - Mg Legierungen
- **6XXX**      Al - Mg - Si Legierungen
- **7XXX**      Al - Zn - Mg Legierungen
- **8XXX**      Andere Legierungen, z.B. Al - Li



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

**1XXX** Al > 99% Reinheit

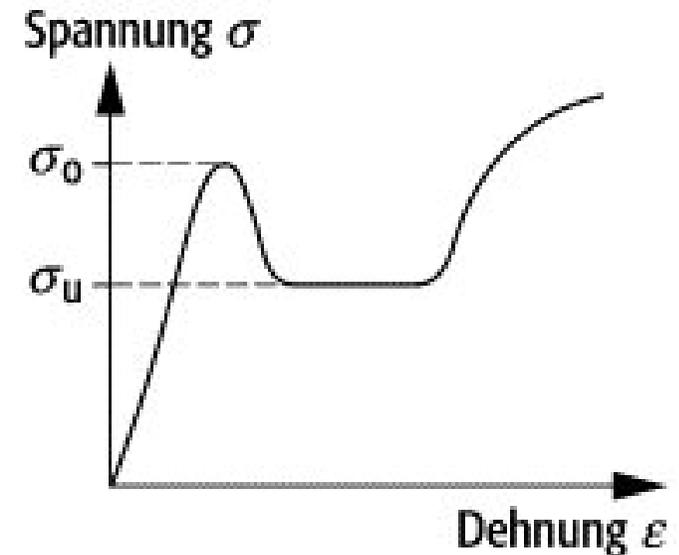
### Eigenschaften

- Moderate Zugfestigkeit (90 MPa)
- Fließspannung bzw. Streckgrenze ( $\sigma_u = 7$ ,  $\sigma_o = 11$  MPa)



### Anwendungen

- Elektrische Leiter und Kühlkörper
- Chemische Prozesse
- Töpfe, Pfannen etc.
- Folien
- Dekorative Oberflächen
- Festkörper-Kondensatoren (Panasonic)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

### 2XXX Al - Cu Legierungen

#### Eigenschaften

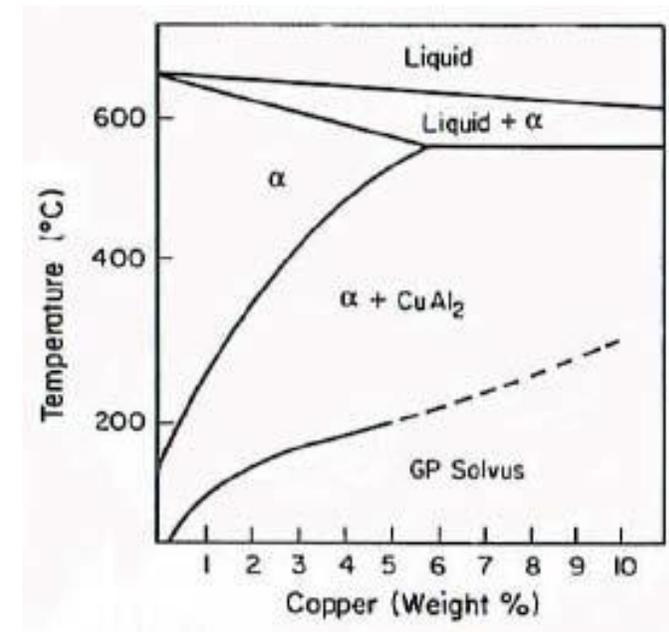
- Hohe Zugfestigkeit (2119: 505 MPa)
- Hohe Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen
- Hohe Festigkeit bei niedrigen Temperaturen
- Gute Bearbeitbarkeit

#### Anwendungen

- Schweißdrähte
- Treibstofftanks
- Flugzeugrümpfe

#### Kriechfestigkeit:

Zeit- und temperaturabhängige viskoelastische oder plastische Verformung bei konst. Last



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

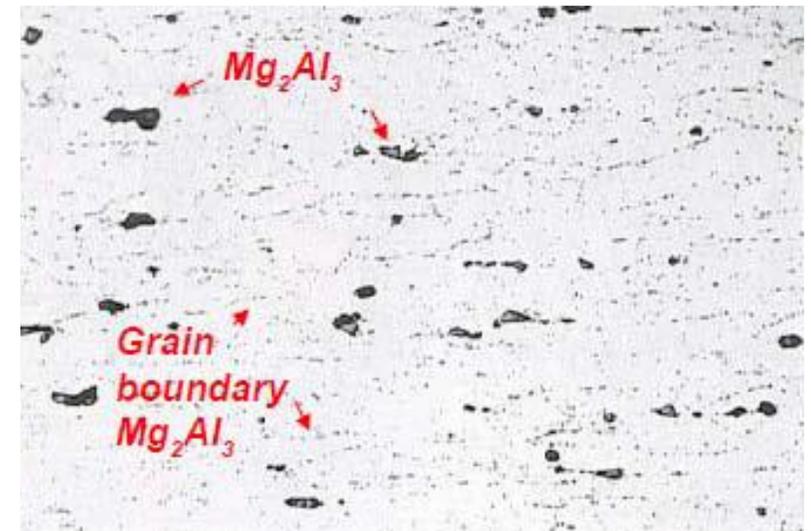
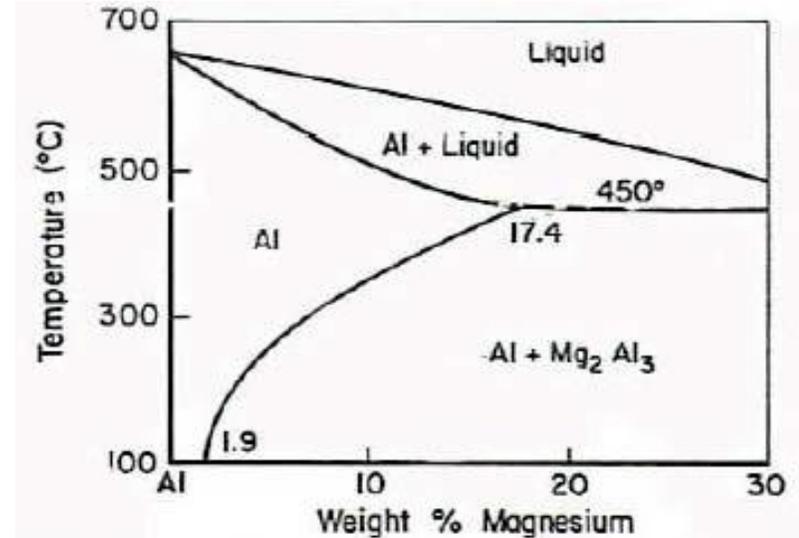
### 5XXX Al - Mg Legierungen

#### Eigenschaften

- Al-0,8Mg (5005), Zugfestigkeit  $\sigma = 125$  MPa
- Al-(4,7-5,5)Mg (5456), Zugfestigkeit  $\sigma = 310$  MPa
- Gute Kaltumformbarkeit
- Hohe Korrosionsfestigkeit
- Helle dekorative Oberflächen

#### Anwendungen

- Transportgefäße
- Druckkessel
- Tanks für Lebensmittel und Milch
- Architektur



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

### 6XXX Al - Mg - Si Legierungen

#### Eigenschaften

- Am meisten in Verwendung 6063 mit einer mittleren Zugfestigkeit  $\sigma = 245 \text{ MPa}$
- Erhöhte Festigkeit: 6013 (Al-Mg-Si-Cu), Zugfestigkeit  $\sigma = 415 \text{ MPa}$

#### Anwendungen

- Satellitenschüsseln
- Wasserpipelines
- Triebwagen
- Architektur
- Karosserien



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium (Al) und Al-Legierungen

Guss-Legierungen gemäß internationalem Klassifizierungssystem:

- **1xx.x** Al > 99% Reinheit
- **2xx.x** Cu
- **3xx.x** Si mit Cu und/oder Mg
- **4xx.x** Si
- **5xx.x** Mg
- **7xx.x** Zn
- **8xx.x** Sn
- **9xx.x** andere Legierungen

Beispiele für Legierungen mit eigenen Handelsnamen

<b>Duralumin</b>	<b>0,2-1,0% Si</b>	<b>0,5-1,2% Mn</b>	<b>0,2-5% Mg</b>	<b>2,5-5,5% Cu</b>
<b>Hydronalium</b>	<b>0,2-1,0% Si</b>	<b>0,2-0,8% Mn</b>	<b>3-12% Mg</b>	
<b>Magnalium</b>			<b>5% Mg</b>	
<b>Silumin</b>	<b>bis zu 14% Si</b>			

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminiumerze und Mineralien

### Erze

<b>Bauxit</b>	<b>Gibbsit, Böhmit, Diaspor + Hämatit, Goethit</b>
<b>Kaolin</b>	<b><math>\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]</math> Weiße Tonerde</b>
<b>Nephelin</b>	<b><math>\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4</math></b>

### Mineralien

<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>Korund, Rubin, Saphir</b>
<b><math>\text{Al}(\text{OH})_3</math></b>	<b>Gibbsit oder Hydrargillit</b>
<b><math>\text{AlO}(\text{OH})</math></b>	<b>Diaspor, Böhmit</b>
<b><math>\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]</math></b>	<b>Kaolinit (Ton)</b>
<b><math>\text{FeAl}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Hercynit</b>
<b><math>\text{MgAl}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Spinell</b>
<b><math>\text{MnAl}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Galaxit</b>
<b><math>\text{Na}_3[\text{AlF}_6]</math></b>	<b>Kryolith</b>
<b><math>\text{ZnAl}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Gahnit</b>



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium: Chemische Eigenschaften

- **Oxidation:**  $4 \text{ Al(Pulver)} + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{s}): \Delta H^\circ_{\text{R}} = -3352 \text{ kJ/mol}$   
 $\Rightarrow$  Blitzlichtlampen für die Fotografie
- **Mit verd. Säuren:**  $2 \text{ Al(s)} + 6 \text{ H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O(l)}$
- **Mit oxid. Säuren:** Passivierung durch Oberflächenoxidation
- **In alkal. Lösungen:**  $2 \text{ Al(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) + 6 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 [\text{Al(OH)}_4]^-(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$
- **In verd. wässrigen Lösungen liegt  $\text{Al}^{3+}$  als Hexaaquaaluminium vor, das sauer reagiert:**  
 $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons [\text{Al(OH)(H}_2\text{O)}_5]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

- **Löslichkeit von  $\text{Al}^{3+}$ :**

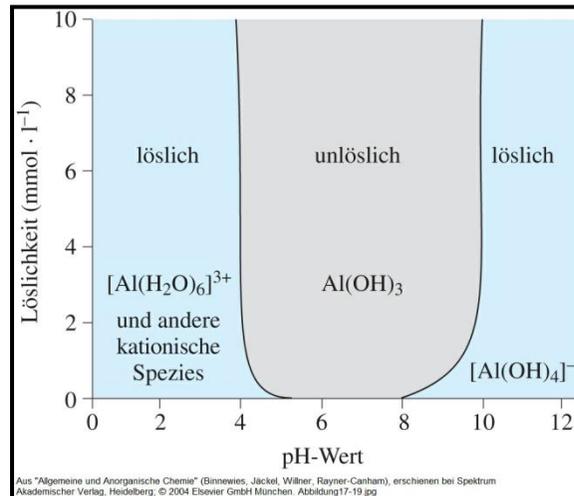
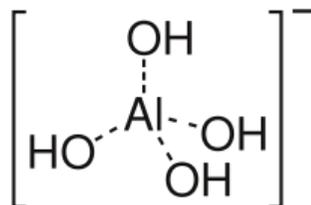
pH < 3



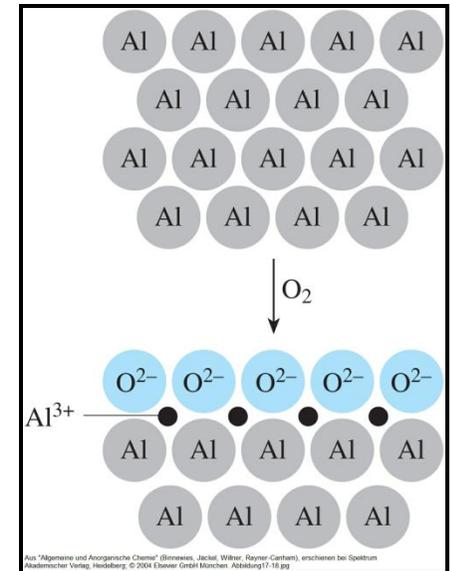
5 < pH < 9



pH > 9



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 17-19.jpg



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 17-19.jpg

## 2. Aufbau von Festkörpern

**Aluminium: Chemische Eigenschaften → Löslichkeit von  $\text{Al}^{3+}$  in Wasser bei 25 °C**

$\text{pH} > 9$   $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

$\text{pH} < 3$   $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$3 < \text{pH} < 5$

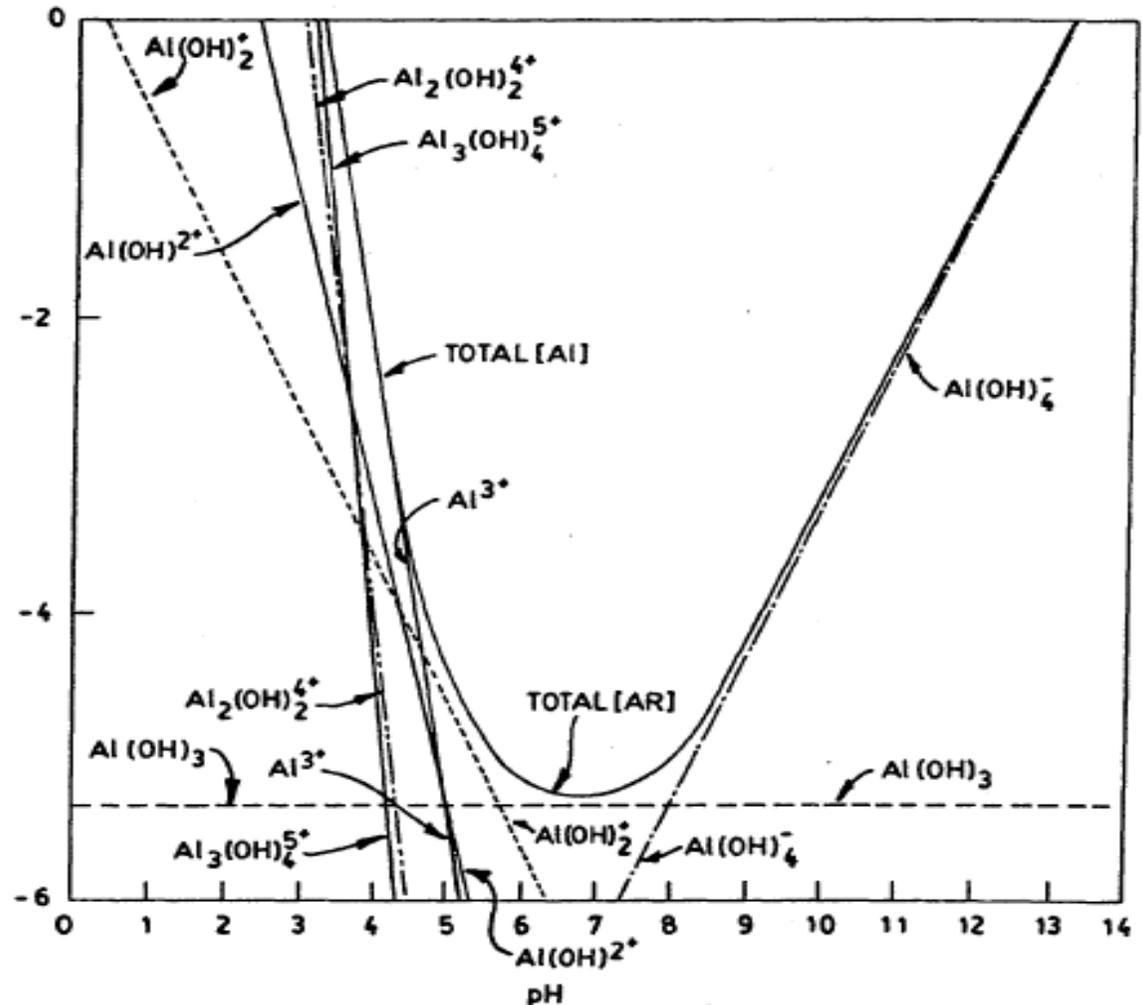
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \rightarrow$

$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} \rightarrow$

$[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+} \rightarrow$

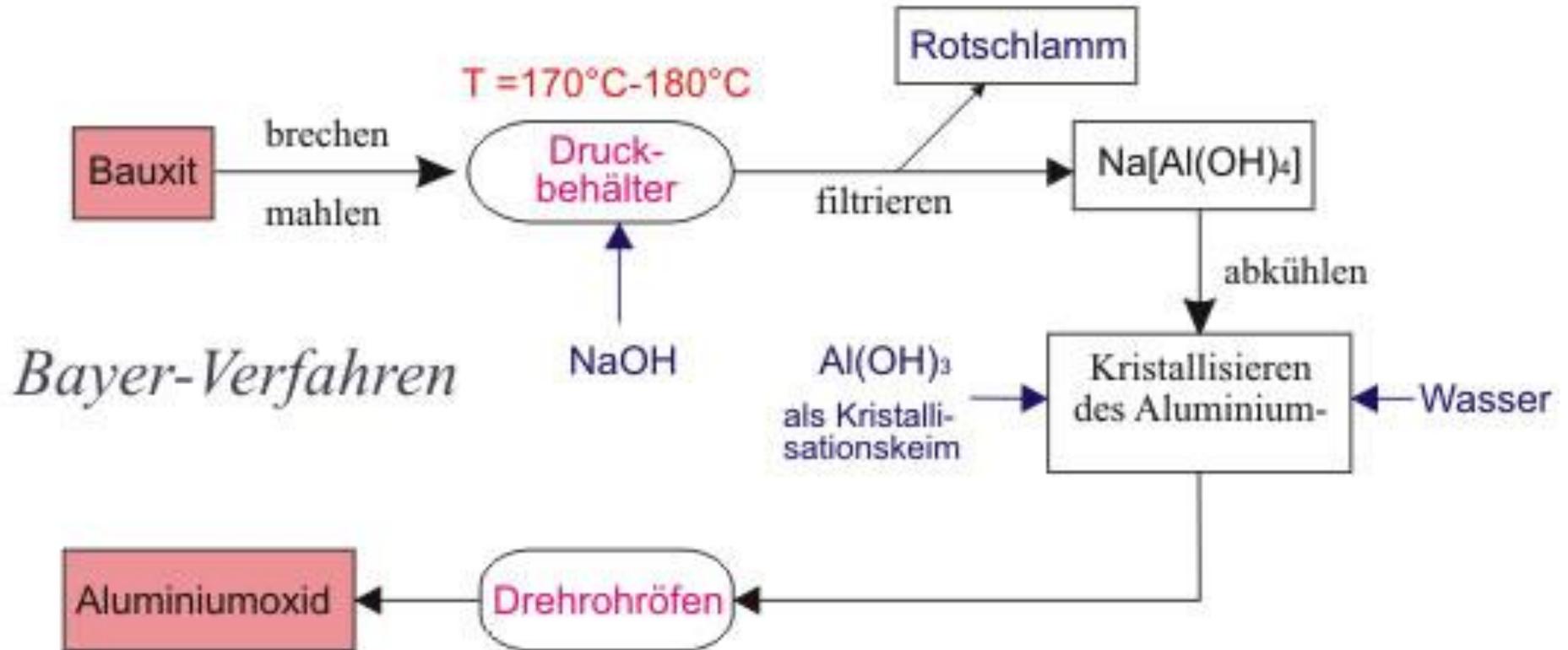
$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

⇒ Durch Kondensationsreaktionen  
entstehen polynukleare Al-Komplexe



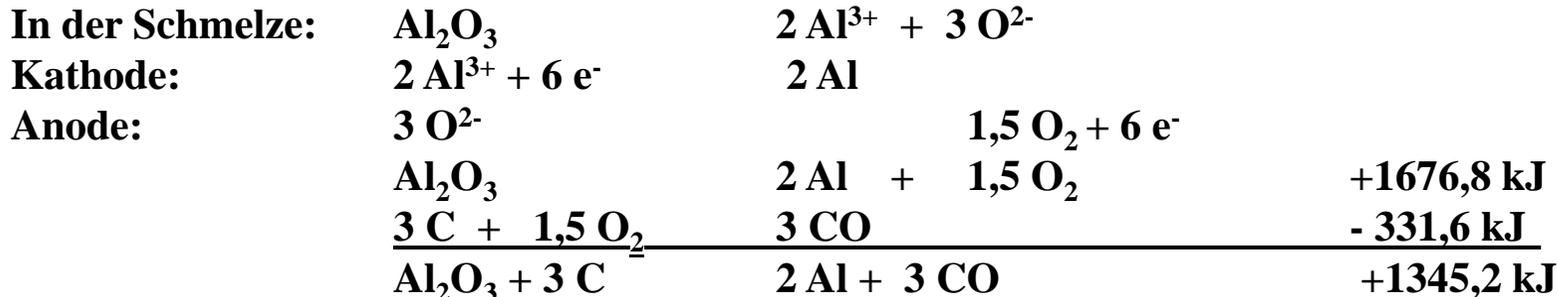
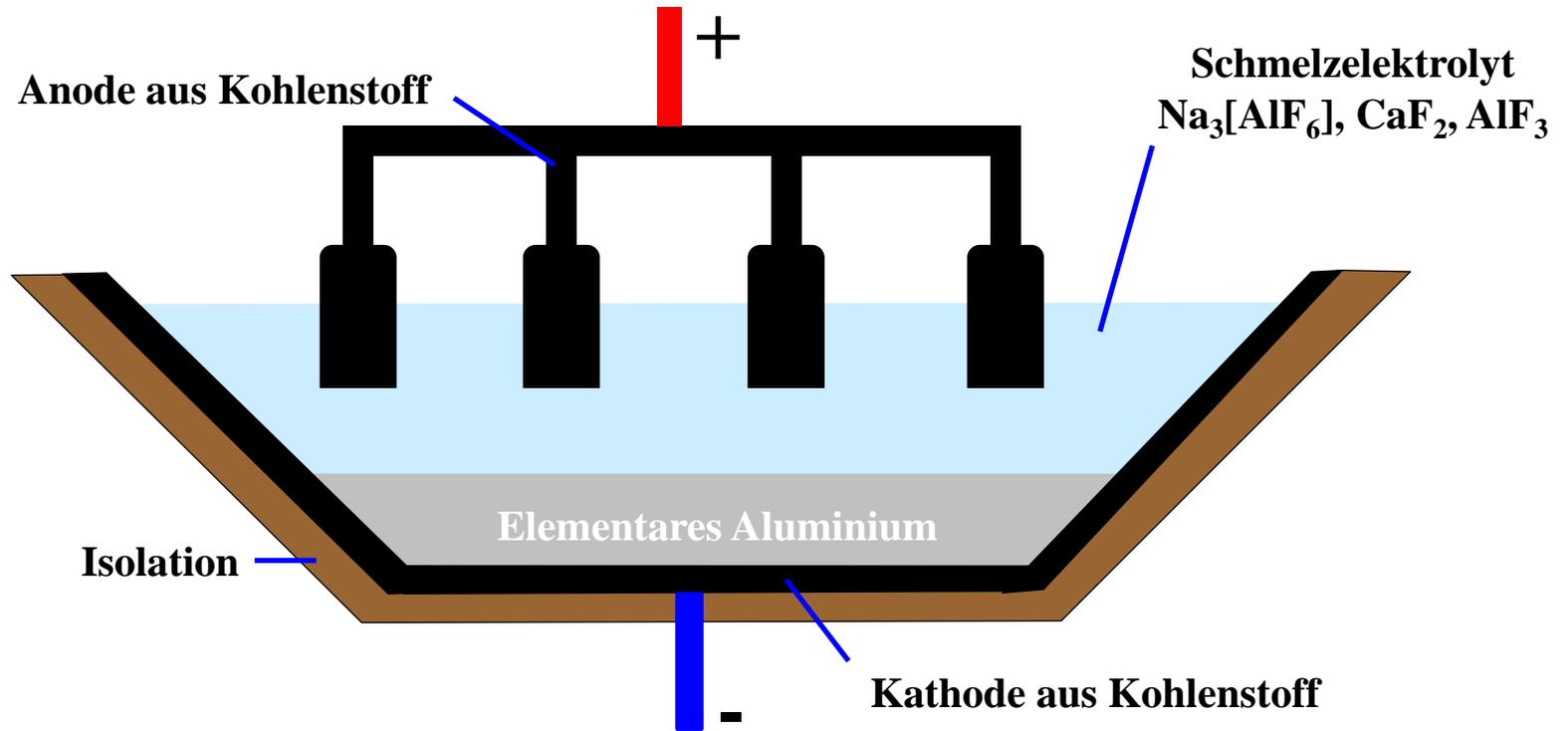
## 2. Aufbau von Festkörpern

### Aluminium-Herstellung: $\text{Al}_2\text{O}_3$ nach dem Bayer-Verfahren



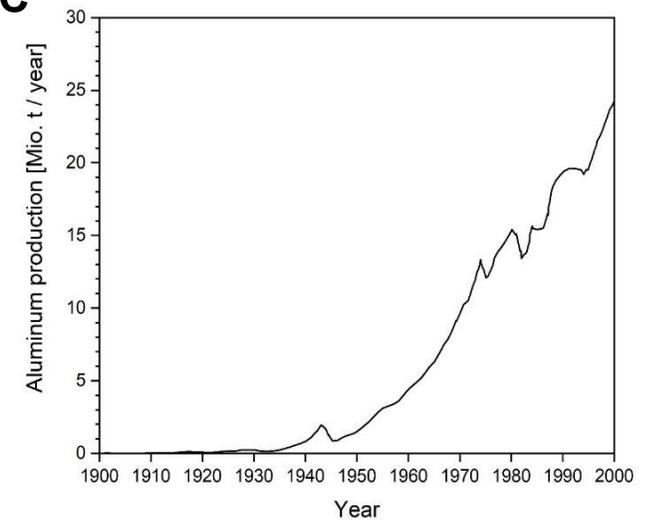
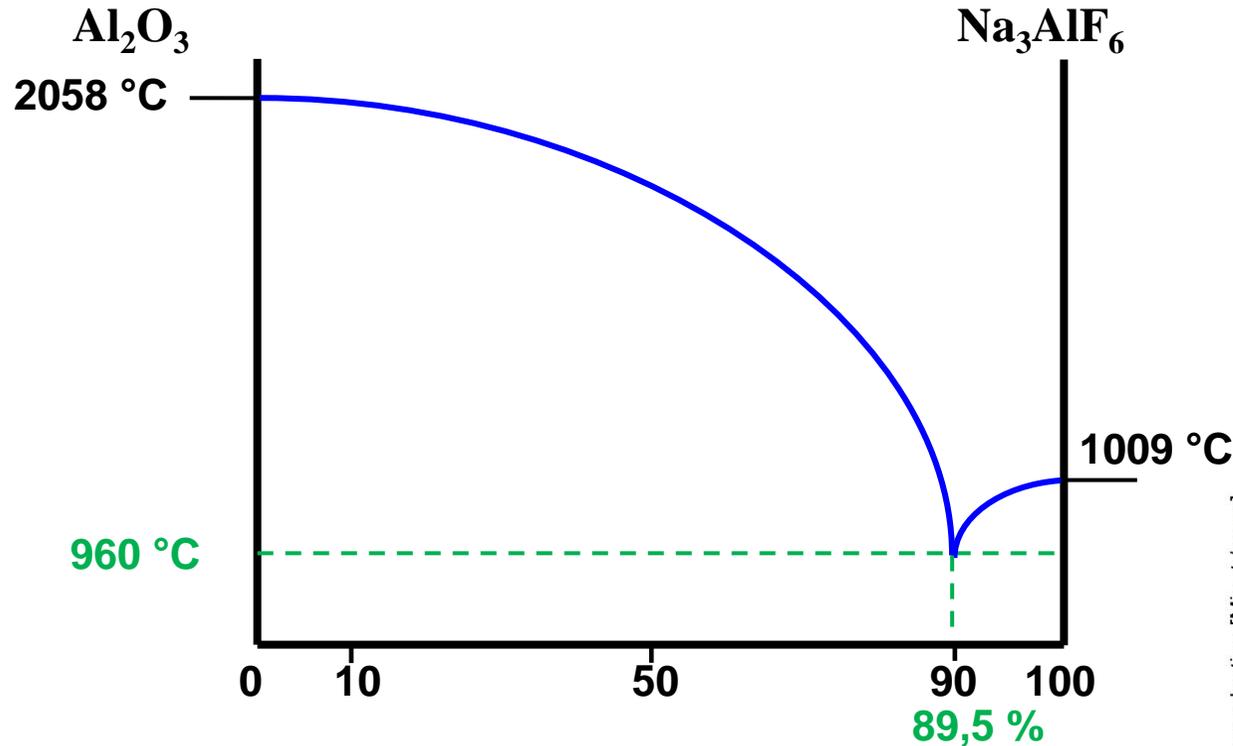
# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium-Herstellung: Al-Metall durch Schmelzflusselektrolyse



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium-Herstellung: Phasendiagramm $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (Kryolith)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminium

- **Reinisotop  $^{27}\text{Al}$ :** NMR-Spektroskopie mit  $I = 5/2$
- **Geringe Dichte  $2,68 \text{ g/cm}^3$ :** Flug-, Fahrzeug- und Maschinenbau, Container, Verpackungen
- **Hohe Wärmeleitfähigkeit:** Bratpfannen und Kochgeschirr, Kühlkörper
- **Gute elektrische Leitfähigkeit:** Hochspannungskabel
- **Schmelzpunkt  $933 \text{ }^\circ\text{C}$ :** Leicht zu schmelzen

## Aluminiumverbindungen

- **$\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$**  Reduktionsmittel
- **$\text{Al}_2\text{O}_3$**  Laborporz., Laserkristalle, Schleifmittel/-scheiben, Zündkerzen
- **$\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$**  Ionenleiter und Festelektrolyte
- **$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Nd}$ )
- **$\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ )
- **$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe ( $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ )
- **$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe, Szintillatoren und Laserkristalle
- **$\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe, Szintillatoren und Laserkristalle
- **$\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe ( $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce,Tb}$ )
- **$\text{BaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$**  Wirtsmaterial für Leuchtstoffe ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu,Mn}$ )



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxid

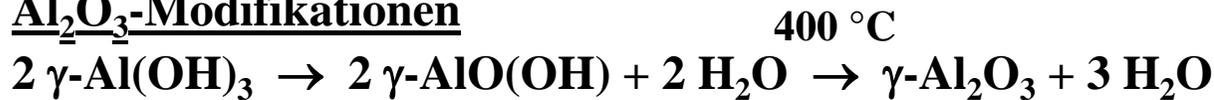
### Al(OH)<sub>3</sub>-Modifikationen



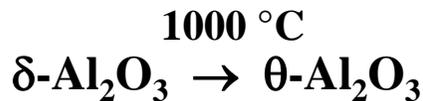
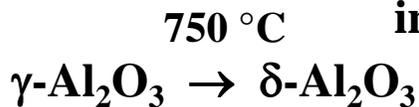
metastabil  $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -1277 \text{ kJ/mol}$

stabil  $\Delta H^\circ_{\text{R}} = -1282 \text{ kJ/mol}$

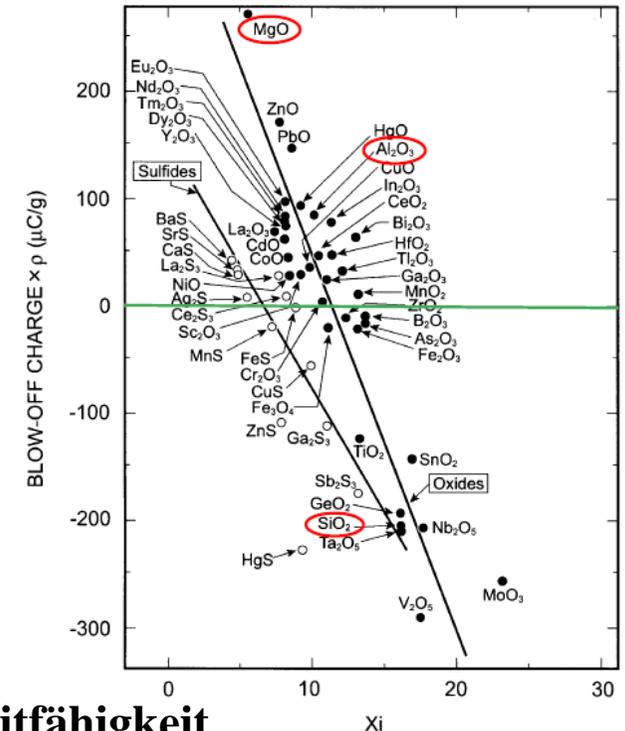
### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen



unlöslich in H<sub>2</sub>O, aber löslich  
in starken Säuren und Basen



**β-Alumina = NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub> Schichtstruktur mit guter Na<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit**



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Alaune und Aluminate

### Alaune

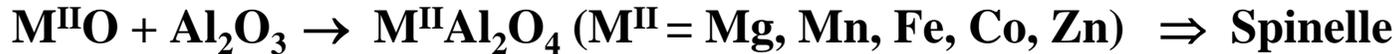


⇒ Rasierstein

### Aluminate



⇒ „β-Alumina“



⇒ Spinelle



⇒ Tridymite

⇒ Dotierung mit  $Ln^{n+}$  ergibt „Afterglow“ Leuchtstoffe



⇒ Perowskite



⇒ Granate



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Erdalkalimetallaluminat

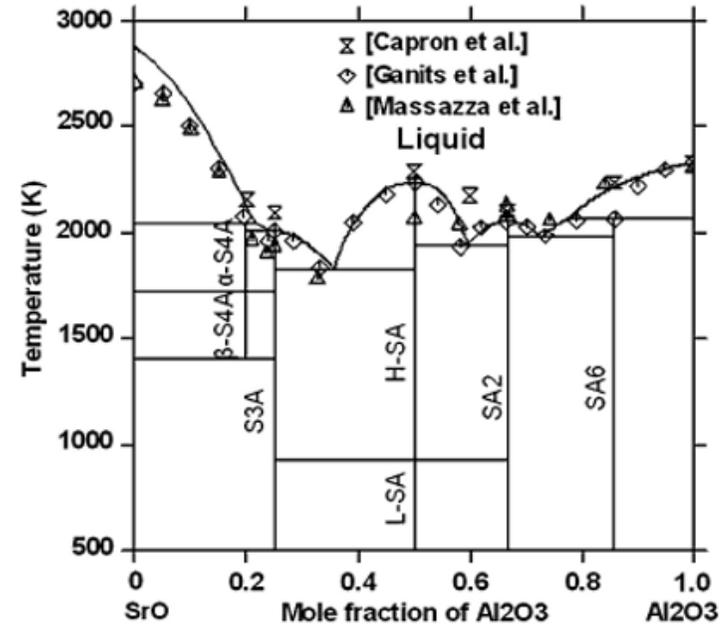
System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SrO

bedeutend für Leuchtstoffe & Nachleuchtpigmente

### Existierende Verbindungen

$\text{Al}_2\text{O}_3$		hexagonal
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	(SA6)	hexagonal
$\text{SrAl}_4\text{O}_7$	(SA2)	monoklin
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	(S4A7)	orthorhombisch
$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	(SA)	monoklin
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	(S3A)	kubisch
$\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	(S4A)	tetragonal
SrO		kubisch

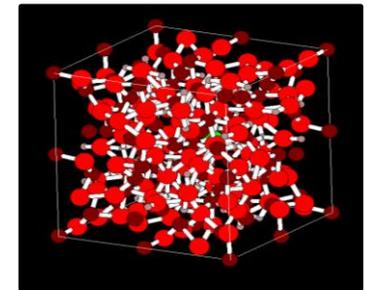
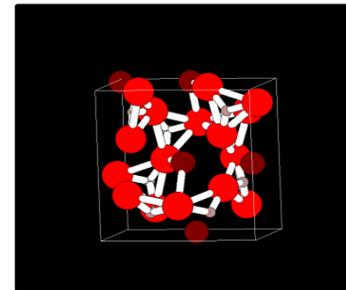
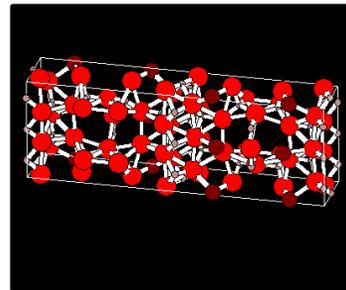
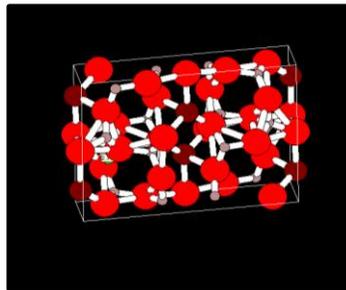
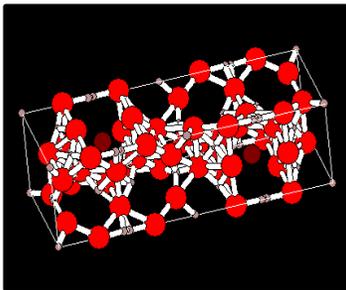
Alkalität ↓



Calculated phase diagram compared with experimental data (S = SrO, A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Xinyu Ye,

Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 28 No. 4, 2007, 362



# 2. Aufbau von Festkörpern

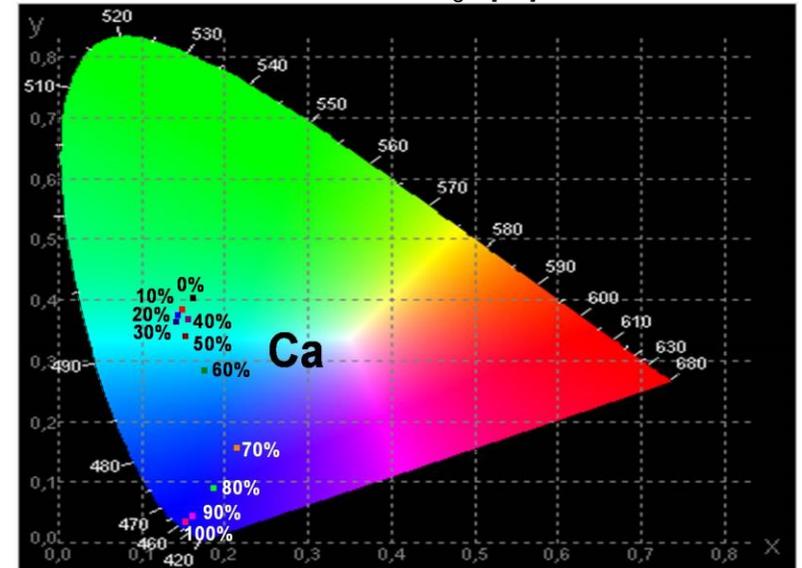
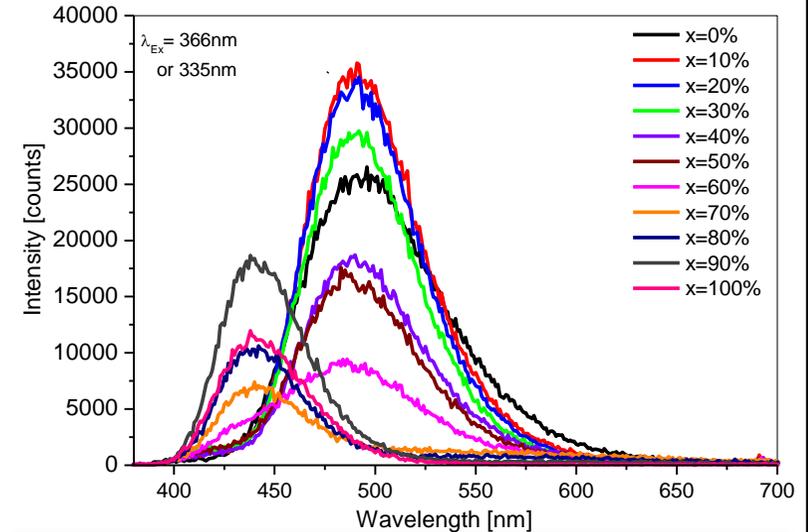
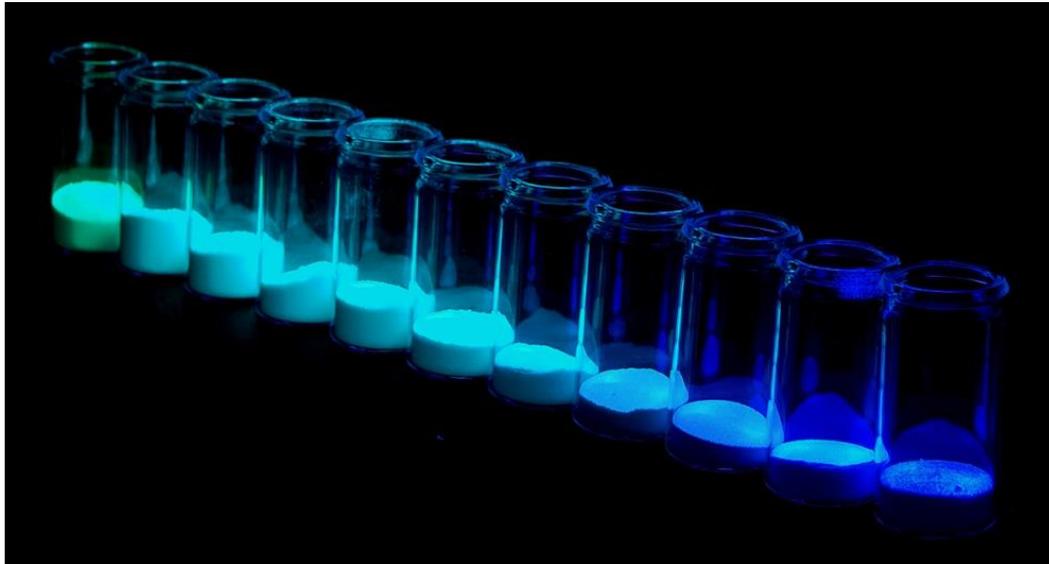
## Erdalkalimetallaluminate

System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

Emissionsspektren und  
CIE1931 x,y-Farbdiagramm  
von  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{2+}$

$\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$

$\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$





# 2. Aufbau von Festkörpern

## Seltenerdaluminate

System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

(bedeutend für Leuchtstoffe + Laserkristalle)

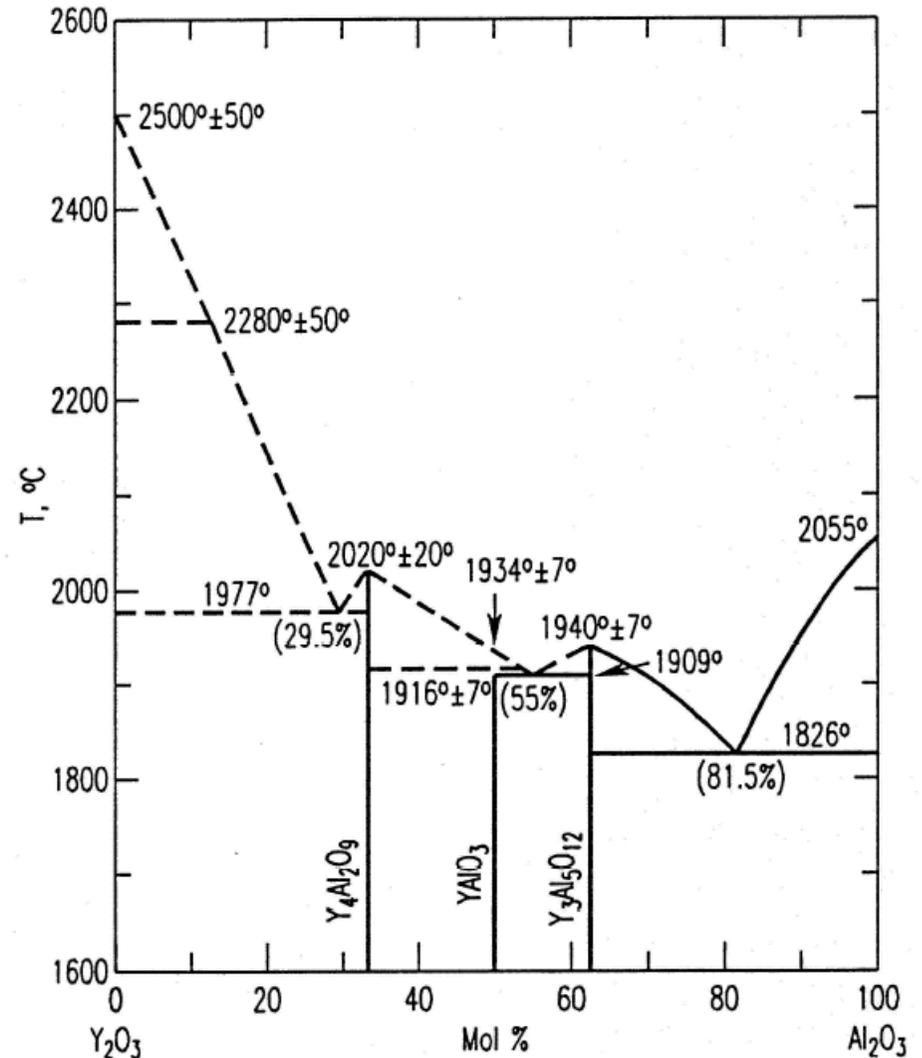
### Existierende Verbindungen

$\text{Al}_2\text{O}_3$	hexagonal
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	kubisch
$\text{YAlO}_3$	kubisch
$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	monoklin
$\text{Y}_2\text{O}_3$	kubisch

Alkalinität

### Yttrium-Aluminium-Granat (YAG)

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$	LED Konverter
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$	PET Szintillator
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$	NIR Laser
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}$	NIR Laser
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}$	NIR Laser



# 2. Aufbau von Festkörpern

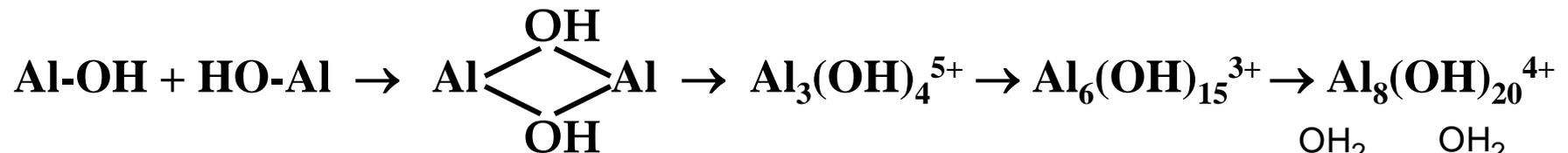
## Beschichtungen mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}^{3+}$ Sol-Gel-Chemie

### Hydrolyse von $\text{Al}^{3+}$ Salzen in wässriger Lösung

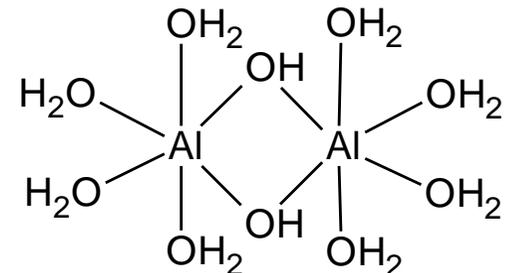
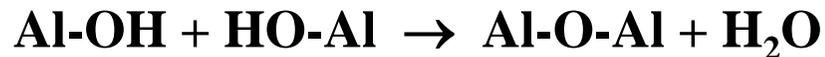


### Kondensationsreaktionen von $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)+}$ in konzentrierter Lösung:

#### 1. Olation: Bildung von $\mu$ -Hydroxobrücken



#### 2. Oxolation: Bildung von $\mu$ -Oxobrücken



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Beschichtungen mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}^{3+}$ Sol-Gel-Chemie

Vorläufer

### Aluminiumalkoxide (nach abnehmender Reaktivität)



Aluminiummethoxid



Aluminiumethoxid



Aluminiumisopropoxid (AIP)



Aluminium-sec.-butoxid

Überschuss Wasser  
Starkes Rühren

80 °C, Hydrolyse

Fällungsreaktion

Säurezugabe, z.B.

HCl,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$

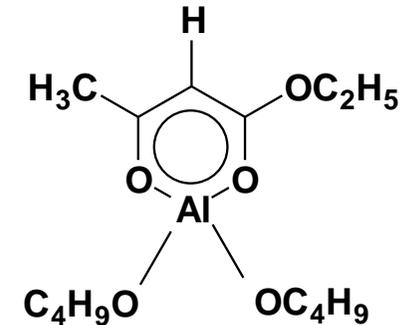
$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol

Zugabe eines Komplexbildners,

z.B. Malonsäure

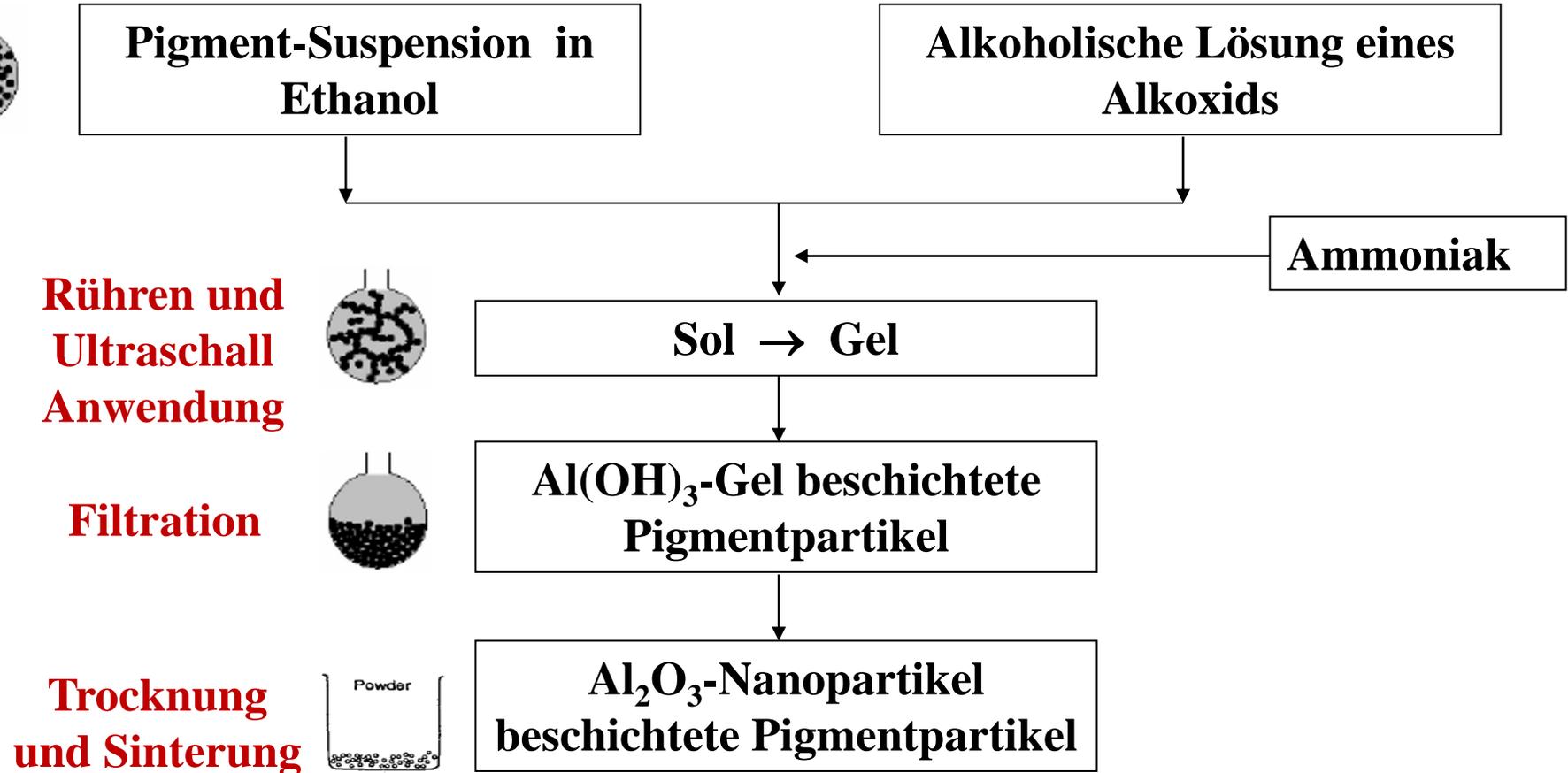
$\text{Al}(\text{OH})_3$ -Gel

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel



# 2. Aufbau von Festkörpern

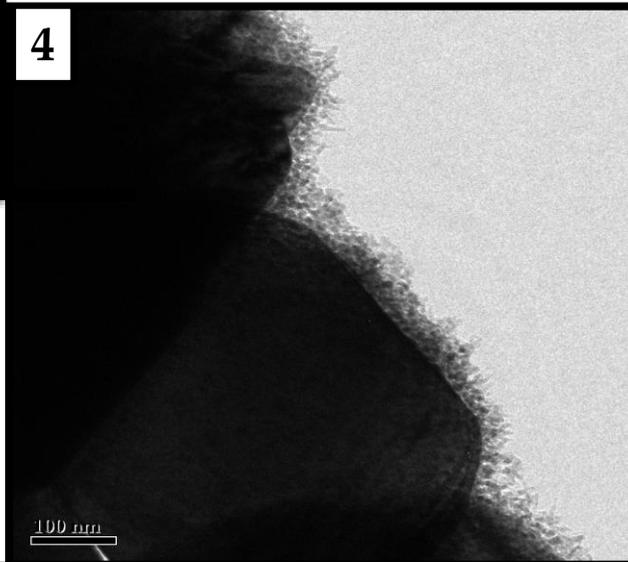
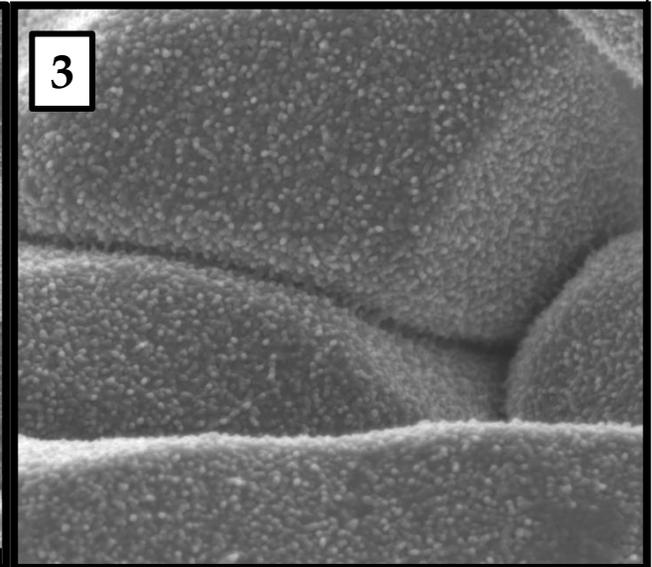
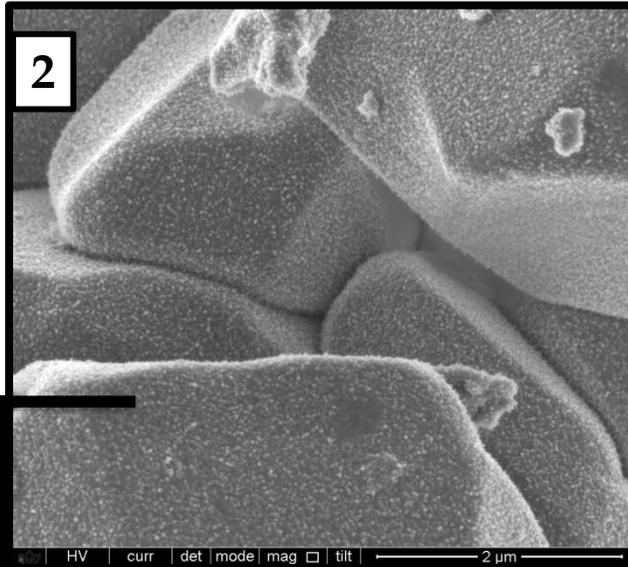
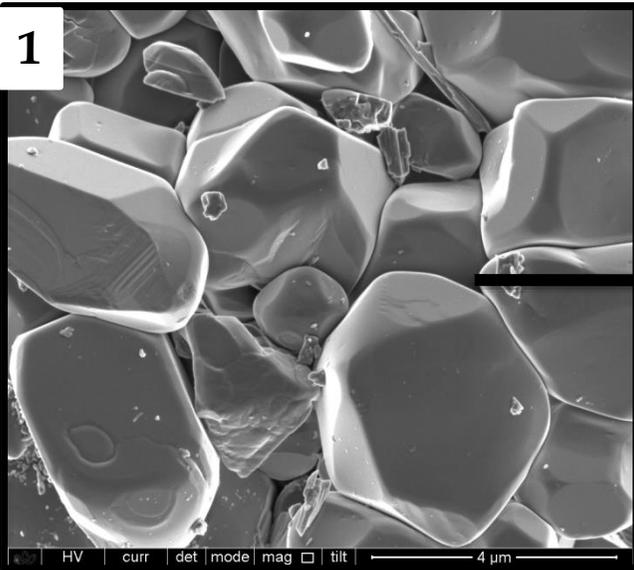
## Beschichtungen mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Mikroskalige Funktionspigmente



# 2. Aufbau von Festkörpern

**Beschichtungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

**$\text{YPO}_4:\text{Bi}$  (241 nm Leuchtstoff für Exzimerstrahler)**



## 2. Aufbau von Festkörpern

### Beschichtungen mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Fluidised Bed Chemical Vapour Deposition (FB-CVD)

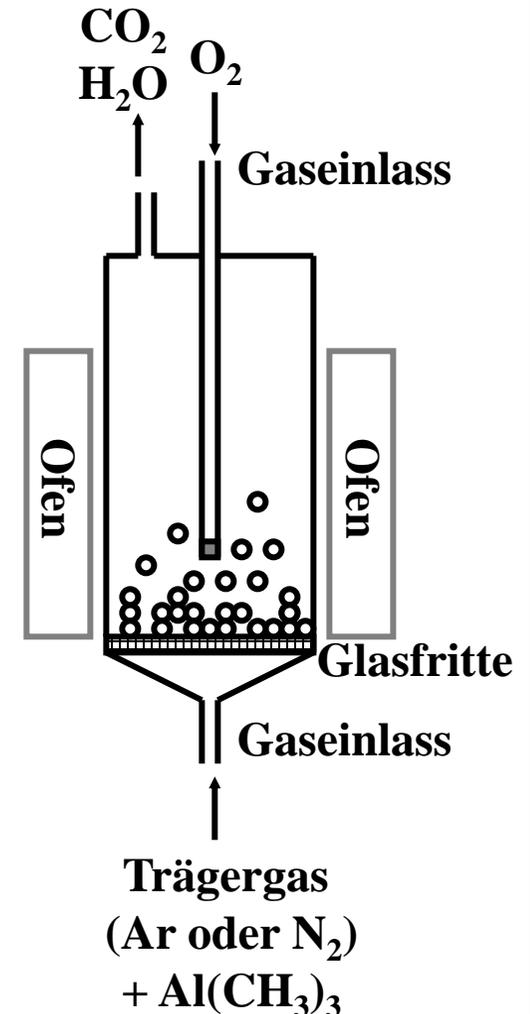
Abscheidung von Oxiden auf einem Pulversubstrat  
im fluidisierten Zustand (Wirbelschichtreaktor)

Beispiel:

Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Leuchtstoffpulvern  
und Quantum Dots als passive Schutzbeschichtung



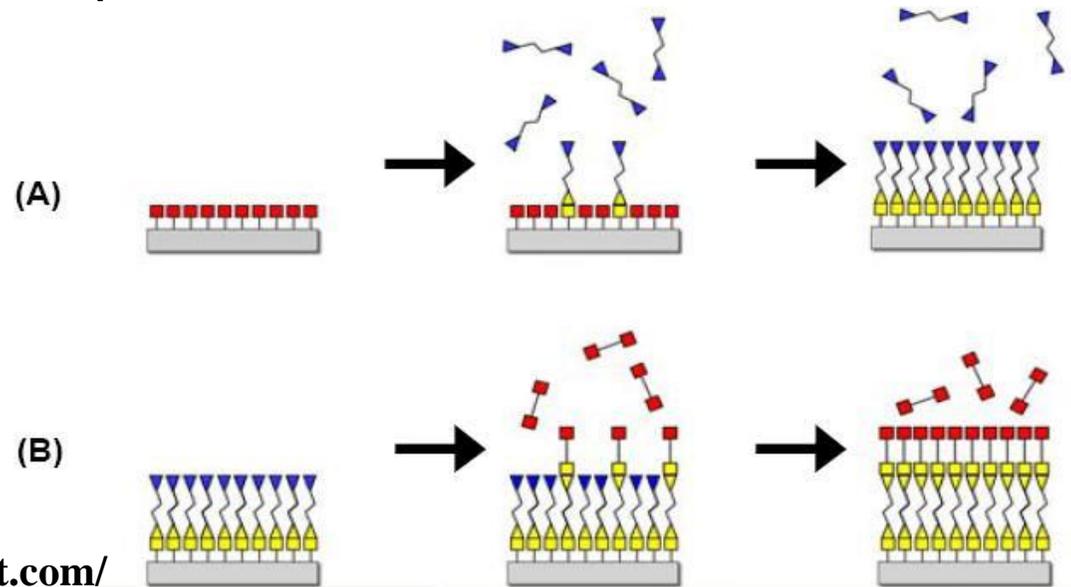
Homogene Beschichtung von mikro- oder nanoskaligen  
Partikeln zur Erhöhung der mechanischen sowie  
(photo)chemischen Stabilität



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Beschichtungen mit $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Atomic Layer Deposition (ALD)

- **Vorläufer:** Trimethylaluminium (TMA)  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- **Reaktion:**  $2 \text{Al}(\text{CH}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{CH}_4$
- **Ablauf via zwei Teilreaktionen:**
  - A)  $\text{AlOH}^* + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{AlOAl}(\text{CH}_3)_2^* + \text{CH}_4$
  - B)  $\text{AlCH}_3^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOH}^* + \text{CH}_4$(\*: Oberflächenspezies)



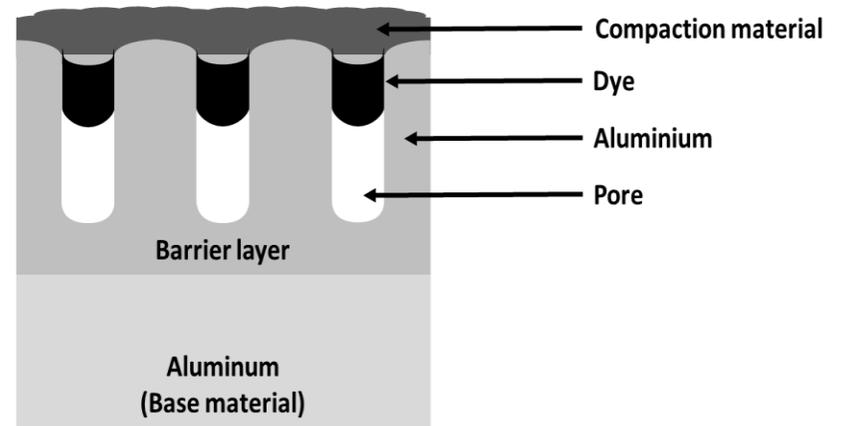
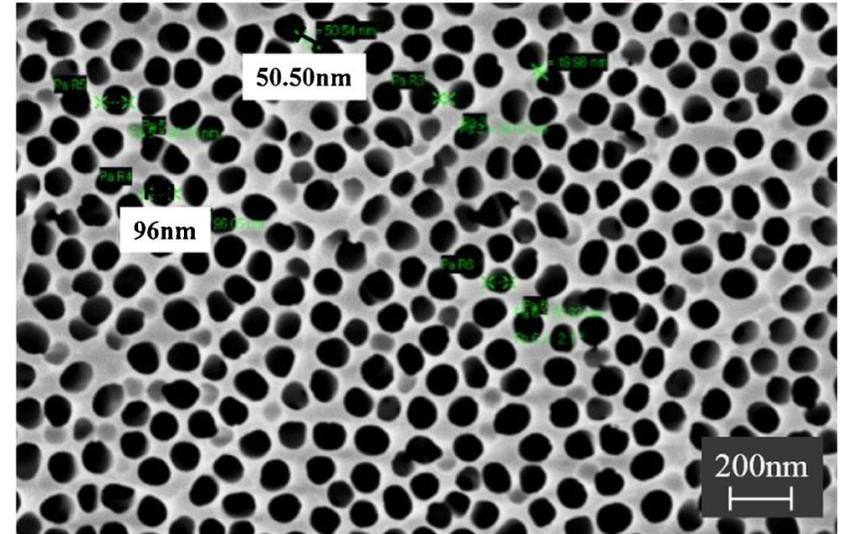
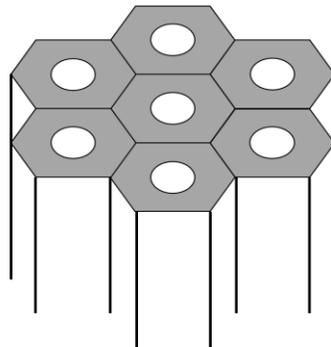
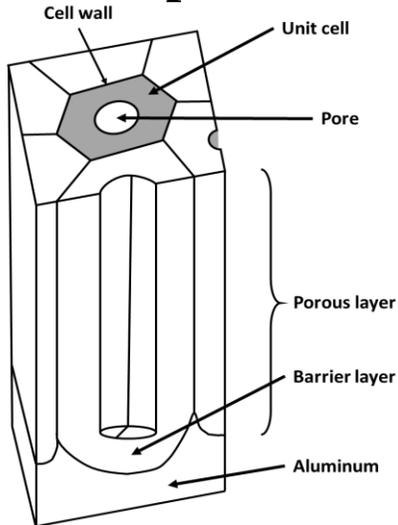
Quelle: <http://informationengineers.blogspot.com/>

# 2. Aufbau von Festkörpern

**Beschichtungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Anodisierung von Al mit dem Eloxalverfahren bei RT und einer Spannung von 50 - 150 V (Färbung durch Adsorption von Farbpigmenten)**

**Elektrolyte:**

- Schwefelsäure oder Chromschwefelsäure
- Oxalsäure
- Phosphorsäure



Lit.: Applied Inorganic Chemistry 2022

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Titan und Ti-Legierungen

### Titanhaltige Mineralien

- $\text{TiO}_2$  Rutil, Anatas, Brookit
- $\text{FeTiO}_3$  Ilmenit
- $\text{CaTiO}_3$  Perowskit
- $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$  Titanit



Rutil -  $\text{TiO}_2$



Anatas -  $\text{TiO}_2$



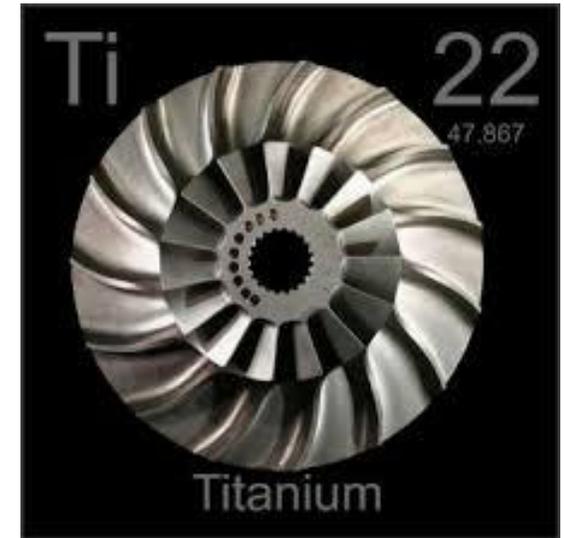
Ilmenit -  $\text{FeTiO}_3$

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Titan und Ti-Legierungen

### Physikalische Eigenschaften von Titan

- **Relative Atommasse** 47,867 g/mol
- **Atomradius** 147 pm
- **Dichte** 4,5 g/cm<sup>3</sup>
- **Schmelzpunkt** 1668 °C
- **Siedepunkt** 3287 °C
- **Elektronenkonfiguration** [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup>
- **Oxidationsstufen** +4, +3, +2
- **Elektronegativität** 1,3
- **Kristallstruktur** hexagonal dichte Packung (hcp)
- **Mohs-Härte** 6,0
- **1. Ionisationsenergie** 658,8 kJ/mol
- **Stabile Isotope**
  - Ti-46: 8,25%
  - Ti-47: 7,44%
  - Ti-48: 73,72%
  - Ti-49: 5,41%
  - Ti-50: 5,18%



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Titan und Ti-Legierungen

### Historisches

- 1791** Entdeckung durch den engl. Chemiker William Gregor in Ilmenit
- 1795** Titan schwer aus den Mineralien zu isolieren → Daher nannte Martin Klaproth das Metall Titan (Titanen = Götter der griech. Mythology)
- 1910** Isolation durch Reduktion von Titanetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ )
- 2. Weltkrieg** Erste Anwendung: Teile von Kampfflugzeugen
- 1950s** Die noch heute häufigste Legierung Ti-6Al-4V wurde in der Sowjetunion entwickelt und bald danach u.a. in den USA produziert
- 1950s** Zunahme der Anwendung in der militärischen und zivilen Luftfahrtindustrie sowie in Raumfahrtprogrammen
- 1960s** Neue Legierungen in den USA, Russland und Japan gefunden
- seit 1990er** Massenproduktion in China

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Titan und Ti-Legierungen

### Titanherstellung



- Titan wird aus der Mischung von Titan, Magnesiumdichlorid und Magnesiumresten durch Hochtemperatursintern herausgeschmolzen
- Reste von Magnesiumdichlorid werden durch Elektrolyse zu Mg and  $\text{Cl}_2$  entfernt
- Das erhaltene Material ist brüchig und porös  $\rightarrow$  Titanschwamm

### Reinigung durch den Arkel-de Boer Prozess:



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Titan und Ti-Legierungen

### Anwendungen

- **Luftfahrtindustrie**    **Flugzeugrümpf, Turbinen**  
(niedrige Dichte)
- **Chemische Industrie** **Rohrleitungen**  
(hohe Korrosionsfestigkeit)
- **Bohrplattformen**    **Konstruktionen**  
(niedrige Dichte, hohe Korrosionsfestigkeit)
- **Medizin**                **Orthopädische Implantate, Knochenschrauben**  
(Ungiftigkeit von Metall & Oxid  $\text{TiO}_2$ , hohe Zugfestigkeit)
- **Sportartikel**            **Golfschläger, Tennisschläger, Fahrräder**  
(hohe Zugfestigkeit bei relativ niedrigen E-Modul)
- **Architektur**             **Konstruktionen**  
(hohe Korrosions- und Zugfestigkeit)

# 2. Aufbau von Festkörpern

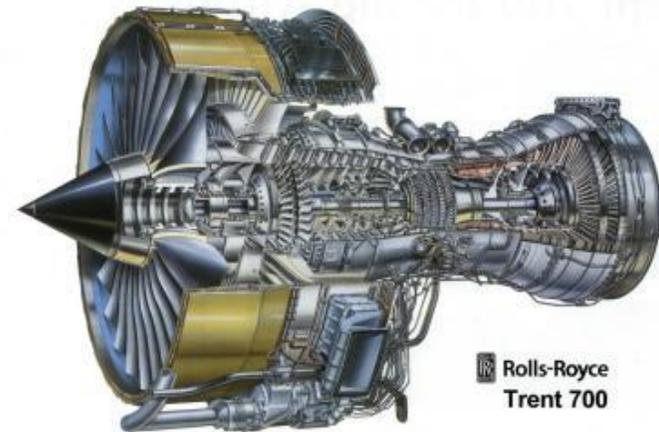
## Titan und Ti-Legierungen

Anwendung in der Luftfahrtindustrie      Turbinen, Flugzeugrümpfe

- Erste industrielle Anwendungen seit den 1950er
- Ti Massenanteil in Flugzeugkonstruktionen
  - Airbus    5% Ti
  - Boeing    10% Ti
  - CFK (Boeing 787 “Dreamliner”) wird teils anstelle von Titan verwendet, allerdings steigt der relative Ti-Anteil im Flugzeugbau weiter an
- Flugzeugturbinen      25% der Masse ist Ti (Betriebstemperatur bis zu 500 °C)



Blackbird SR-71

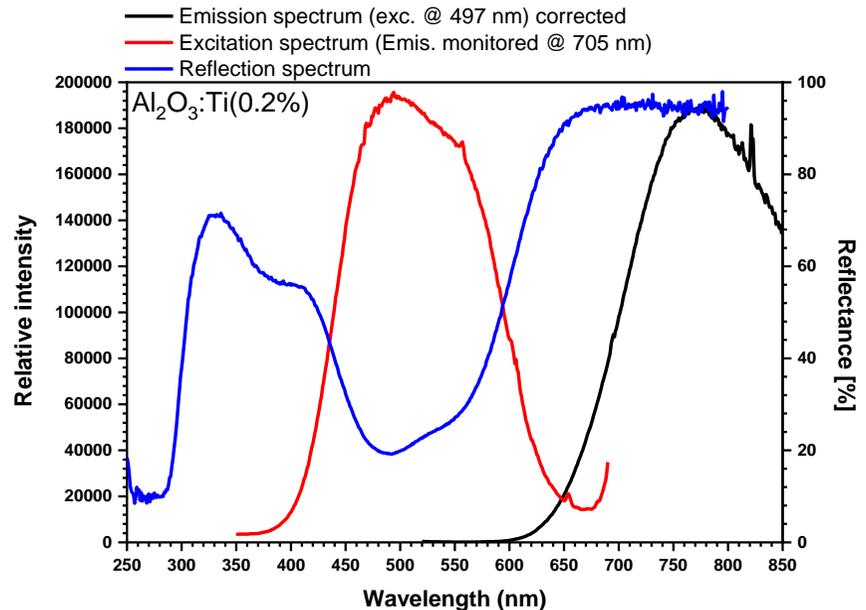
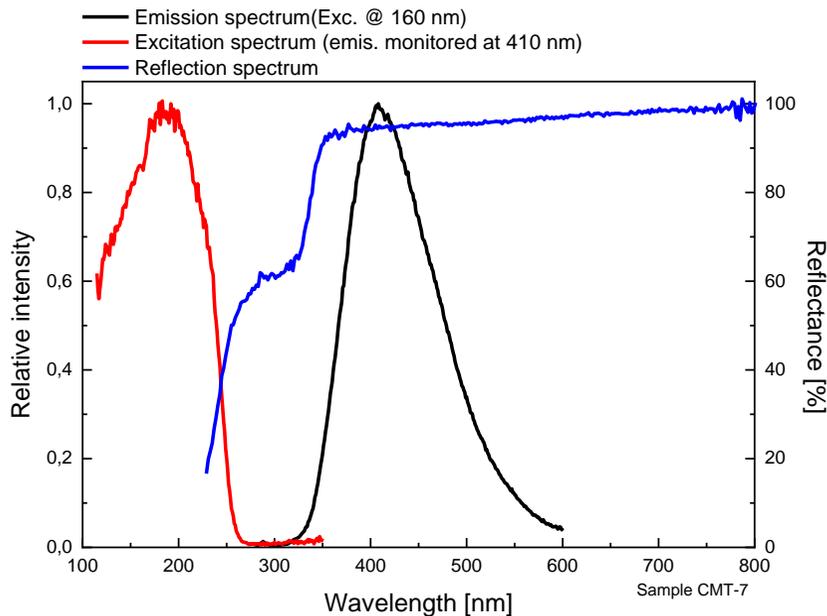


Rolls-Royce  
Trent 700

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Titan und Ti-Legierungen

### Ti<sup>3+/4+</sup>-Ionen in Edelsteinen, Laserkristallen und Leuchtstoffen



### Saphir als Verstärkermedium in durchstimmbaren Festkörper-Lasern

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Recycling: Förderung und Verwendung von Metallen

- Etwa 60 Metalle heute global in der Verwendung
- Hohe Recyclingquote: Gold, d.h. seit 2012 wurden mehr als 13000 t Au recycelt
- 2019 wurden mehr als 3 Mrd. t Erze abgebaut (~ 10% der THG Emissionen)



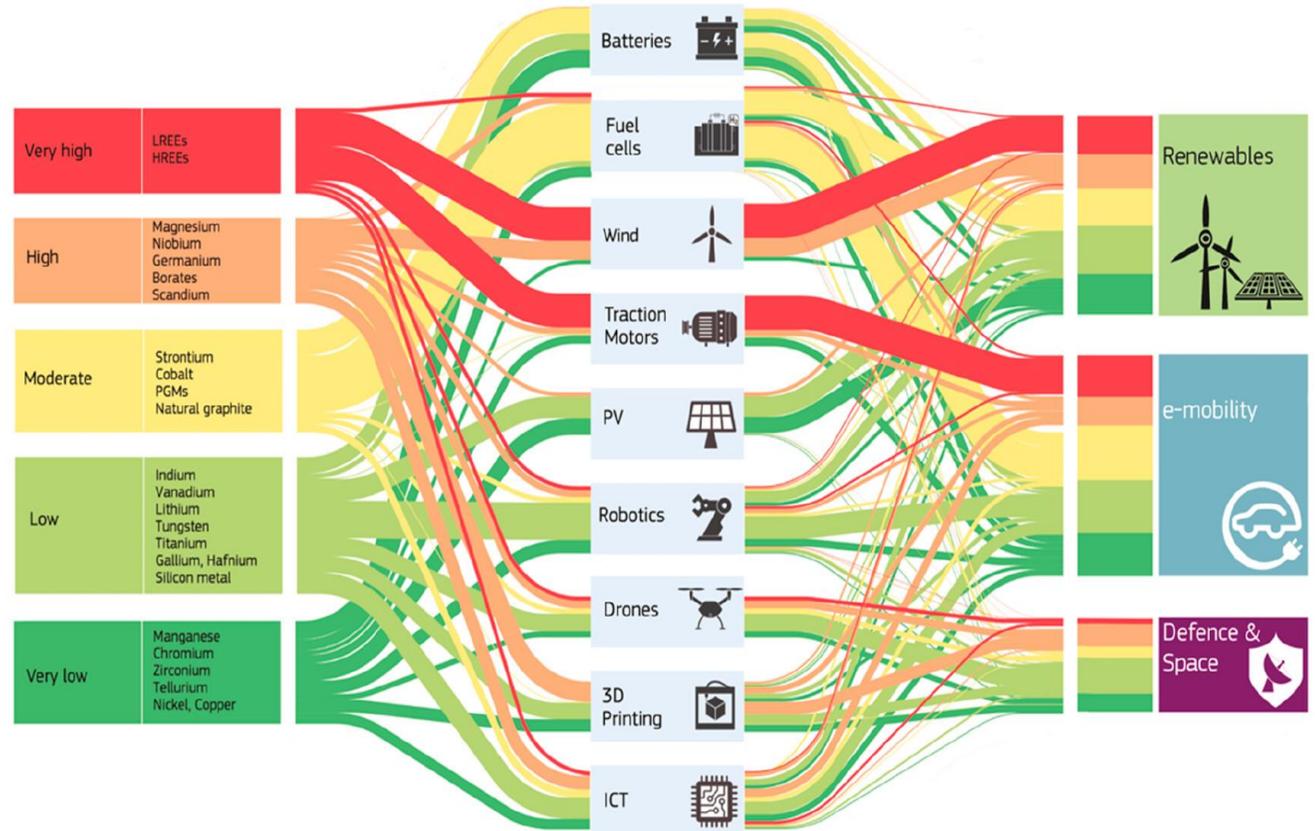
Lit.: Chem. Rev. 123 (2023) 2436

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Recyclingquoten

Metall (EU-20)	Recyclingrate
Sb	1-10%
Be	< 1%
Co	> 50%
Ga	< 1%
Ge	< 1%
In	< 1%
Mg	25-50%
Nb	>50%
Pt	>50%
Pd	>50%
Rh	>50%
Ru	10-25%
Ir	25-50%
Os	< 1%
<b>LREE/HREE</b>	<b>&lt; 1%</b>
W	10-25%
Cr	> 50%

## „Kritikalität“



Lit.: Chem. Rev. 123 (2023) 2436

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Materialbestandteile eines durchschnittlichen Mobiltelefons (in Gewichtsprozent)

Material	Gewicht	Material	Gewicht
Silizium	24,8803	Bismut	0,0063
Kunststoff	22,9907	<b>Chrom</b>	<b>0,0063</b>
Eisen	20,4712	Quecksilber	0,0022
Aluminium	14,1723	<b>Germanium</b>	<b>0,0016</b>
Kupfer	6,9287	Gold	0,0016
Blei	6,2988	<b>Indium</b>	<b>0,0016</b>
Zink	2,2046	Ruthenium	0,0016
Zinn	1,0078	Selen	0,0016
Nickel	0,8503	Arsen	0,0013
Barium	0,0315	Gallium	0,0013
Mangan	0,0315	<b>Palladium</b>	<b>0,0003</b>
Silber	0,0189	Europium	0,0002
Beryllium	0,0157	<b>Niob</b>	<b>0,0002</b>
<b>Kobalt</b>	<b>0,0157</b>	Vanadium	0,0002
<b>Tantal</b>	<b>0,0157</b>	Yttrium	0,0002
Titan	0,0157	<b>Platin</b>	<b>in Spuren</b>
Antimon	0,0094	<b>Rhodium</b>	<b>in Spuren</b>
Kadmium	0,0094	Terbium	in Spuren



Quelle: Studie der IW Köln 2010 im Auftrag des BDE

⇒ „Urban Mining“ 41 „Handys“ ~ 1 g Gold ~ 1000 kg Golderz (Konz.: 1 ppm)

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Urban Mining

<u>Rohstoff</u>	<u>1 Handy</u>	<u>1,8 Mrd. Handys (2011)</u>
Kupfer	9 g	16000 t
Kobalt	3,8 g	6800 t
Silber	0,25 g	450 t
Gold	0,024 g	43 t
Palladium	0,009 g	16 t

2008: 1,3 Mrd. Handys verkauft

2020: 1,3 Mrd. Smartphones verkauft

### Trennung:

- Mechanische Verfahren
- Chemische Verfahren
- Biologische Verfahren

Tantalkondensatoren

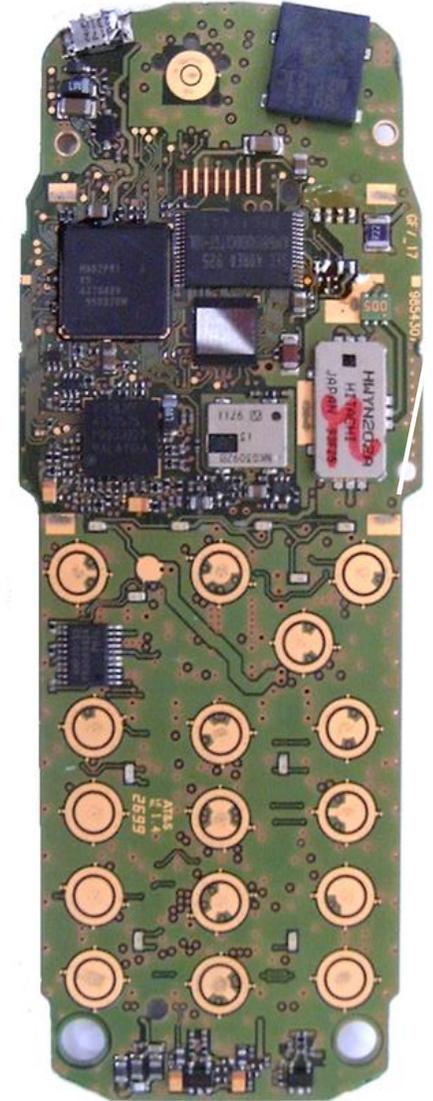
Golddrähte

Silberlegierungen

Platinverbindungen

Leiterplatte aus  
faserverstärktem  
Kunststoff, Kupfer)

Microchips (Silizium)



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Urban Mining: Motivation

Elektroschrott ist eine sehr metallreiche Rohstoffquelle

### Global sales, 2008:

#### a) Mobile phones:



1300 Million units

x 250 mg Ag  $\approx$  325 t Ag

x 24 mg Au  $\approx$  31 t Au

x 9 mg Pd  $\approx$  12 t Pd

x 9 g Cu  $\approx$  12,000 t Cu

1300 Mio x 20 g/batteries\*

x 3.8 g Co  $\approx$  4900 t Co

\* Li-Ion type

#### b) PC & laptops:



300 Million units

x 1000 mg Ag  $\approx$  300 t Ag

x 220 mg Au  $\approx$  66 t Au

x 80 mg Pd  $\approx$  24 t Pd

x  $\approx$  500 g Cu  $\approx$  150,000 t Cu

$\approx$  140 M laptop batteries\*

x 65 g Co  $\approx$  9100 t Co

\*\* Li-Ion type

#### World mine / a+b production / share

Ag: 21,000 t/a  $\blacktriangleright$  3%

Au: 2,400 t/a  $\blacktriangleright$  4%

Pd: 220 t/a  $\blacktriangleright$  16%

Cu: 16 Mt/a  $\blacktriangleright$  <1%

Co: 60,000 t/a  $\blacktriangleright$  23%

**Kalgold-Mine (Südafrika)**

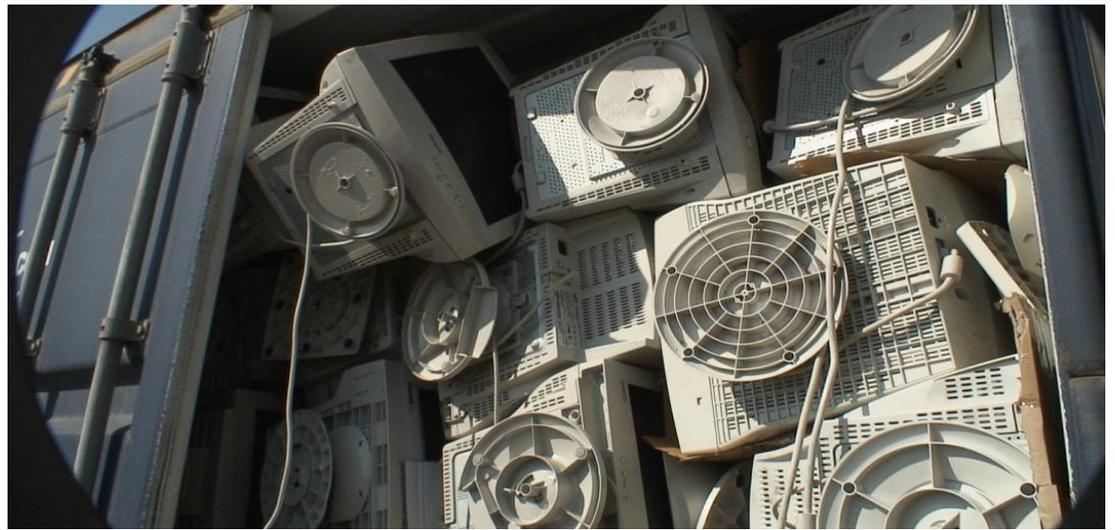
**„Urban Mine“ (global)**

**Aus 1 t Gestein  $\rightarrow$  50 g Au**

**Aus 1 t PC-Leiterplatten  $\rightarrow$  250 g Au**

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Urban Mining: Motivation



# 2. Aufbau von Festkörpern

## Urban Mining: Lichtquellen nach Art der Lichterzeugung

vor 1870

### Chemische Oxidation

Glühstrümpfe:  
99%  $\text{ThO}_2$  +  
1%  $\text{CeO}_2$



Zündsteine:  
Mischmetall =  
30% Fe + 70% La-Sm

seit 1870

### Thermische Strahlung

Glüh- und Halogenlampen



Glasadditive:  
 $\text{La}_2\text{O}_3$  /  $\text{Ce}_2\text{O}_3$   
Wendeln: W, Mo

seit 1930

### Nieder- und Hochdruckgasentladungen

Na- und Hg-Dampflampen  
Metallhalogenidlampen

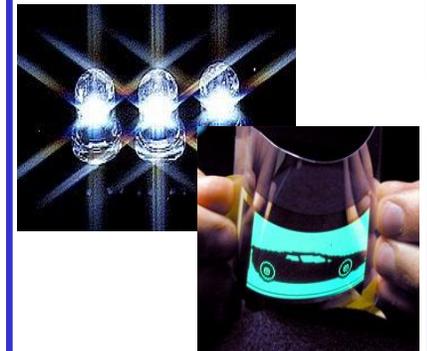


Elektroden:  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$   
Gasfüllungen:  $\text{DyI}_3$ ,  $\text{HoI}_3$ ,  
 $\text{TmI}_3$ , Leuchtstoffe: Y, La,  
Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb

seit 1990

### Elektrolumineszenz

Anorganische LEDs  
und OLEDs



Keramische Linsen:  
Y, La, Gd, Lu  
Leuchtstoffe:  
Y, Ce, Eu, Gd, Tb, Lu

# 2. Aufbau von Festkörpern

## Urban Mining: Elektrotechnische Werkstoffe und deren Anwendungen

Hartmagnete	Supraleiter	Ionenleiter	Halbleiter
<p>Motoren, Generatoren Lautsprecher, Mikrophone, Telefone, Kopfhörer, Hörgeräte Magn. Kupplungen Sensoren Schwebbahnen Hebevorrichtungen</p>	<p>NMR-Geräte Teilchenbeschleuniger Fusionsreaktoren SQUIDs</p>	<p>Brennstoffzellen Lambda-Sonden Sensoren Batterien</p>	<p>(Leucht)(Photo)Dioden Transistoren Thermistoren ICs Solarzellen</p>
<p><math>\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}</math> <math>\text{SmCo}_5</math> <math>\text{Sm}_2\text{Co}_{17}</math></p>	<p><math>(\text{La.Ba})_2\text{CuO}_4</math> <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math> <math>\text{LaH}_x</math></p>	<p><math>\text{LiCoO}_2</math>, <math>\text{LaCoO}_3\text{:Sr}</math> <math>\text{CeO}_2\text{:Sm}</math> <math>\text{ZrO}_2\text{:Y}</math> <math>\text{LaCeO}_3\text{:Ba}</math></p>	<p><math>\text{Si}</math>, <math>\text{Ge}</math>, <math>\text{Se}</math>, <math>(\text{Al,In,Ga})\text{N}</math>, <math>(\text{Al,In,Ga})\text{P}</math>, <math>\text{GaAs}</math>, <math>\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_3</math></p>

# 3. Halbleiter

## Grundlagen

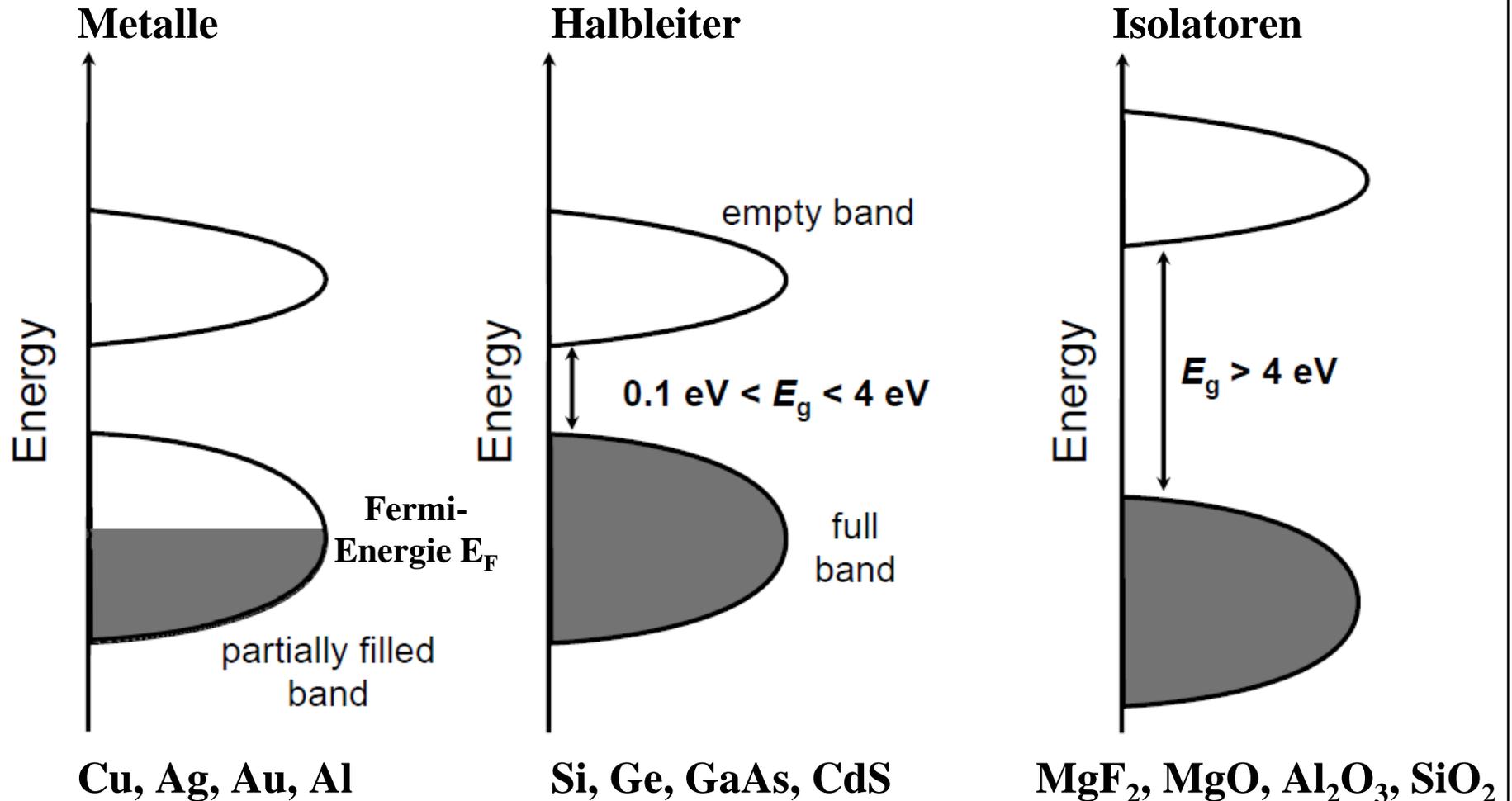
**Definition:** Kristalline (oder amorphe) Festkörper, deren elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  zwischen der von elektrischen Leitern ( $>10^4$  S/cm) und der von Nichtleitern ( $< 10^{-8}$  S/cm) liegt. Ein wichtiges Merkmal von Halbleitern ist, dass ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, d.h. sie sind sogenannte Heißeleiter.

## Typen

- **Elementhalbleiter** B, Si, Ge, As, Sb, Bi, Se, Te
- **Verbindungshalbleiter**  
II-VI: Zn, Cd, Hg-S, Se, Te  
III-V: Al, Ga, In -N, P, As, Sb
- **Organische Halbleiter** heterozyklische Polymere, z.B. Polythiophene, Polyparaphenylene, Polypyrrol, Polyanilin  
Kohlenwasserstoffketten, z.B. Polyacetylen, Poly(p-phenylenvinylene) (PPV)

# 3. Halbleiter

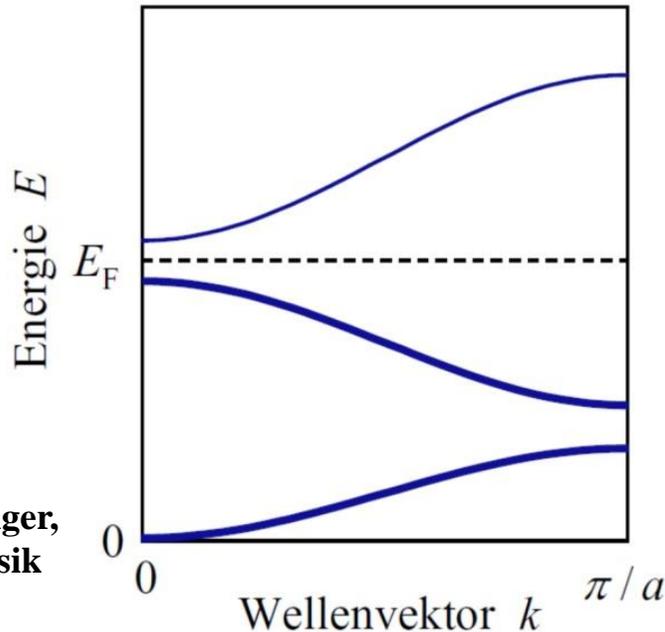
## Grundlagen: Density of States (DOS) - Energiediagramm



# 3. Halbleiter

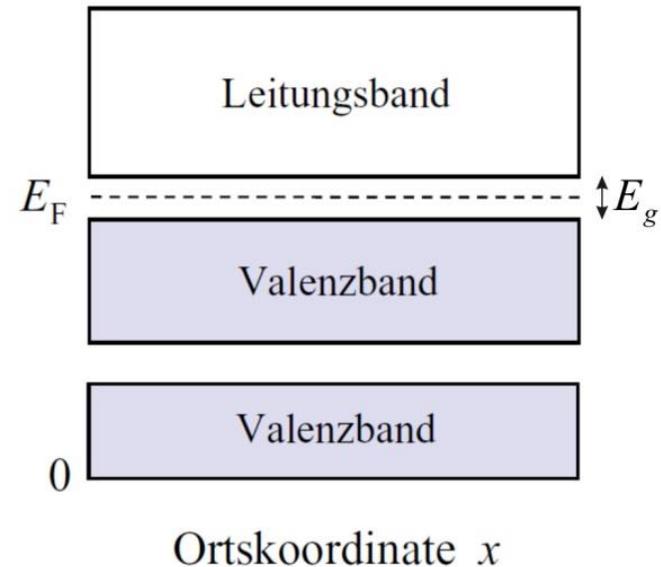
## Grundlagen: Impuls (Wellenvektor $k$ ) - Energiediagramm

Impuls - Energie - Diagramm



Quelle: Hunklinger,  
Festkörperphysik

Orts - Energie - Diagramm

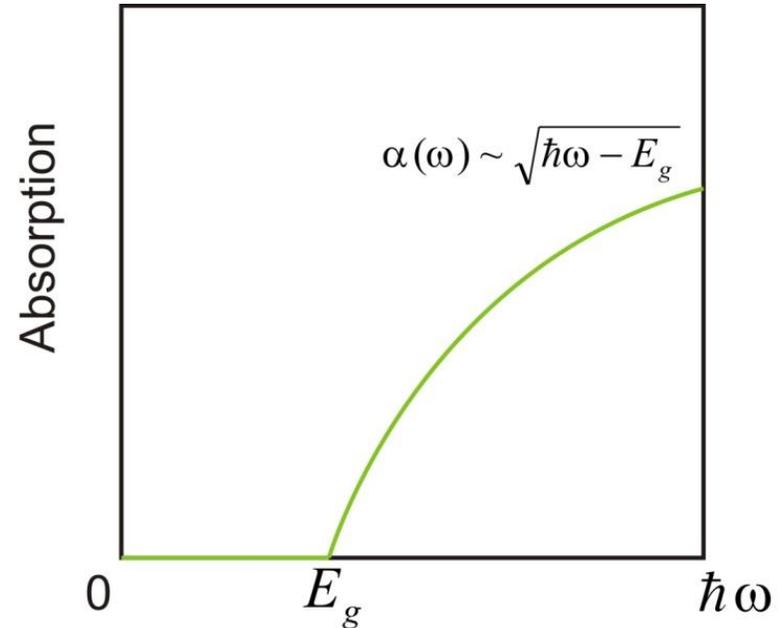
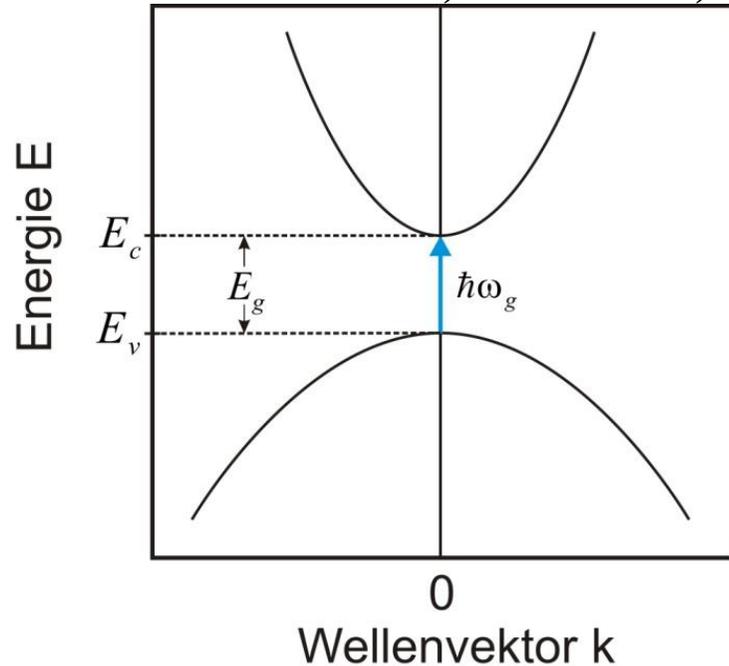


- Für  $T = 0 \text{ K}$  ist der Halbleiter ein Isolator
- Erhöhung der Leitfähigkeit  $\sigma [\text{Scm}^{-1}]$  durch Erhöhung der Temperatur, Dotierung mit Fremdatomen, Lichteinstrahlung

# 3. Halbleiter

## Grundlagen: Direkte Halbleiter

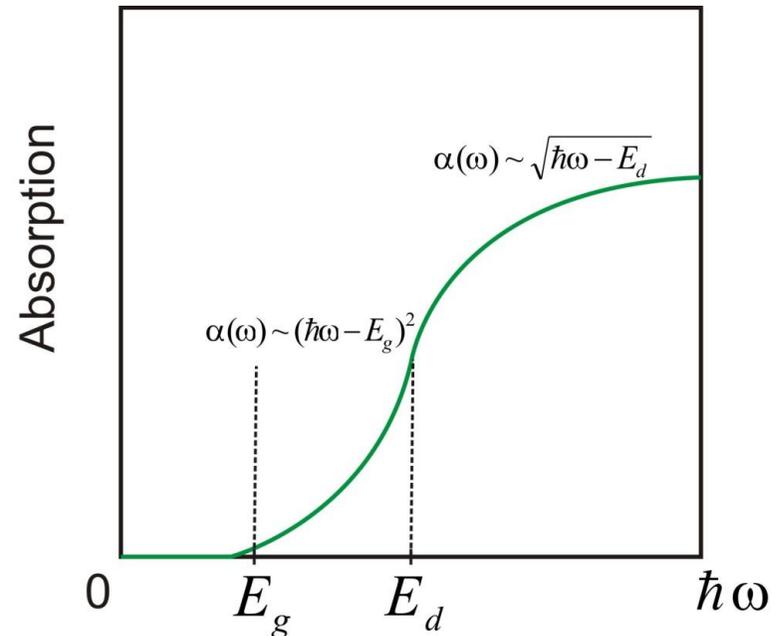
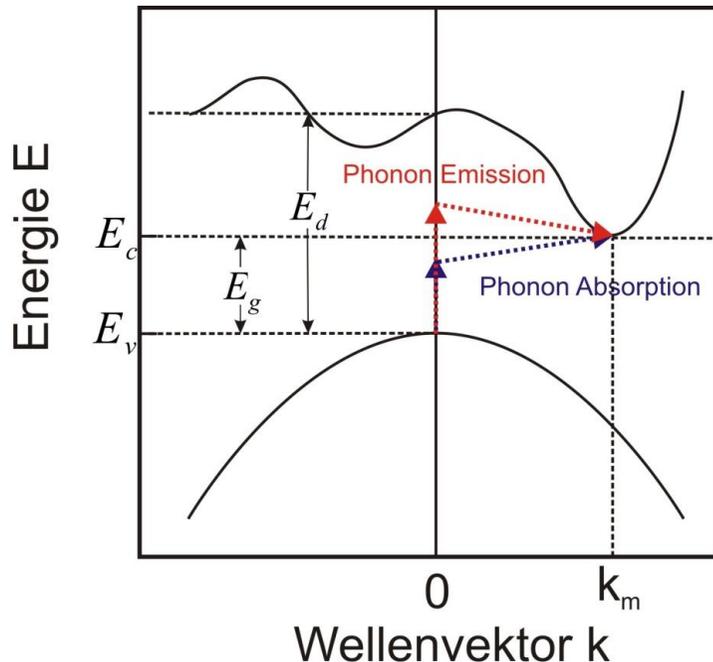
- Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum liegen direkt übereinander (im Wellenvektor  $k$ -Energie Diagramm)
- Absorption für  $h\nu > E_g$
- Angeregte Elektronen können strahlend rekombinieren (z.B. in LEDs)
- Viele III-V Halbleiter, z.B. GaAs, InP, InAs



# 3. Halbleiter

## Grundlagen: Indirekte Halbleiter

- Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum liegen nicht direkt übereinander (im Wellenvektor  $k$ -Energie Diagramm)
- Notwendig ist eine Absorption oder Emission eines Phonons
- Strahlende Relaxation ist sehr viel unwahrscheinlicher, da ein passendes Phonon benötigt wird  $\rightarrow$  in reinen Halbleitern wie Si, Ge



# 3. Halbleiter

## Grundlagen: Kondensierte Materialien

**Eigenschaften:** Die elektronische/optische Bandlücke liegt zwischen 0,0 und etwa 4,0 eV, d.h. es handelt sich um weiß/gelbe bis schwarze Substanzen/Kristalle

Halbleiter	Bandlücke $E_g$ (eV)	Art
<i>C (Diamant)</i>	5,46	Indirekt
Si	1,12	Indirekt
Ge	0,67	Indirekt
Se	1,74	Direkt
AlN	6,20	Direkt
GaN	3,44	Direkt
GaP	2,26	Indirekt
GaAs	1,42	Direkt
InP	1,27	Direkt
InN	0,7	Direkt
CdS	2,42	-
CdSe	1,74	-

		IIIA	IVA	VA	VIA					
	5	10.811 <b>B</b> Boron	6	12.01115 <b>C</b> Carbon	7	14.0067 <b>N</b> Nitrogen	8	15.9994 <b>O</b> Oxygen		
	13	26.9815 <b>Al</b> Aluminum	14	28.086 <b>Si</b> Silicon	15	30.9738 <b>P</b> Phosphorus	16	32.064 <b>S</b> Sulfur		
	30	65.37 <b>Zn</b> Zinc	31	69.72 <b>Ga</b> Gallium	32	72.59 <b>Ge</b> Germanium	33	74.922 <b>As</b> Arsenic	34	78.96 <b>Se</b> Selenium
	48	112.40 <b>Cd</b> Cadmium	49	114.82 <b>In</b> Indium	50	118.69 <b>Sn</b> Tin	51	121.75 <b>Sb</b> Antimony	52	127.60 <b>Te</b> Tellurium
	80	200.59 <b>Hg</b> Mercury	81	204.37 <b>Tl</b> Thallium	82	207.19 <b>Pb</b> Lead	83	208.980 <b>Bi</b> Bismuth	84	(210) <b>Po</b> Polonium

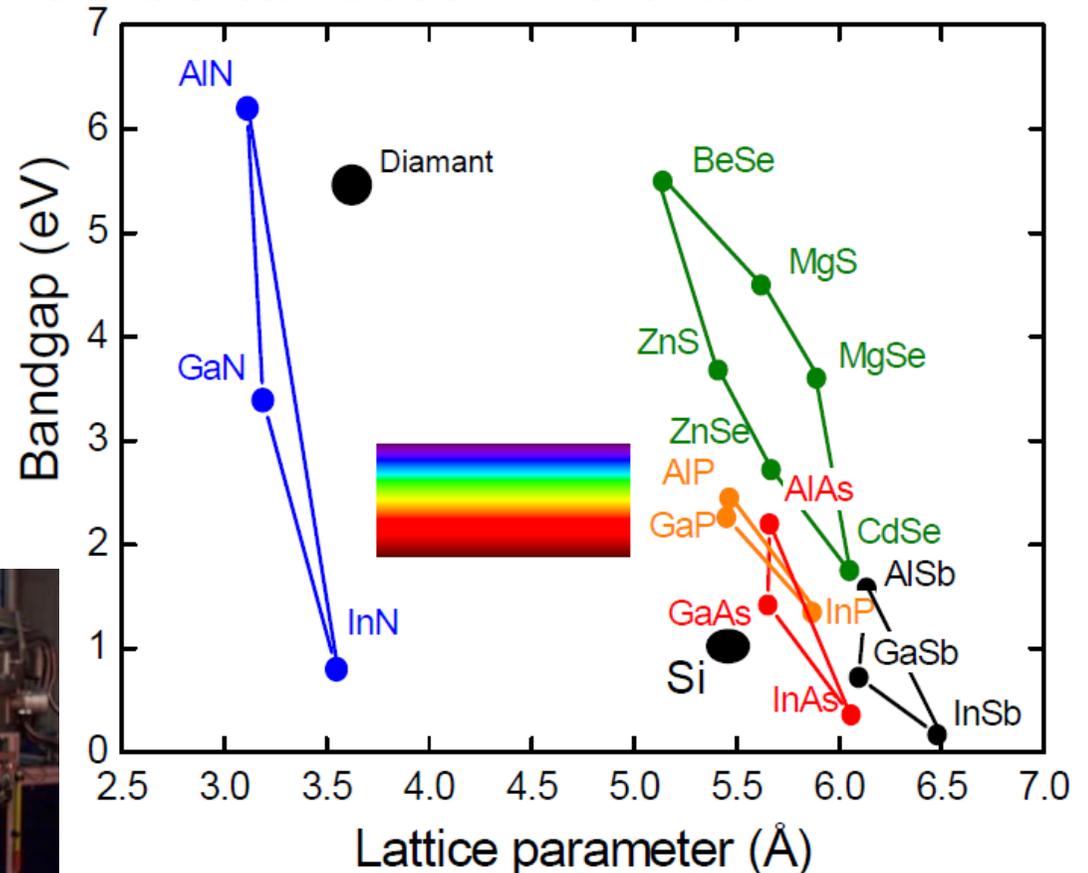
# 3. Halbleiter

## Grundlagen: Kondensierte Materialien

**Eigenschaften:** Die elektronische/optische Bandlücke hängt von der Polarisationswirkung der Kationen sowie von der Polarisierbarkeit der Anionen ab

**Fabrikation:**

- „Band Gap Engineering“ und quantisierte Strukturen: Epitaxie erfordert Anpassung der Gitterkonstanten
- Integration der Halbleiter: Kosten und Performance der photolithographischen Prozesse EUV (13.5 nm)



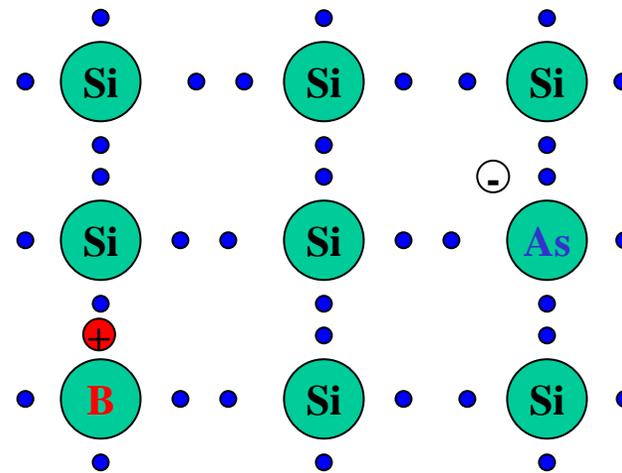
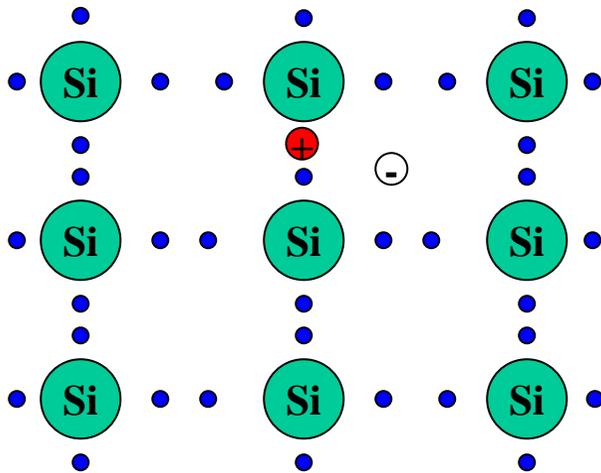
# 3. Halbleiter

## Grundlagen: Dotierungen

Die meisten Halbleiter sind bei Raumtemperatur nur mäßig elektrisch leitend

Temperaturerhöhung  
führt zu Eigenhalbleitung

n-Dotierungen                      oder                      p-Dotierungen  
führen zu Störstellenleitung



Leitungselektron                      -  
Positives Loch                      +

Leitungselektron                      -  
Positives Loch                      +  
Gebundenes Valenzelektron                      •

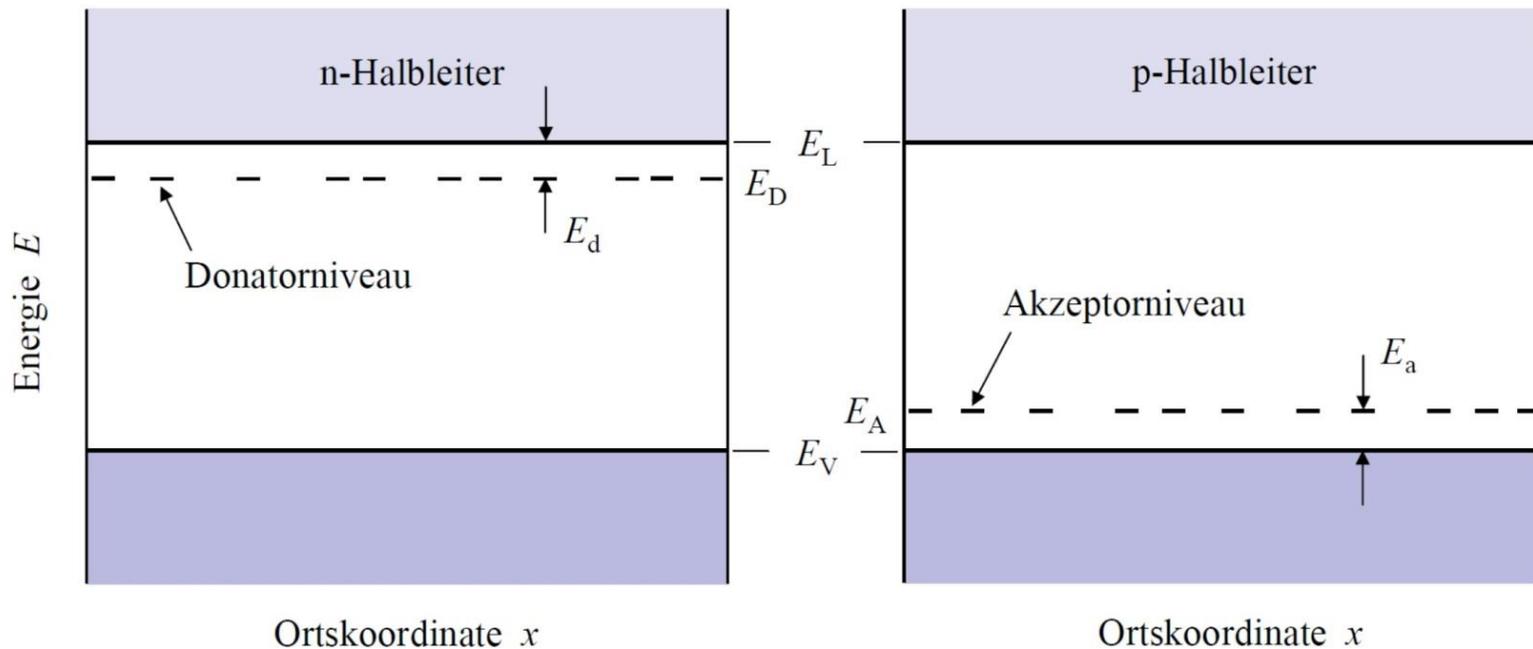
# 3. Halbleiter

## Grundlagen

Wie groß ist die Ablöseenergie des fünften Elektrons im Falle eines fünfwertigen Donatoratoms?

→ Analog zur Ionisationsenergie des Elektrons in einem Wasserstoffatom:

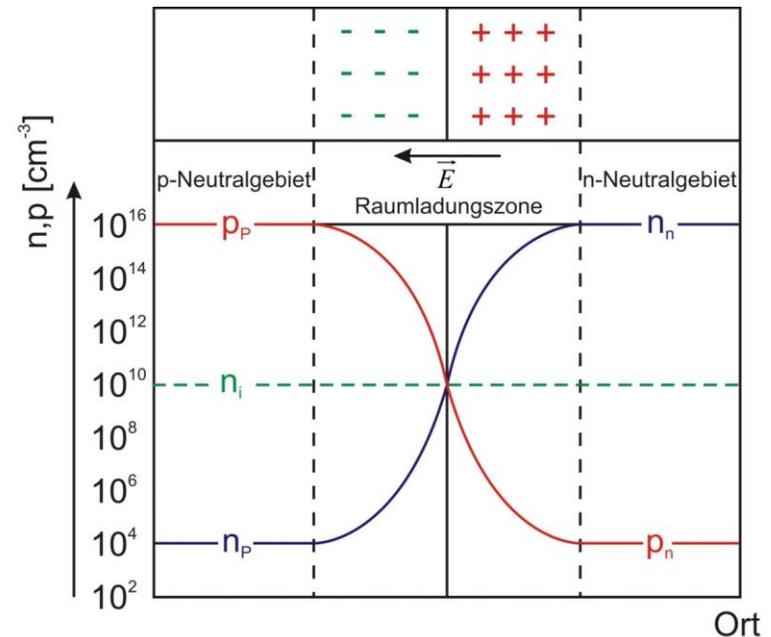
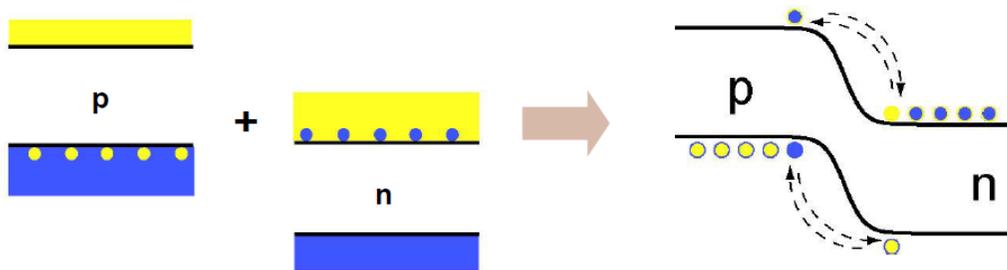
→ In Ge ist  $E_i = 9 \text{ meV}$  → Störstellenerschöpfung bei Raumtemperatur



# 3. Halbleiter

## Halbleiter pn-Übergang

Kombination von p- und n-Halbleiter  
mit geeigneter Bandstruktur



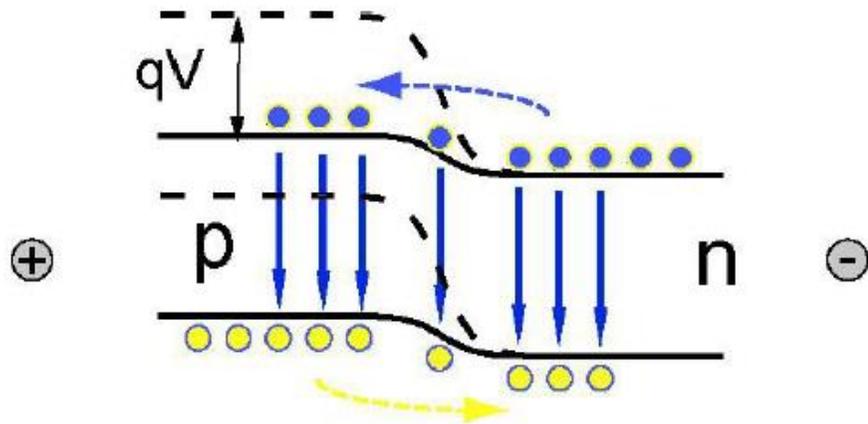
- An Kontaktfläche durch Diffusion kurzzeitiger Ladungsträgeraustausch
- Aufbau einer Potentialdifferenz stoppt weiteren Austausch
- Keine Spannung, also  $U = 0V$ , dann gilt:  $n_p \cdot p_p = n_n \cdot p_n = n_i^2$

# 3. Halbleiter

## Halbleiter pn-Übergang

Beim Anlegen einer Spannung geeigneter Polarität fließen Ladungsträger durch die Grenzfläche (engl.: junction)

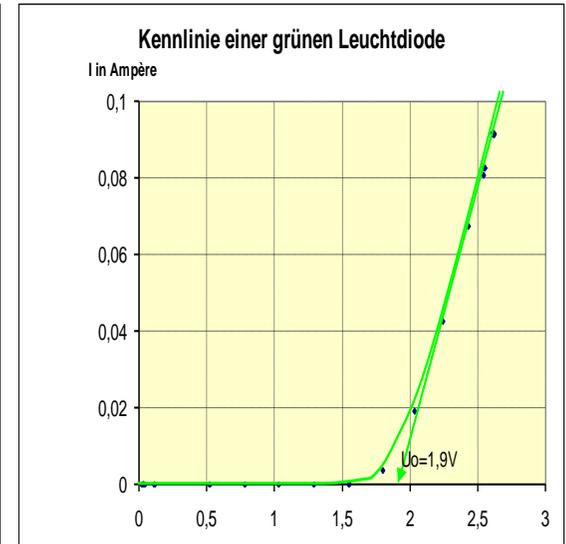
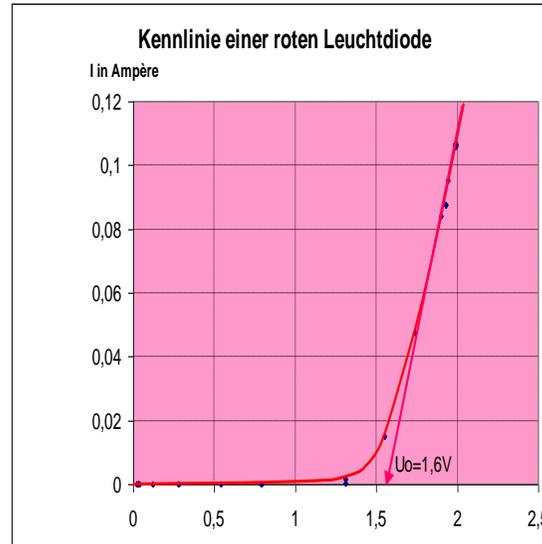
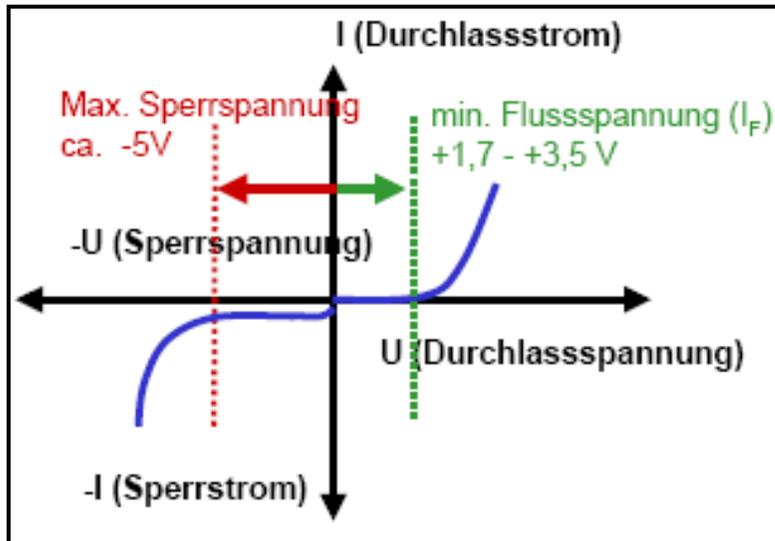
Spannung an einer Diode in Durchlassrichtung



- Elektronen im Leitungsband stehen Löchern im Valenzband gegenüber
- Rekombination positiver und negativer Ladungsträger Emission von Strahlung
- Eine äußere Stromquelle liefert ständig Ladungsträger nach

# 3. Halbleiter

## Halbleiterdioden: Kennlinien



- **Durchlassspannung hängt vom Halbleitermaterial bzw. der Bandlücke ab**
- **Regulierung des Stromflusses durch eine**
  - **Konstantstromquelle mit strombegrenzendem Vorwiderstand und Umpolungs-/Transientenschutz ( $\Rightarrow$  Hochvoltodiode)**
  - **Sehr gut spannungsstabilisierte Stromquelle**

# 3. Halbleiter

## Halbleiterdioden: Typen

Anorganische (ILED)

Organische (OLED, PLED, QLED)

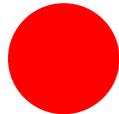
III – V Halbleiter

Polymere und lumineszierende Moleküle mit konjugiertem Elektronensystem

Al, Ga, In

N, P, As, Sb

Al Ga As



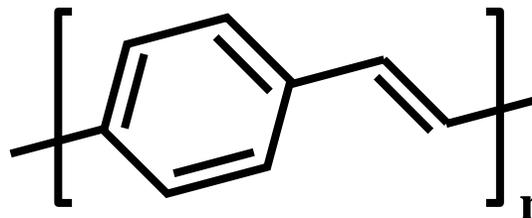
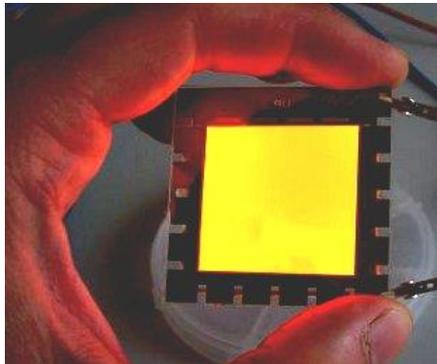
Al Ga In P



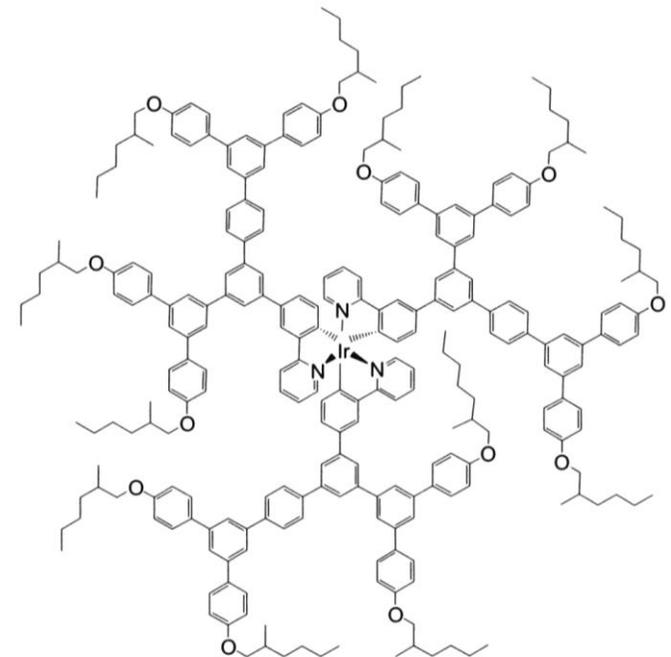
Al Ga P



Al Ga N

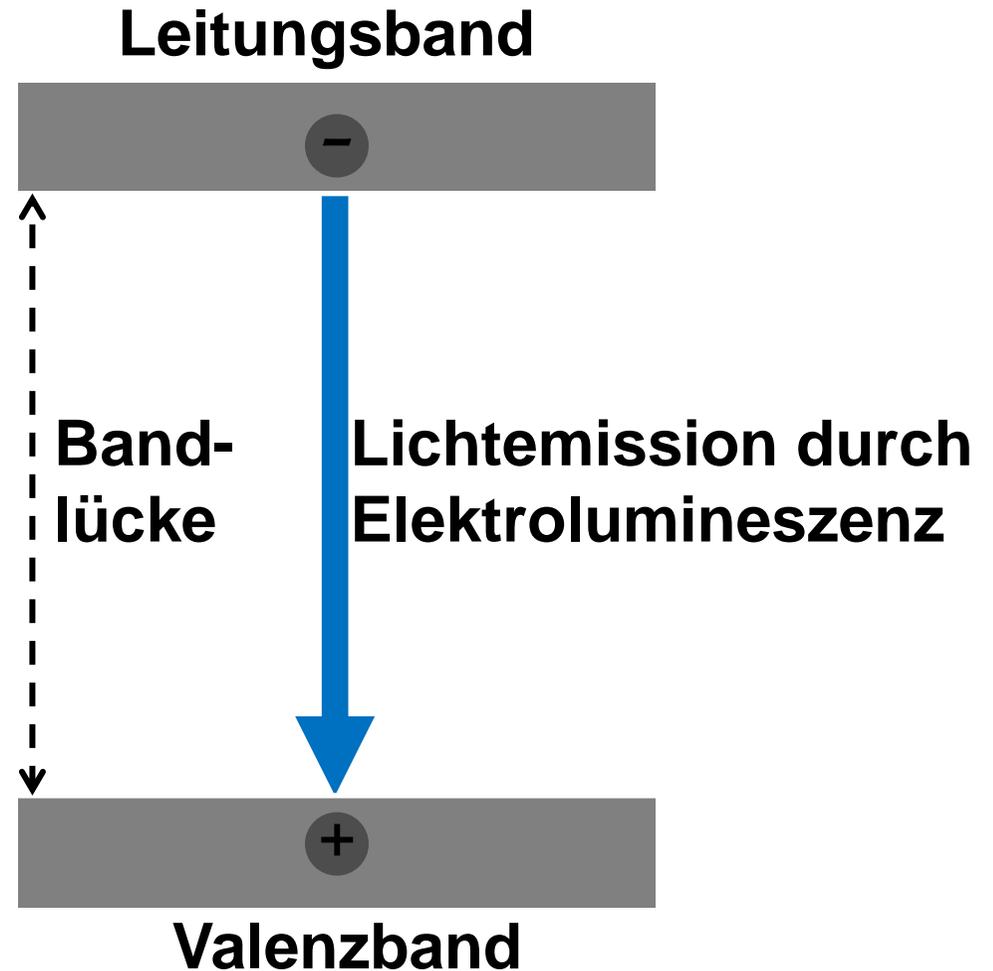
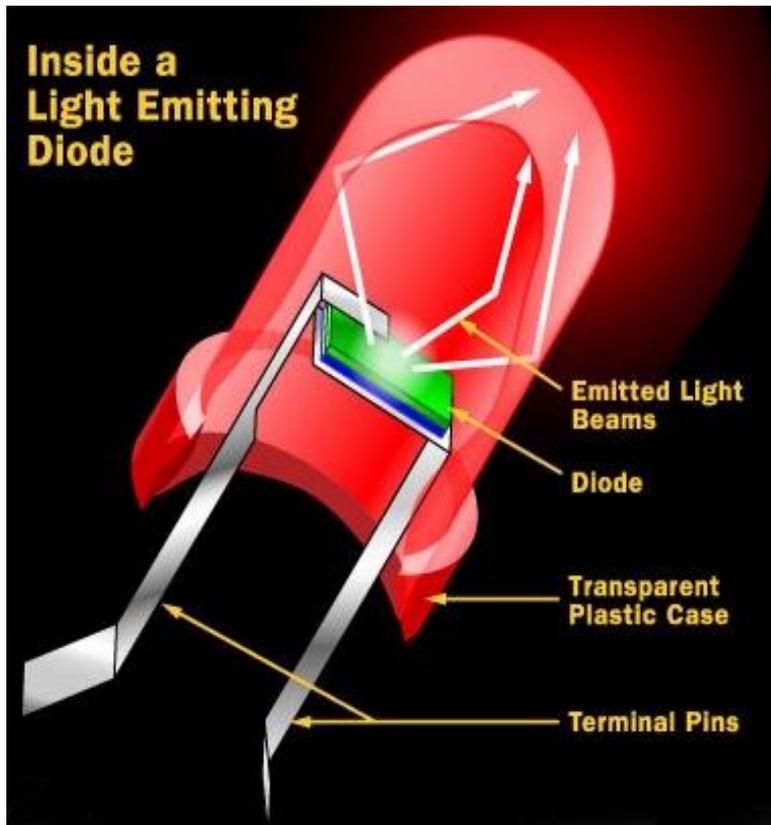


Poly(p-phenylenvinylen)



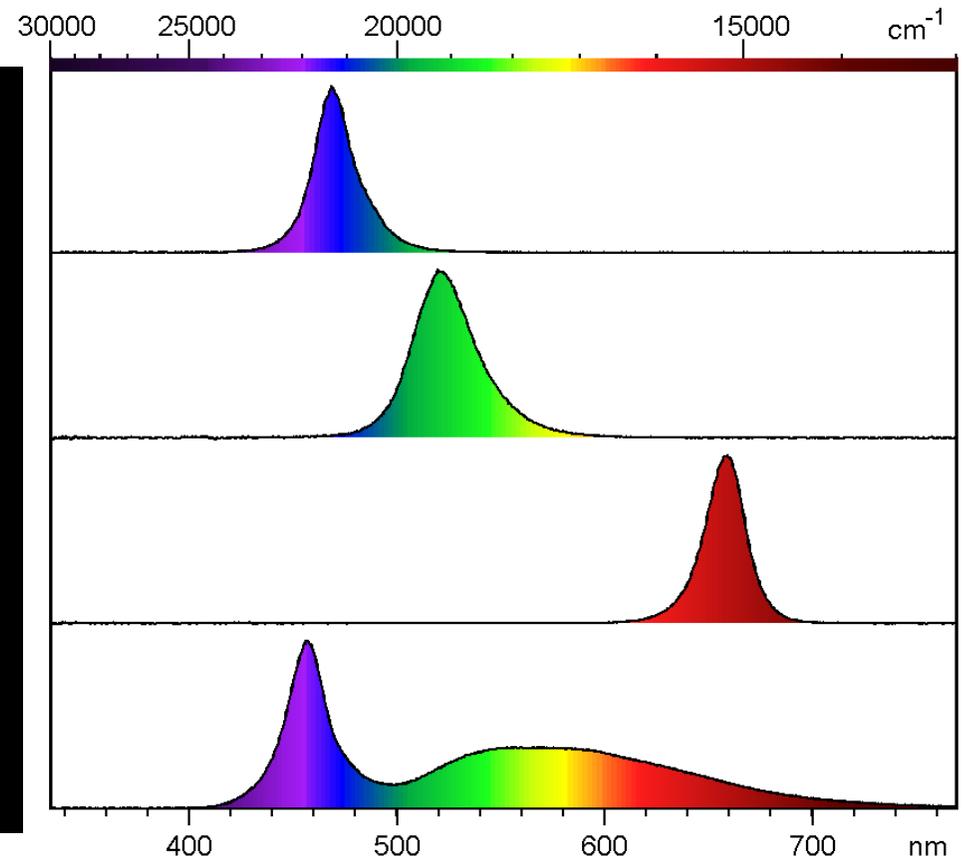
# 3. Halbleiter

## Anorganische Licht emittierende Dioden (LED)



# 3. Halbleiter

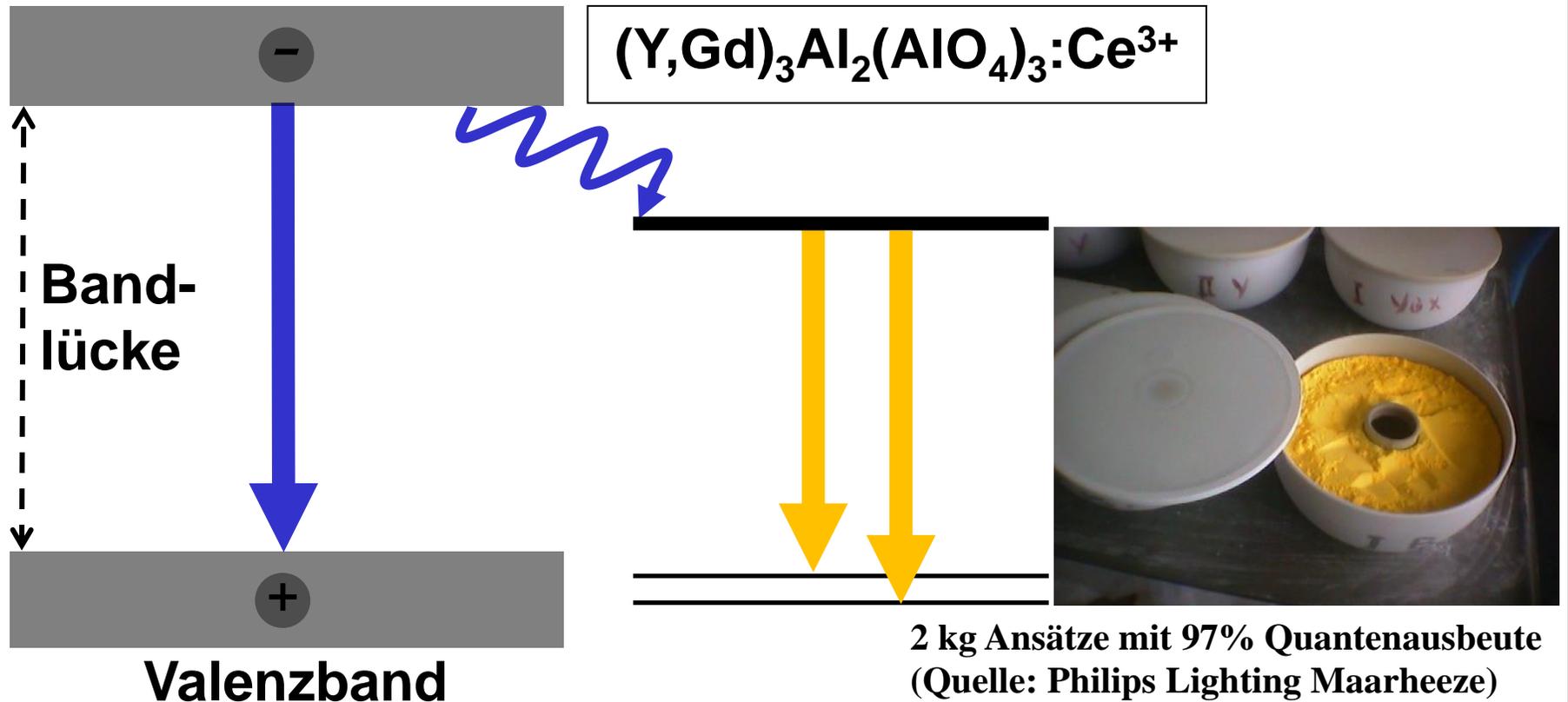
## Anorganische Licht emittierende Dioden (LED)



# 3. Halbleiter

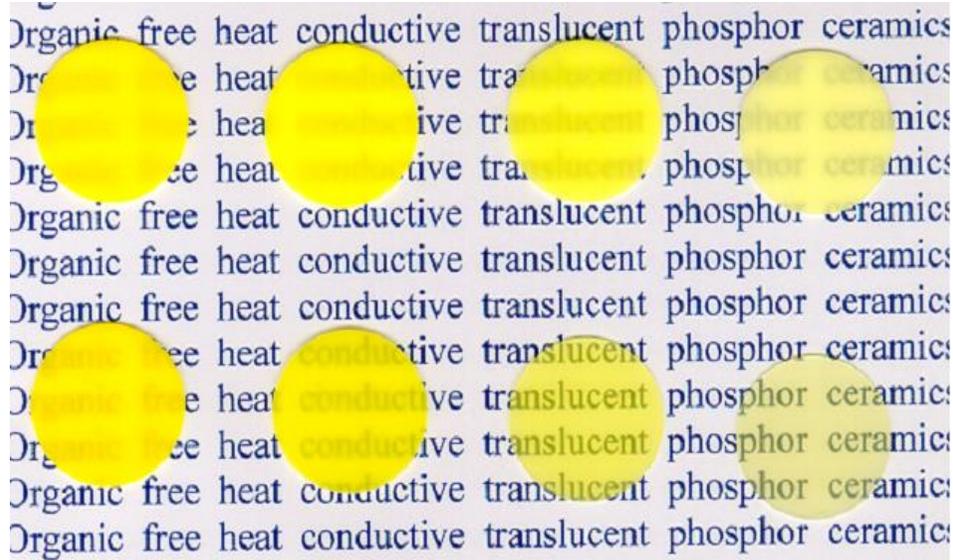
## Weißlicht emittierende Dioden (LED)

Durch partielle Konversion des blauen Lichts mit anorganischen Leuchtstoffen

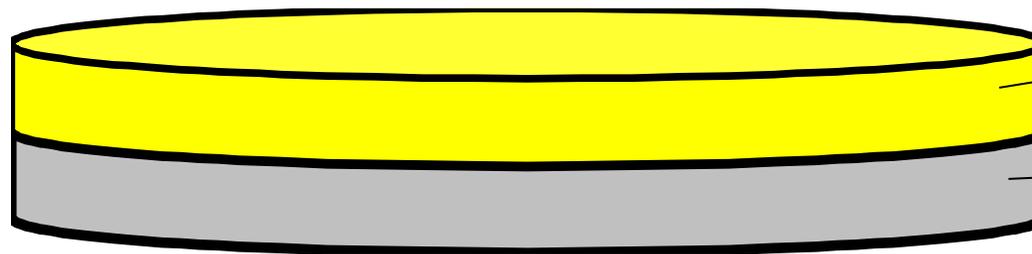


# 3. Halbleiter

## Weißlicht emittierende Dioden



**Lumineszierendes YAG:Ce in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(Philips/Lumileds Lumiramic) für pcLEDs**

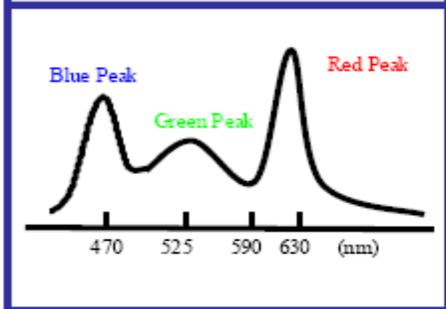
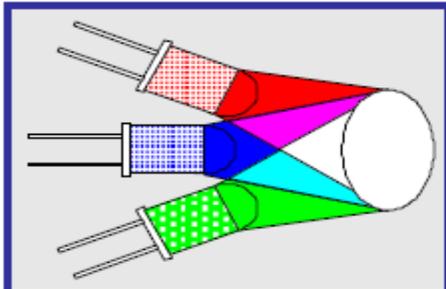


**Polykristallines  
YAG:Ce  
Saphir-  
substrat**

# 3. Halbleiter

## Weißlicht emittierende Dioden: Methoden der additiven Farbmischung

Rot + Grüne + Blaue LEDs

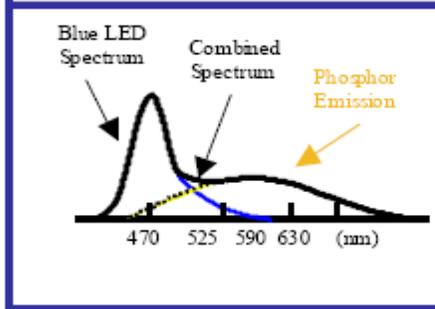
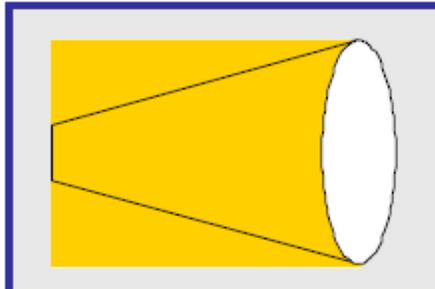


Höchste Effizienz möglich

Einstellbarer Farbpunkt

Schlechte Farbwiedergabe

Blaue LED + gelber Leuchtstoff

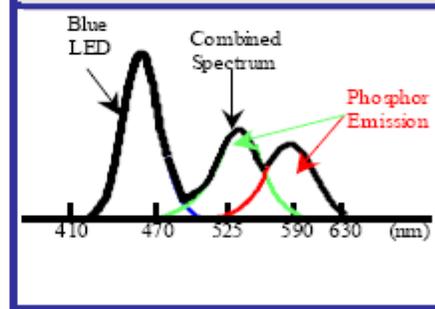
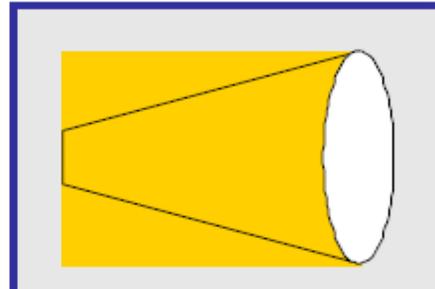


Fixer Weißpunkt

Gute Farbwiedergabe für hohe  $T_c$

Exzellente Stabilität

Blaue LED + RG Leuchtstoffmischung

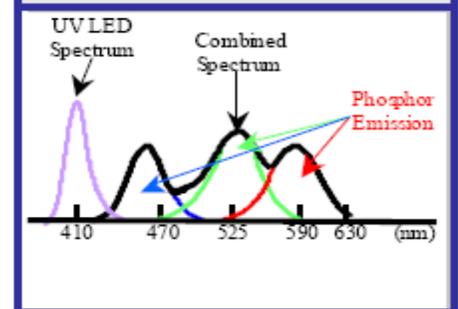
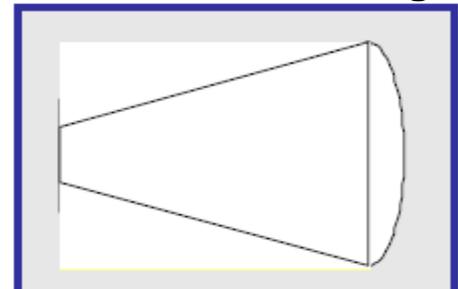


Fixer Weißpunkt

Sehr gute Farbwiedergabe für

Gute Stabilität  
Spektrale WW.

UV LED + RGB Leuchtstoffmischung



Fixer Weißpunkt

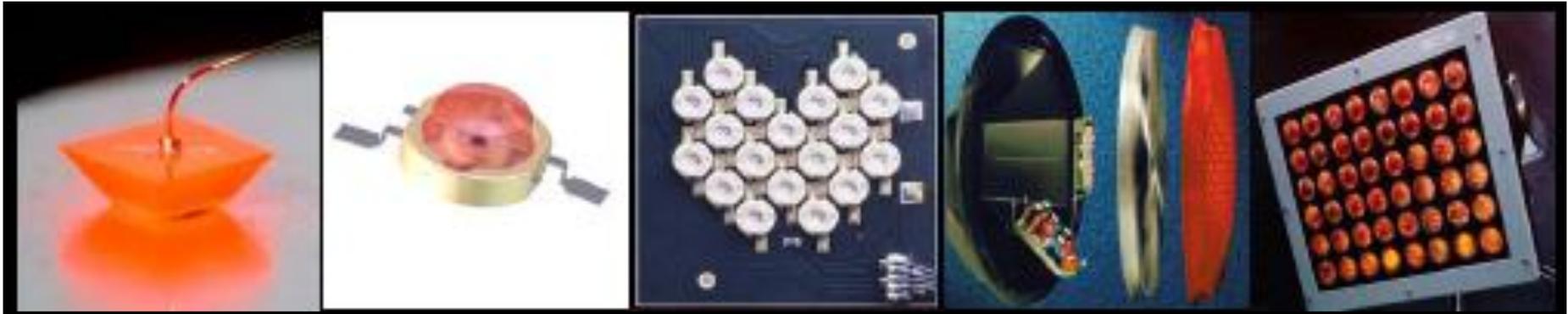
Gute Farbwiedergabe

Alterung durch UV

Einsatz roter ( $\text{Eu}^{3+}$ )  
Linienemitter möglich

# 3. Halbleiter

## Weißlicht emittierende Dioden: Vom Chip zur Leuchte



Level 0

Level 1

Level 2

Level 3

Level 4

Halbleiter

+ Primäroptik  
+ Kontakte  
+ Kühlkörper

+ Leiterplatte

+ Sekundäroptik  
+ Netzteil

+ Rahmen  
+ Halterung  
+ „Design“

LED-Chip

LED-Lampe

LED-Modul

LED-System

LED-Leuchte

*“Analogie zu thermischen Lichtquellen”*

Wolframwendel

+ Glaskolben  
+ Edison-Sockel

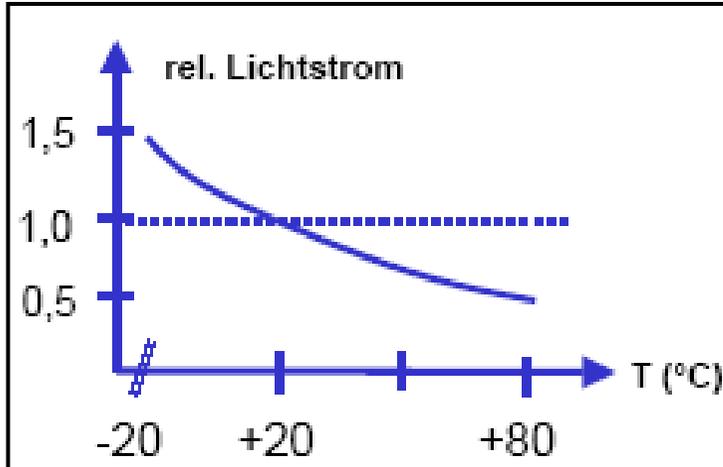
+ Fassung

+ Sekundäroptik

+ Lampenschirm  
+ “Design”

# 3. Halbleiter

## Weißlicht emittierende Dioden: Temperaturproblematik

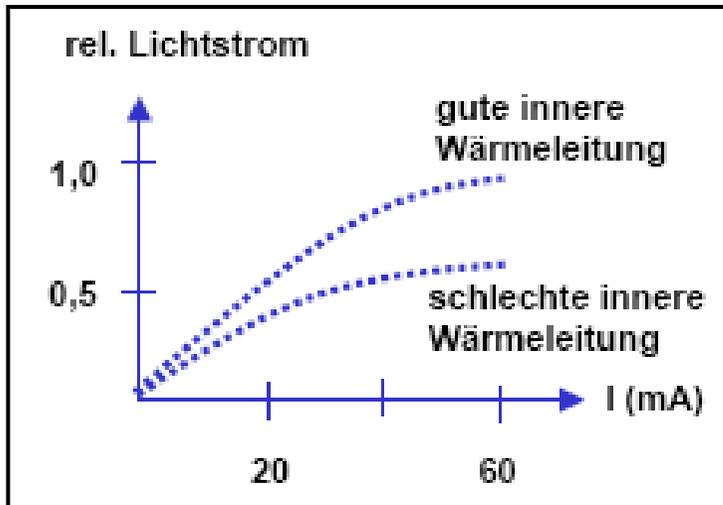


### Primäreffekt

Der Lichtstrom fällt mit der Umgebungstemperatur

⇒ (Al,In,Ga)P ~ 0,7% pro °C

⇒ (Al,In,Ga)N ~ 0,1% pro °C



### Sekundäreffekt

- Abnahme der Linearität
  - Farbpunktverschiebung
  - Abnahme der Lebensdauer der LED-Lampen bzw. der LED-Module
  - Gute thermische Leitfähigkeit (direkte Kühlung des p/n-Übergangs)
- ⇒ Effektive äußere Kühlung (Kühlrippen, Luftkonvektion)

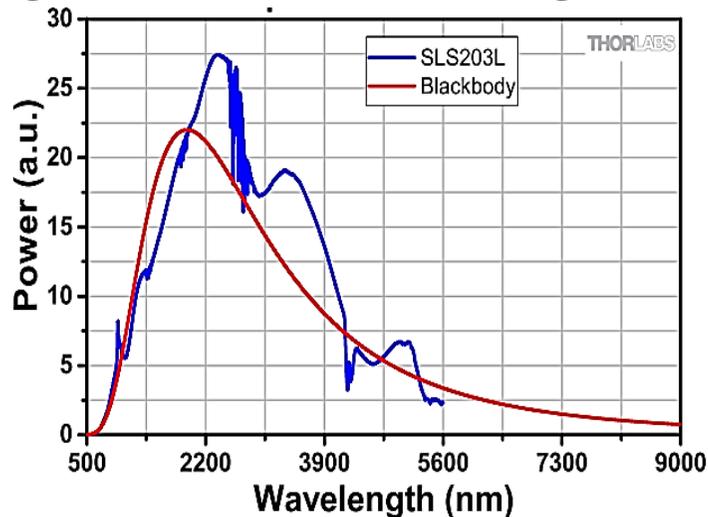
# 3. Halbleiter

## NIR Strahlungsquellen

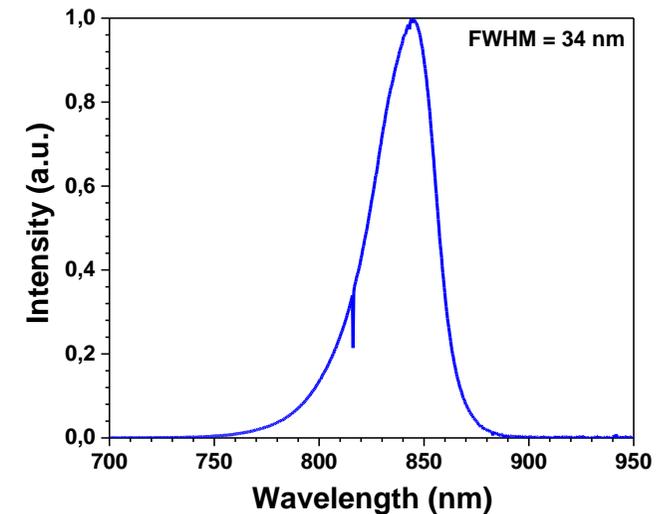
- (Halogen)Glühlampen
- Siliciumcarbid basierte Heizelemente (Globar®)
- Nernst-Lampe
- GaAs oder (Al,Ga)As LEDs

} Niedrige Effizienz

Spektrum eines Globars® SLS203L im Vergleich zu Planck-Strahlung bei 1500 K



Emissionsspektrum einer 3 W 850 nm LED

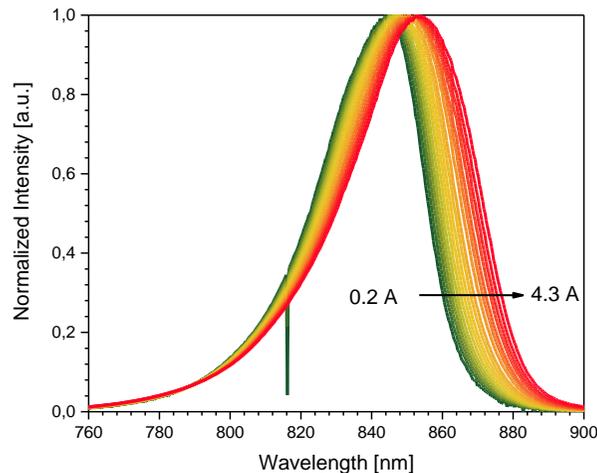


# 3. Halbleiter

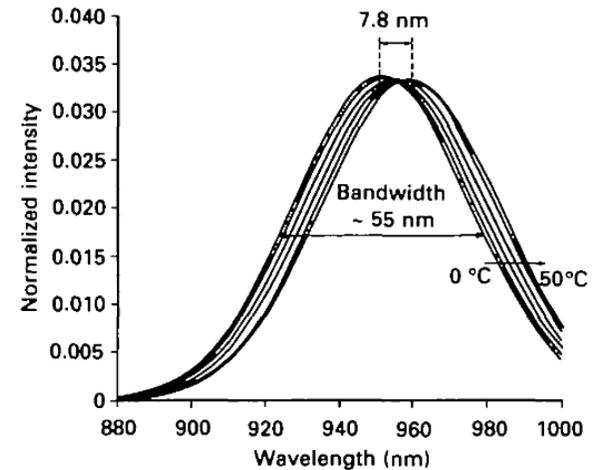
## Probleme NIR emittierender LED

- Schmales Emissionsspektrum
- Geringe thermische Stabilität
- Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit
- Verschiebung des EL Spektrums mit der Stromstärke, Lebensdauer und Temperatur

Emission spectra of an LED array comprising 10 x 3 W 850 nm LEDs measured upon increasing drive current



Shift in emission spectrum of infrared LED with an increase of ambient temperature from 0 °C to 50 °C



Lit.: K.J. Reynolds et al., Br. J. Anaesth. 67 (1991) 638

# 3. Halbleiter

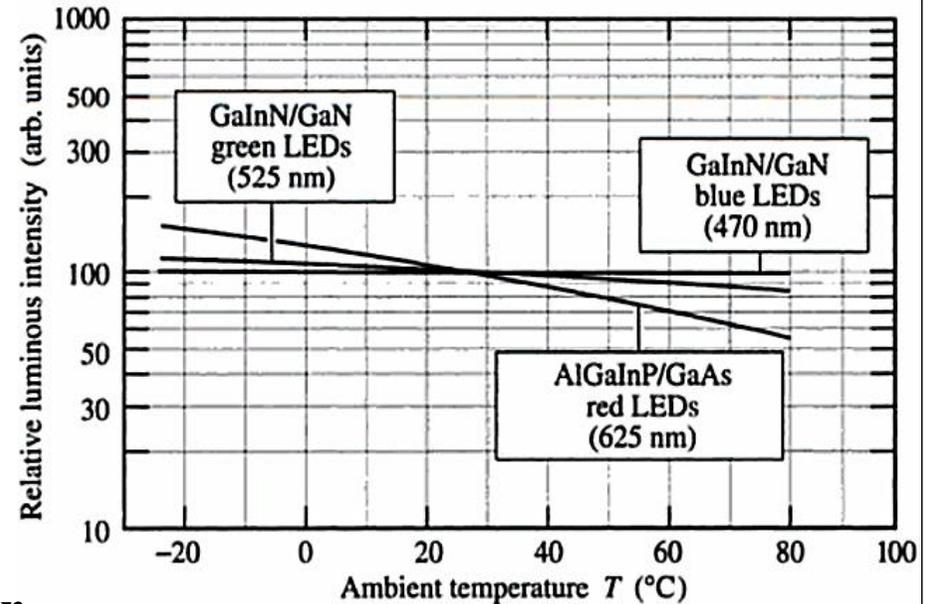
## Leuchtstoffkonvertierte NIR emittierende LED

Vorteile blau oder UV emittierender  
(In,Ga)N Halbleiterchips

- Hohe thermische Stabilität
- Hohe Konversionseffizienz (engl.: WPE)
- Geringer spektrale Verschiebung mit der Temperatur
- Sehr hohe Lebensdauer

Anforderung an NIR emittierende Konverter

- Hohe thermische Löschttemperatur ( $T_{1/2} > 450 \text{ K}$ )
- Spektrale Konsistenz
- Starke Absorptionsbande bei der LED Chip Emission
- Hohe externe Quantenausbeute



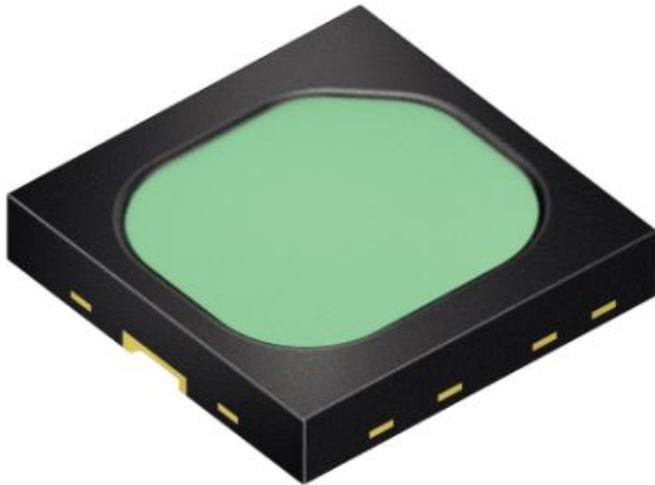
Typischer Lichtstrom blauer (Ga,In)N/GaN,  
grüner (Ga,In)N/GaN, und roter  
(Al,Ga,In)P/GaAs LED als Funktion der  
Umgebungstemperatur

Lit.: E.F. Schubert, Light-Emitting Diodes,  
Cambridge University Press, 2003

# 3. Halbleiter

## Leuchtstoffkonvertierte NIR emittierende LED

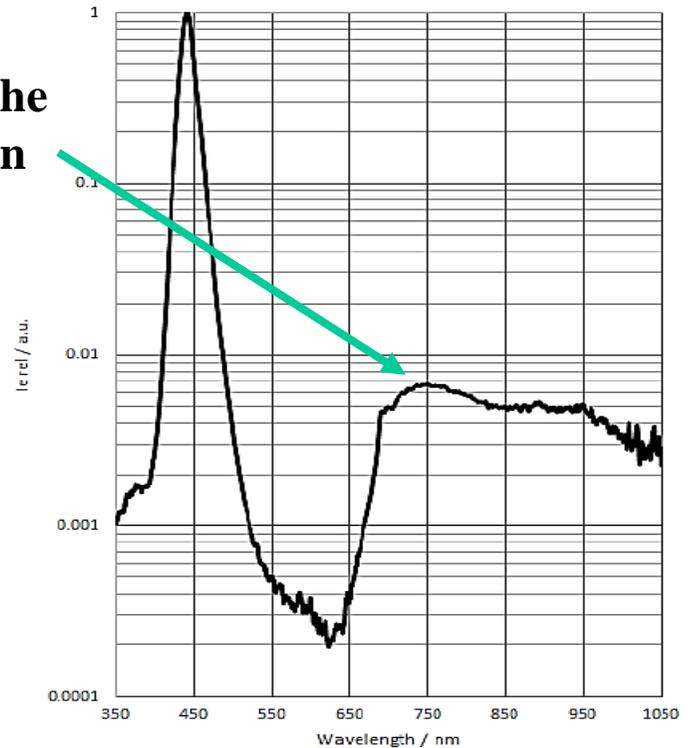
### 1. Beispiel: Osram 2016 mit einem Cr<sup>3+</sup> aktivierten Leuchtstoff



SFH 4735 Osram Opto Semiconductors

Grüne Körperfarbe und breitbandiges  
NIR Emissionsspektrum: Cr<sup>3+</sup> Leuchtstoff

recht schwache  
NIR-Emission



Emissionsspektrum der SFH 4735 LED

# 3. Halbleiter

## Leuchtstoffkonvertierte NIR emittierende LED: NIR Emitter

### Übergangsmetallionen

- meist **breitbandige Emission**
- **Absorption relativ stark** aufgrund spin-erlaubter 3d-3d Übergänge
- teilweise starke thermische Löschung

### Lanthanoidionen

- z.B.  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  oder  $\text{Yb}^{3+}$
- zeigen **nur Linienemission**
- **schwache Absorption** aufgrund verbotener 4f-4f Übergänge
- meist sehr hohe

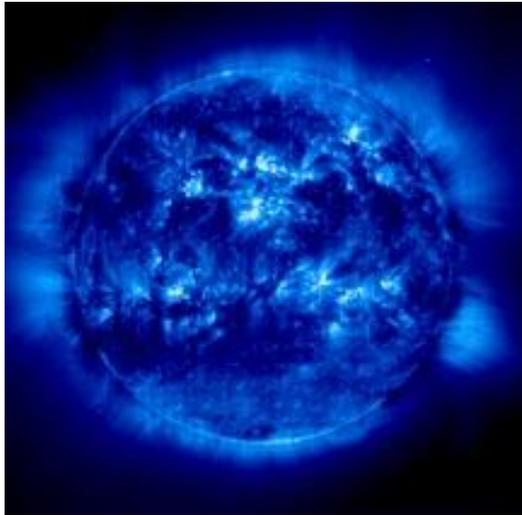
Aktivator	$\lambda_{\text{em,max}}$	Beispiele für Wirtsverbindungen
$\text{Mn}^{4+}$	730 nm	$\text{SrLaAlO}_4$ , $\text{CaLaMgSbO}_6$
$\text{Mn}^{6+}$	1100 nm	$\text{BaSO}_4$
$\text{Cr}^{3+}$	850 nm	$\text{Sr}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7$
$\text{Cr}^{4+}$	1250 nm	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$
$\text{Cu}^{2+}$	910 nm	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$
$\text{Ni}^{2+}$	1600 nm	$\text{KMgF}_3$
$\text{Co}^{2+}$	3200 nm	$\text{ZnSe}$
$\text{Eu}^{2+}$	840 nm	$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
$\text{Nd}^{3+}$	1060 nm	$(\text{Y,Gd,Lu})(\text{Al,Sc,Ga})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$
$\text{Ho}^{3+}$	2280 nm	$(\text{Y,Gd,Lu})(\text{Al,Sc,Ga})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$
$\text{Er}^{3+}$	1550 nm	$(\text{Y,Gd,Lu})(\text{Al,Sc,Ga})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$
$\text{Yb}^{3+}$	980 nm	$(\text{Y,Gd,Lu})(\text{Al,Sc,Ga})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$

# 3. Halbleiter

## Solarstrahlung

Sonne:  $d_{\text{äquatorial}} = 1,39 \text{ Mill. km}$

Oberfläche  $T_s \sim 5780 \text{ K}$



$6,4 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$

Strahlungsleistung  $L_{\odot} = 4\pi r_{\text{Erdorbit}}^2 E_s$   
 Strahlungsleistungsdichte  $= L_{\odot} / 4\pi r_{\odot}^2$   
 Energiefluss pro Tag  
 Energiefluss pro Jahr

$3,85 \cdot 10^{26} \text{ W}$   
 $6,4 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$   
 $3,3 \cdot 10^{31} \text{ J/d}$   
 $1,24 \cdot 10^{34} \text{ J/a}$

Erde:  $d_{\text{äquatorial}} = 12756 \text{ km}$

$\sigma T_E^4, T_E = 255 \text{ K}$

Albedo  $\sim 29\%$

$E_s = 1368 \text{ W/m}^2$



Zum Vergleich:  
 Globaler anthropogener  
 Energieverbrauch 2015  
 $\sim 5,2 \cdot 10^{20} \text{ J/a}$   
 $\sim 15\% \text{ der Biomasse}$

# 3. Halbleiter

**Globalstrahlung: Extraterrestrische Solarkonstante bei  $d = 1 \text{ AU}$ :  $E_s = 1368 \text{ W/m}^2$**

**Kreisfläche =  $\pi r^2$  / Oberfläche =  $4\pi r^2 \Rightarrow 1/4$**

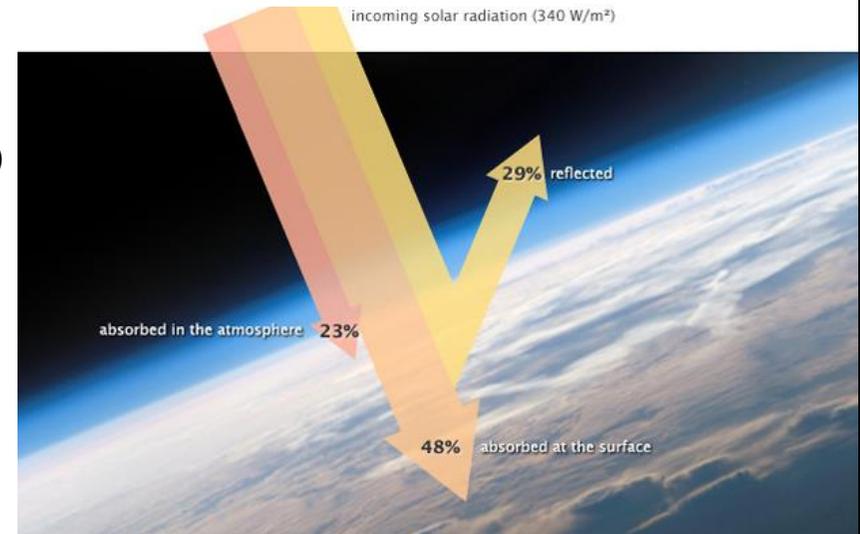
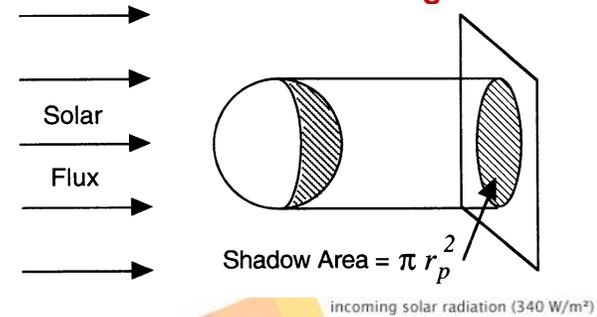
**Eingehende Solarstrahlung  $E_s/4 = 342 \text{ W/m}^2$**

**Reflexion durch Wolken**

**Atmosphäre & Oberfläche  $99 \text{ W/m}^2$  (Albedo  $\sim 0,29$ )**

**Absorption Erdoberfläche  $164 \text{ W/m}^2$**

**Absorption Atmosphäre  $79 \text{ W/m}^2$   
 $243 \text{ W/m}^2$**



**Wirkungen der Globalstrahlung:**

**Erwärmung** → Schmelzen und Sublimation von Eis, Schnee und Wasser

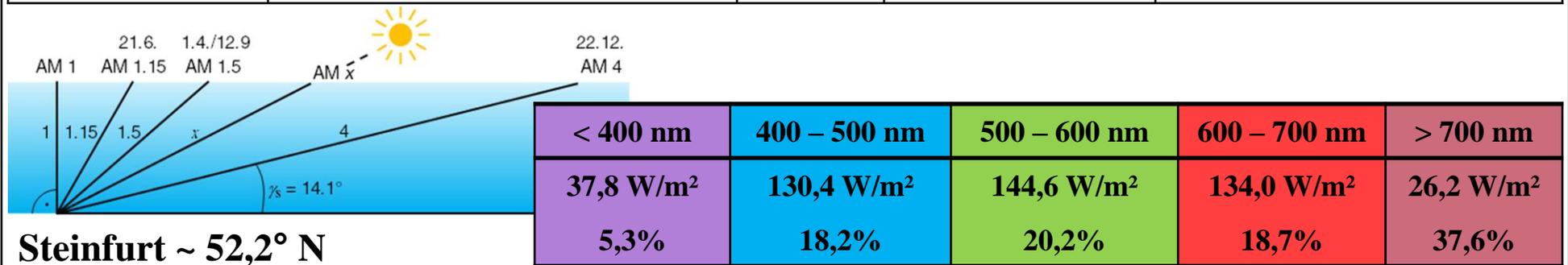
**Verdampfung** → Wind, Wolken und Strömungen

**Photosynthese** → Biomassebildung  $\sim 3,0 \cdot 10^{21} \text{ J}$

# 3. Halbleiter

## Globalstrahlung: Normwerte und spektrale Verteilung

Bestrahlungssituation	Standard	Bestrahlungsstärke (Wm <sup>-2</sup> )		
		Total	250 - 2500 nm	250 - 1100 nm (~ Si PV)
(Air Mass)	WMO Spectrum	1368		
AM 0	ASTM E 490	1353	1302,6	1006,9
AM 1	CIE Publication 85, Tab. 2		969,7	779,4
AM 1,5 D	ASTM E 891	768,3	756,5	584,7
AM 1,5 G	ASTM E 892	963,8	951,5	768,6
AM 1,5 G	CEI/IEC* 904-3	1000	987,2	797,5

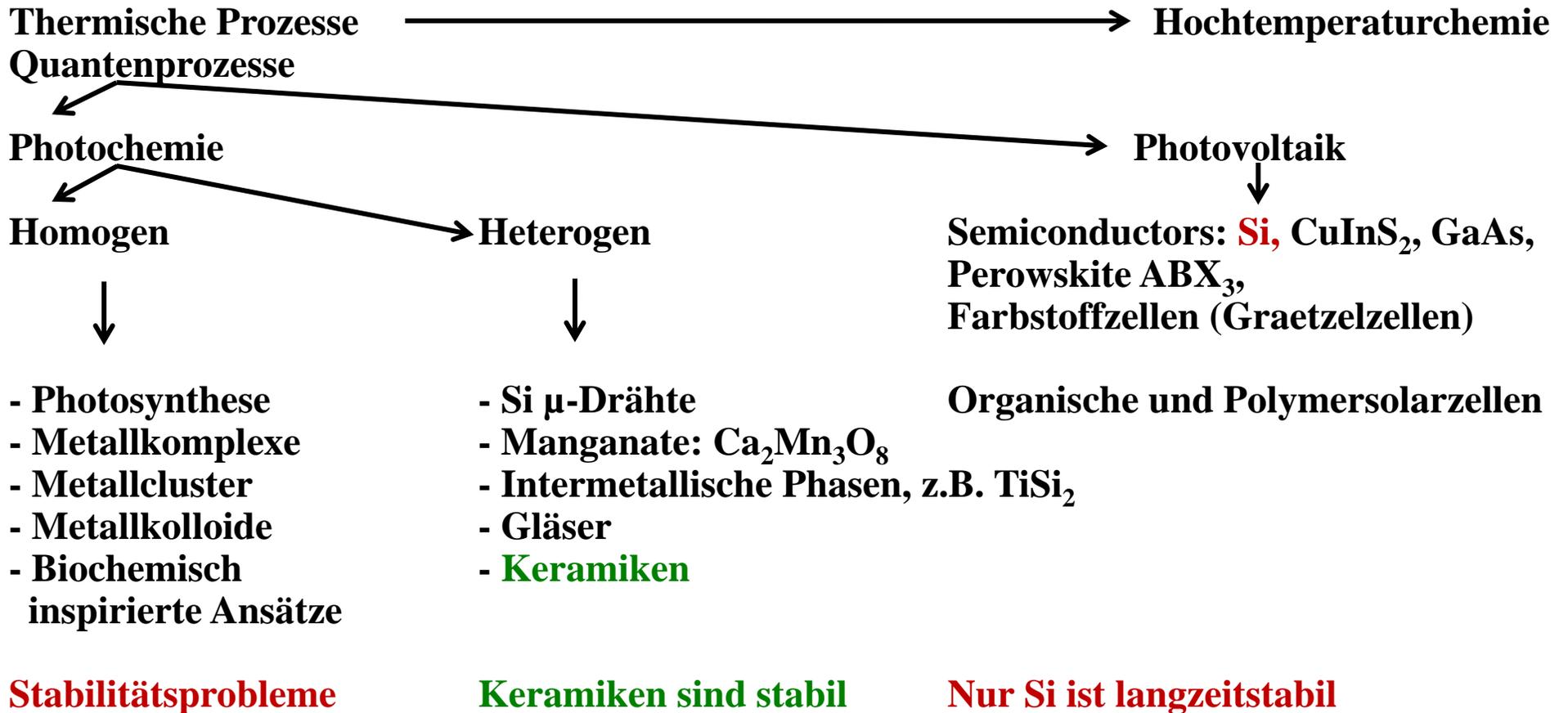


Steinfurt ~ 52,2° N

Wintersonnenwende (21/22.12) ⇒ Sonnenhöhenwinkel mittags ~ 14,3° ~ AM 4

# 3. Halbleiter

## Globalstrahlung: Nutzungsoptionen



# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Stahlproduktion, Halbleiter und PV-Anlagen

**Ferrosilicium** **8 – 13% (FeSi10), 87 – 95% (FeSi90)**

**Deoxidation von Stahl, Legierungen mit Fe, Al, Cu**

**Technisches Silicium** **98,5% (Si98) bzw. 99,7% (Si99)**

**Chemische Industrie: Synthese von Silikonen**

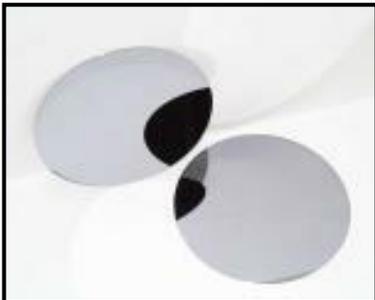
**Hochreines Silicium** **99,9999999%, polykristallin**

**Solarzellen, Photodioden**

**Hochreines Silicium** **99,99999 – 99,9999999%, einkristallin**

**Siliciumscheiben („Wafer“)**

Reinheit  
↓



# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Halbleiter

**Vakuum  
röhren**



(a)

**Diskrete  
Transistoren**



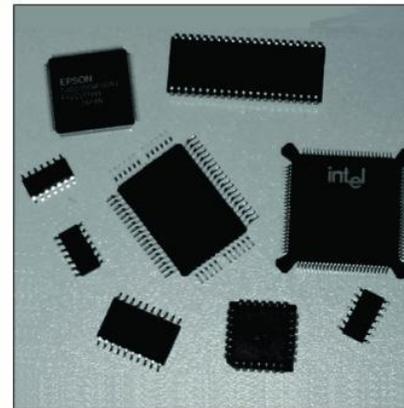
(b)

**SSI und MSI  
Integrierte  
Schaltungen**



(c)

**VLSI  
“Surface-Mount”  
Schaltungen**



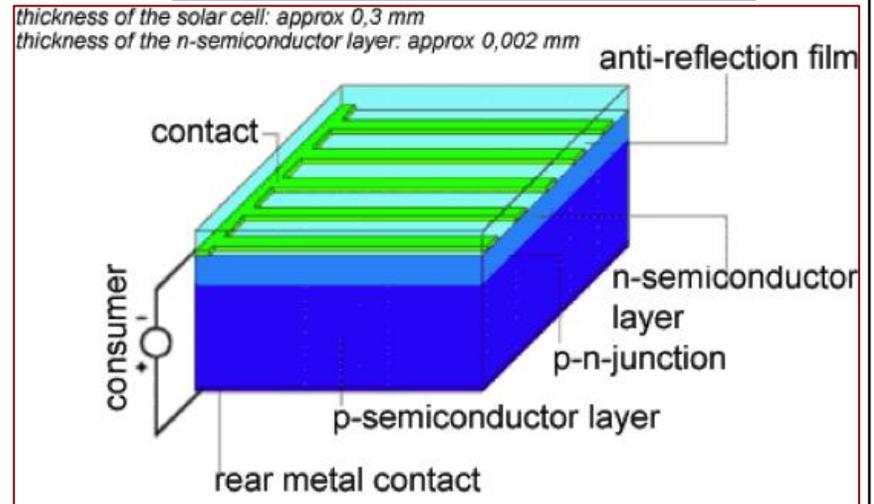
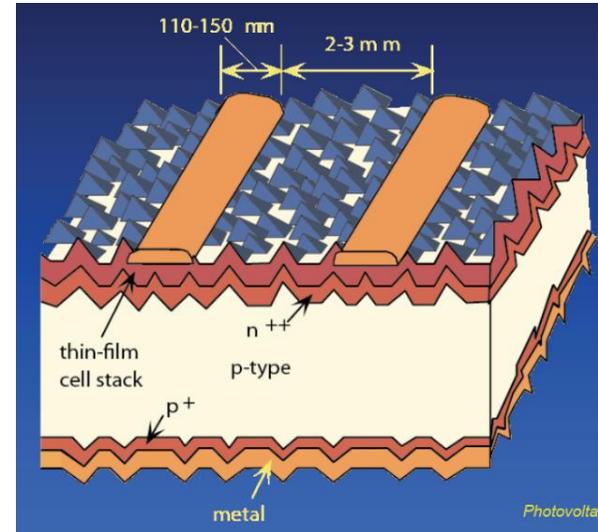
(d)



# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Solarzellen

Erste praktische PV Zelle: Chapin, Fuller und Pearson demonstrieren eine Si-Zelle mit etwa 6% Effizienz in den Bell Laboratorien in 1954

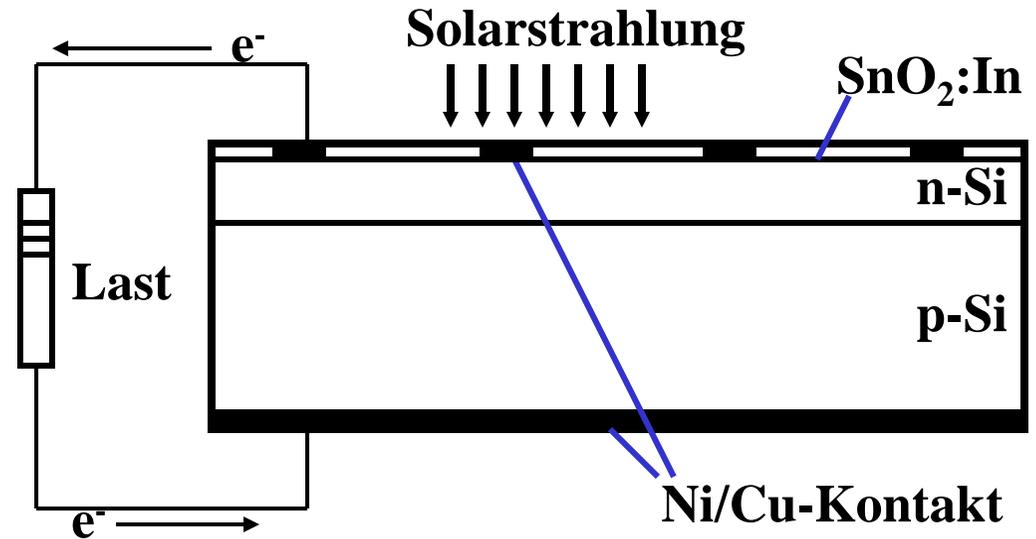


# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Solarzellen

### Verlustprozesse

- Reflexion
- Thermalisierung ( $\eta_{\text{maximal}}$ )
- Ladungsträgerrekombination
  - durch Verunreinigungen
  - an der Oberfläche



Kristallines Silicium hat eine opt. Bandlücke von 1,107 eV  $\Rightarrow$  Absorption > 1100 nm

Material	$E_G$	$\eta_{\text{Maximal}}$	$\eta_{\text{Labor}}$	$\eta_{\text{Produktion}}$	Anwendungsbereiche
kristallines Si	1,1 eV	44%	24%	14...17%	Raumsonden, Satelliten
amorphes Si	1,7 eV	37%	13%	7...10%	terrestrische Solarzellen

# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Solarzellen

### Materialien

- Si: amorph, polykristallin, einkristallin
- CdTe, GaAs, Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS)
- Farbstoffe, Perowskite

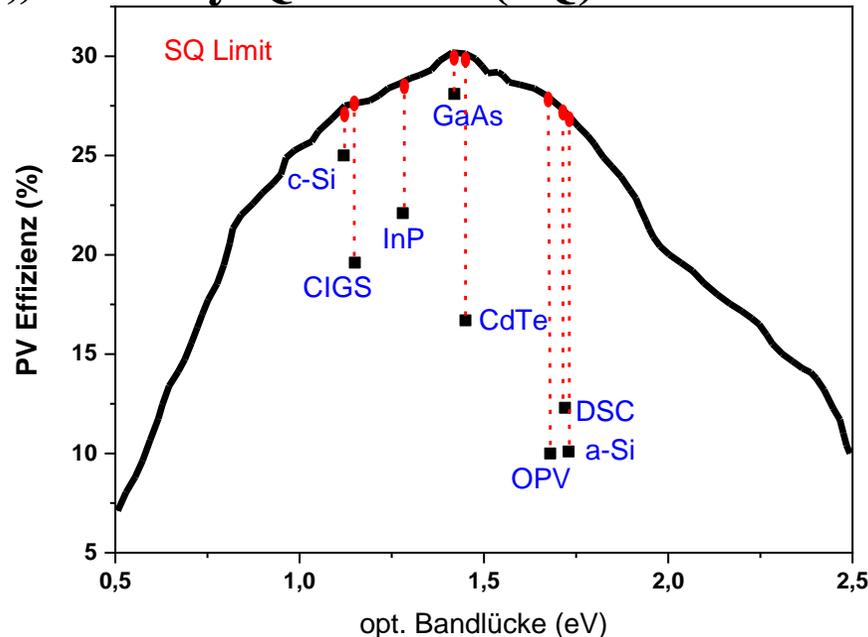
### Effizienzbereich $\eta$

8 - 22%

12 - 25%

2 - 3%

„Shockley-Queisser\* (SQ) limit“ → PV Effizienz < 30%!



Optimale Bandlücke = 1.34 eV ⇒ GaAs

Lit.:

- M.B. Prince, JAP 26 (1955) 534
- J. Loferski, JAP 27 (1956) 777
- W. Shockley, H.J. Queisser, JAP 32 (1961) 510

# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Solarzellen

### Dickschicht-Solarzellen

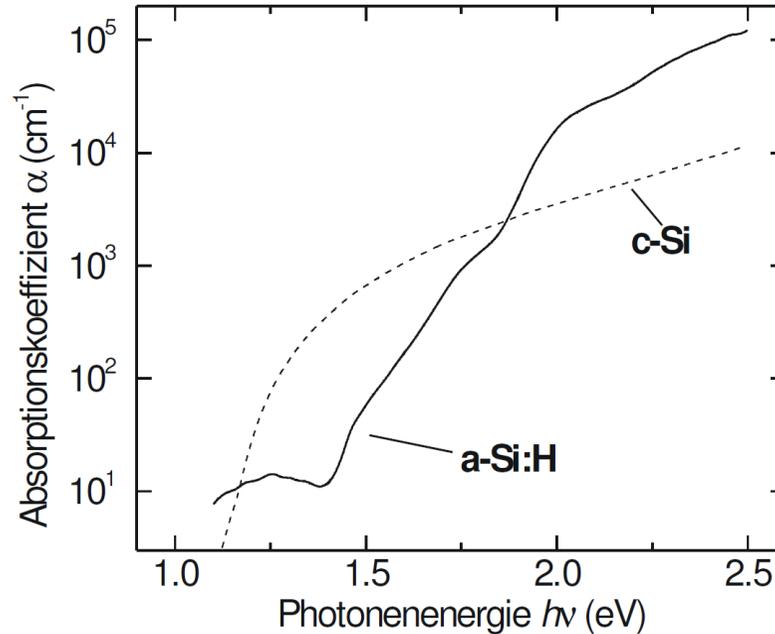
Bezeichnung	Abkürzung	Beschreibung	Typischer Wirkungsgrad
Monokristallines Si	c-Si	Regelmäßige, periodisch wiederkehrende Strukturbausteine	18%
Polykristallines Si	pc-Si	Statistische Verteilung der Orientierung einkristalliner Bereiche	15%

### Dünnschicht-Solarzellen

Amorphes Si	a-Si:H	Bindungslängen und –Winkel weichen in der Fernordnung immer weiter von der Struktur des c-Si ab	8%
-------------	--------	---	----

# 3. Halbleiter

## Silizium-Anwendungen: Solarzellen



Quelle: Dissertation des Instituts für physikalische Elektronik der Uni Stuttgart, Christian Koch

Nur sehr dünne Schichten sind notwendig (Absorption im sichtbaren Spektralbereich (1,5 - 3,1 eV) ist sehr hoch) → Kostenreduktion

→ Zum Vergleich

	c-Si	a-Si:H
Dicke	10 $\mu\text{m}$	100 nm