

Vorlesung AC für L3 SoSe 2020: Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Literatur:

Müller, U.: Anorganische Strukturchemie, 6. Auflage, Vieweg/Teubner

Smart/Moore: Solid State Chemistry, An Introduction, 3. Ed., CRC Press Book

West, R. A.: Basic Solid State Chemistry, 2. Ed., Wiley Verlag

Diverse Abb. aus Internetquellen...

Struktur-Eigenschafts- Beziehungen

- Eigenschaften von Festkörpern i.d.R. anisotrop.
- elektrische, magnetische, chemische ~
- nutzlos, wenn mechanische Eigenschaften nicht passend:
- Elastizität, Zug- u. Druckfestigkeit, Verformbarkeit, Härte u. Kompressibilität, Sprödigkeit, Spaltbarkeit.

Mechanische Eigenschaften

- sind abhängig von Art und Struktur (Anordnung) der chemischen Bindungen
- Bp. Diamant: Netzwerk kovalenter Bindungen → Härte, Druckfestigkeit, Zugfestigkeit (MOHS-Skala: Härte 10)
- Bp. Graphit, Talk, MoS₂: → Härte 1; Anwendung als Schmier-, Gleit-, Trennmittel

Mechanische Eigenschaften

- Bp. Ionenkristalle (NaCl; Härte 2 und CaF₂; Härte 4): mittlere Härten; Spaltbarkeit:

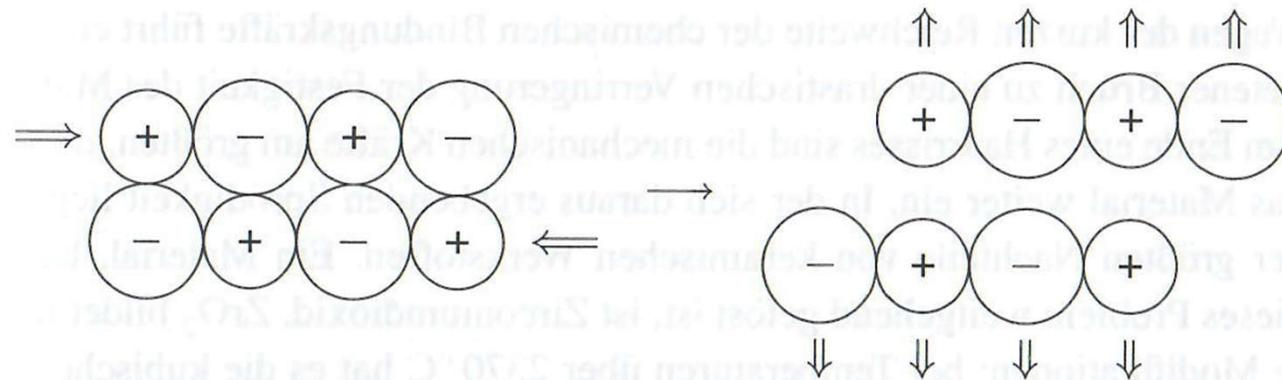
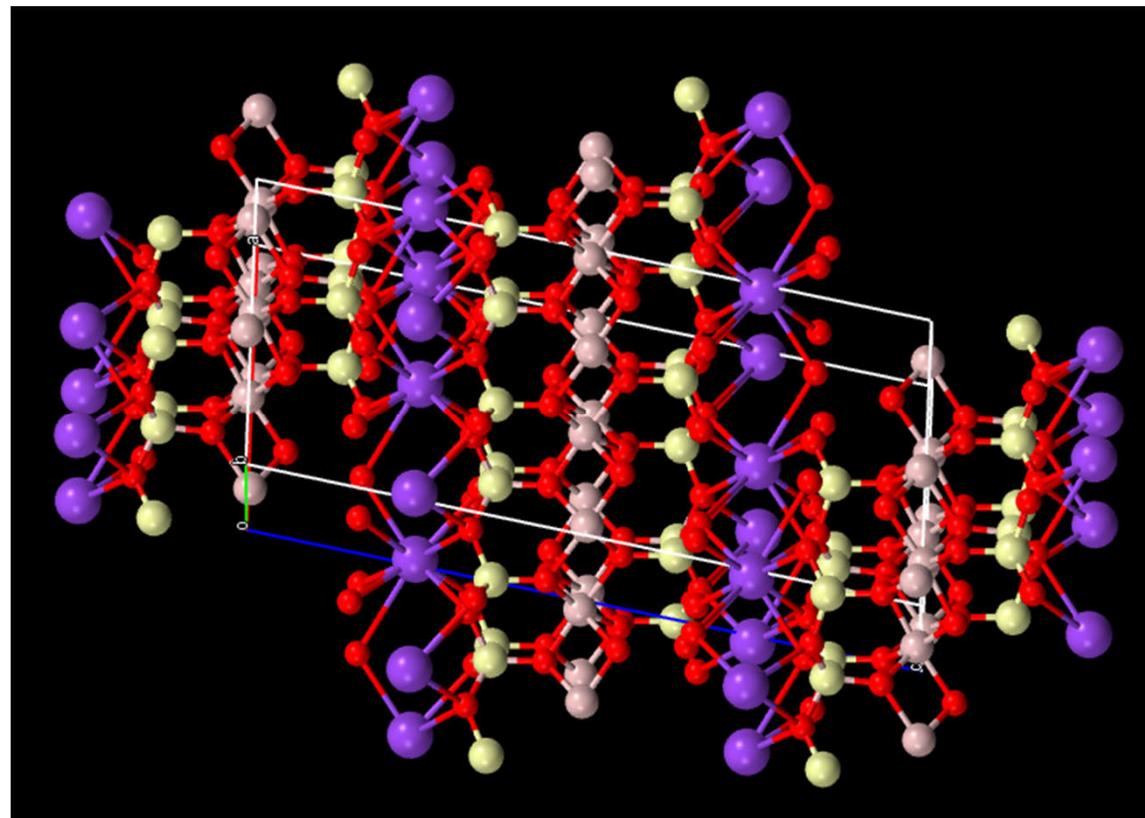


Abb. 19.1: Scherkräfte auf einen Ionenkristall (links) führen zur Spaltung (rechts)

Mechanische Eigenschaften

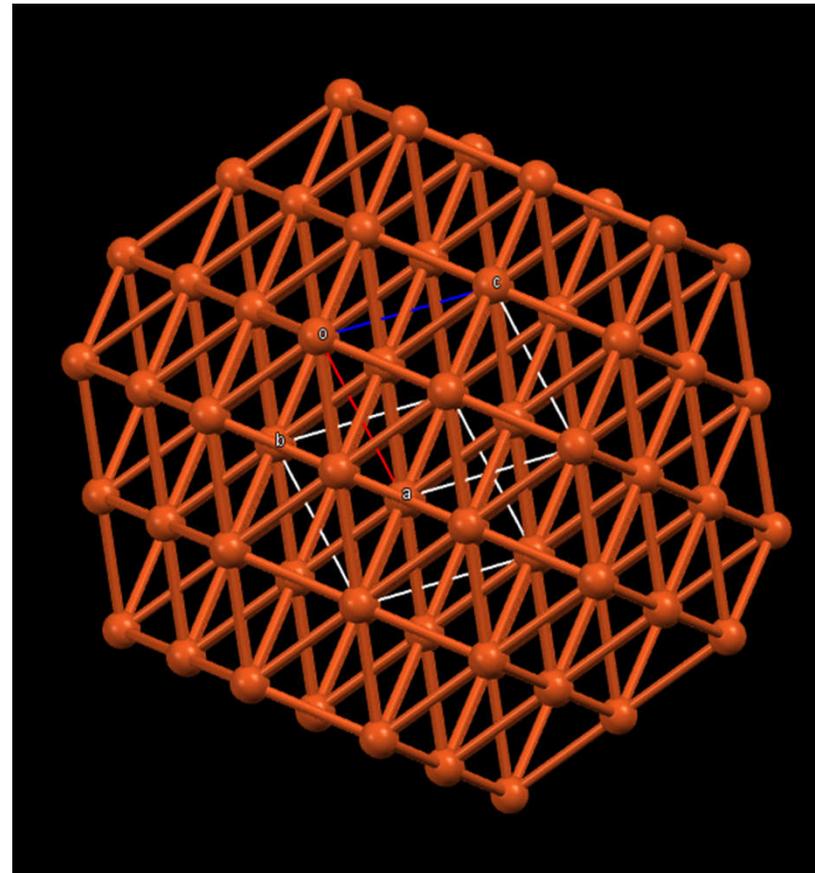
- Bp. Glimmer: Anionische Silikat-Schichten, durch Kationen (ionisch) gebunden.

→ Spaltbarkeit parallel der Schichten



Mechanische Eigenschaften

- Bp. Metalle: Duktilität (Verformbarkeit), Schichtaufbau; keine Spaltbarkeit, da metallische Bindung.



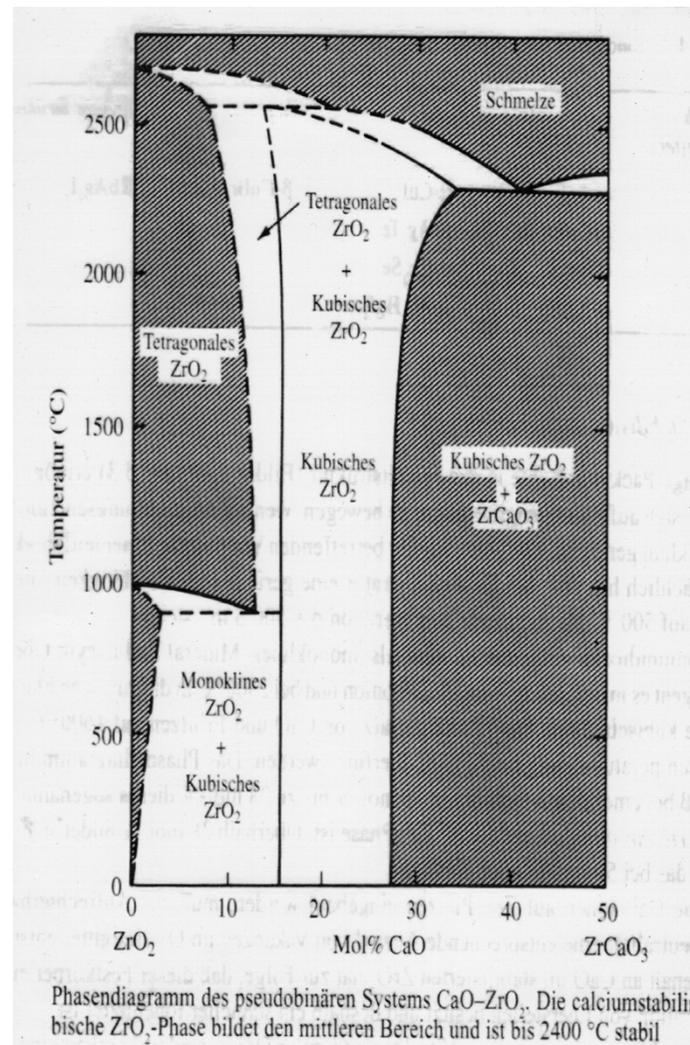
Mechanische Eigenschaften

- Bp. Keramische Werkstoffe:
Oxide, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, Silikate
Nitride, BN, AlN, Si₃N₄
Carbide, B₄C, SiC, WC
- sind spröde (nicht duktil); Rissbildung, Brüche
- Interessante Lösung für ZrO₂....

Mechanische Eigenschaften

- Bp. ZrO_2 : Schließen von Haarrissen durch Phasenumwandlung am Bruch.
- Phasendiagramm zeigt kub. HT-Form ($T > 2370^\circ\text{C}$), tetragonale HT-Form ($1170^\circ\text{C} < T < 2370^\circ\text{C}$) und für $T < 1170^\circ\text{C}$ monoklinen Baddeleyit ($\Delta V = +7\%$).
- Zusatz von $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow$ Stabil. der tetrag. HT-Form bei RT; Riss \rightarrow Umwandlung von tetragonal nach monoklin.

Phasendiagramm ZrO_2/CaO



Elektrische Eigenschaften

- **Piezelektrischer Effekt:**
Bp. Quarz; SiO_2 , aufgebaut aus SiO_4 -Tetraedern \rightarrow polar kovalentes Netzwerk

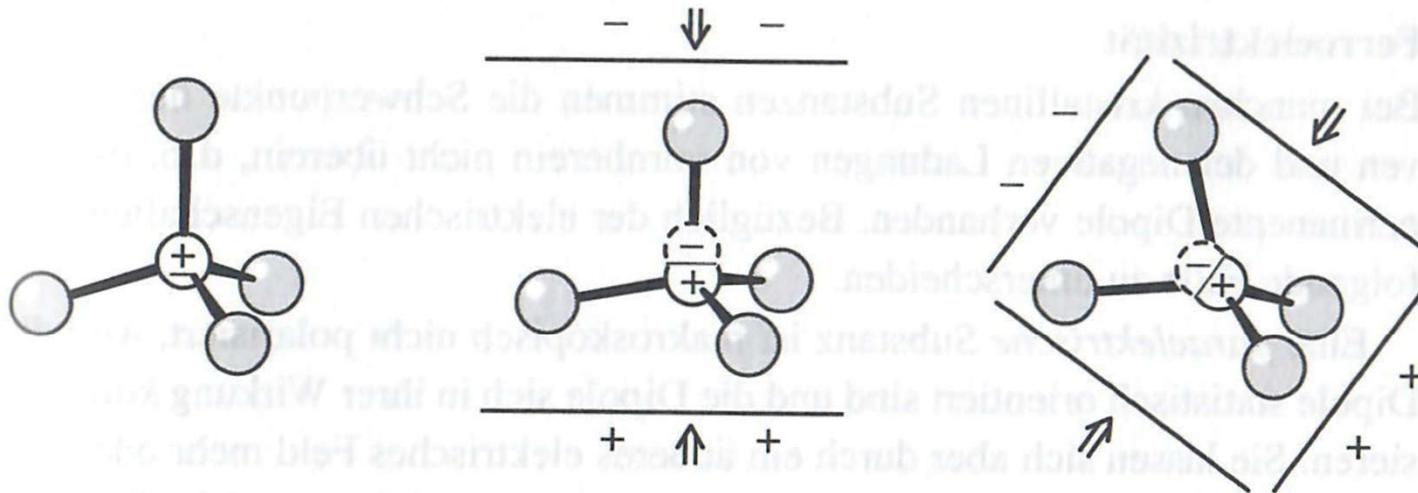


Abb. 19.2: Zur Deutung des piezelektrischen Effektes: Durch äußeren Druck verursachte Deformation eines Koordinationstetraeders und die resultierende Verschiebung der Ladungsschwerpunkte

Elektrische Eigenschaften

- Bei Druck aus entsprechender Richtung
→ Ladungstrennung, da Zentralatom (Si) nicht mehr im geometrischen Schwerpkt.
- Nur bei bestimmten Symmetrieeigenschaften und Raumgruppen möglich.
- Effekt ist umkehrbar.
- Bp.: Zinkblende, Turmalin, Quarz u.a.
- Viele Anwendungen.....

Elektrische Eigenschaften

- Anwendungen **piezoelektrischer** Kristalle: Uhren, PC, Beschleunigungssensor, Seismometer, Drucktasten, Mikrophone, Ultraschallgeber, Helicopterrotoren
- Häufig eingesetzt: PZT = $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$
verzernte Perowskit-Struktur, einstellbare Frequenz durch Variation Ti/Zr-Verhältnis

Elektrische Eigenschaften

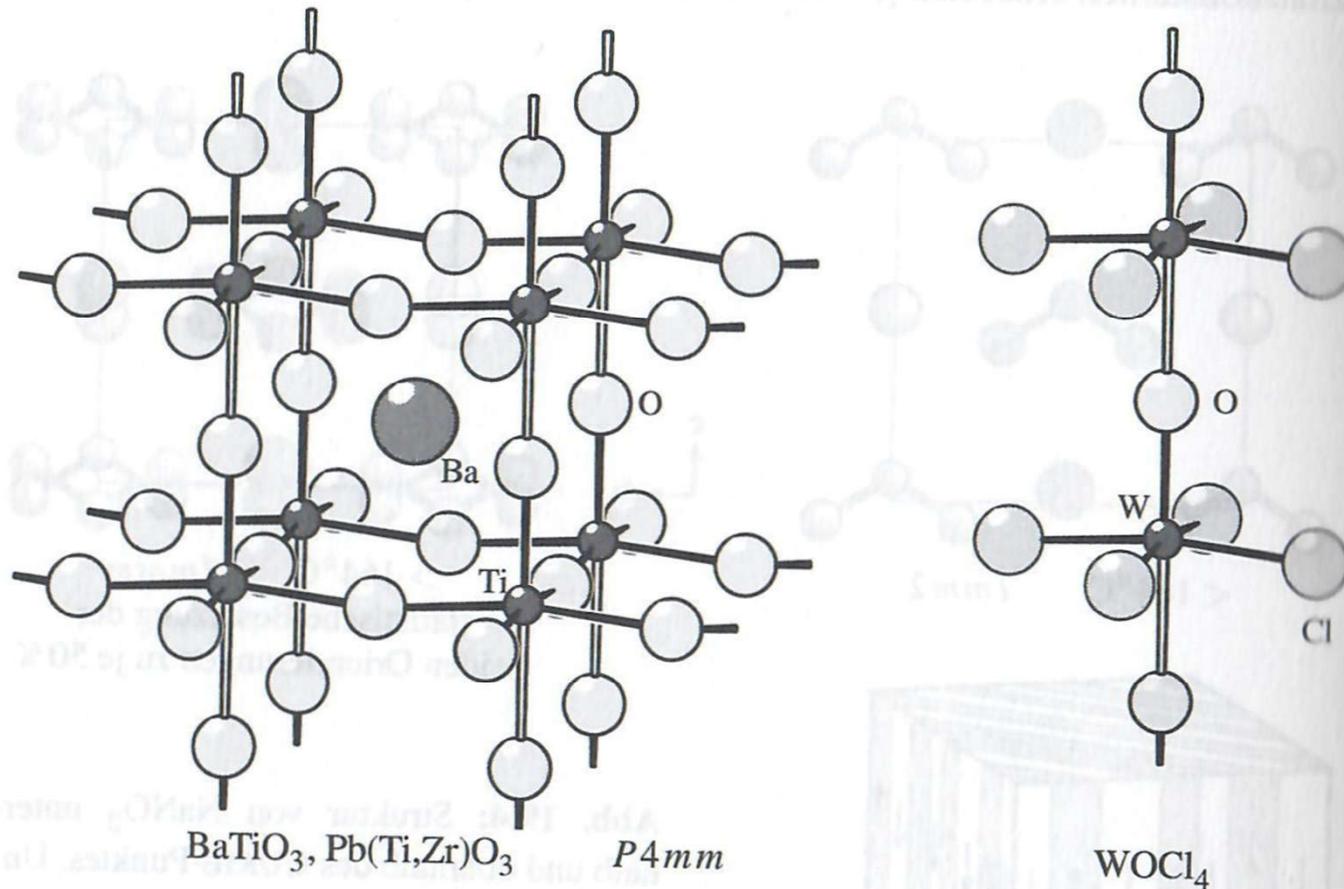


Abb. 19.5: Struktur von ferroelektrischem BaTiO₃ und Pb(Ti,Zr)O₃ sowie der analoge Aufbau im Elektret WOCl₄

Elektrische Eigenschaften

- **Ferroelektrizität**
 - a) Elektret: Kristall, dessen Dipole permanent ausgerichtet sind → makroskopischer Dipol
 - b) paraelektrische Substanz: statistische Orientierung aller Dipole → makroskopisch nicht elektr. polarisiert

Elektrische Eigenschaften

- Ferroelektrizität
 - c) ferroelektrische Substanz: Dipole sind orientiert aber umpolbar (äußeres el. Feld)
→ Hysterese bei Umpolung (kooperatives Phänomen; Domänen; vgl. Ferromagnet)
- CURIE-Temperatur T_C : hier wird eine ferroelektrische Substanz paraelektrisch
- Anwendungen.....

Elektrische Eigenschaften

- Ferroelektrika: als Kondensatormaterial;
hohe Dielektrizitätskonstanten bei z.B.

BaTiO₃

KH₂PO₄

NaNO₂

LiNbO₃

KNbO₃

→ alle ferroel.
Stoffe auch
piezoelektrisch.

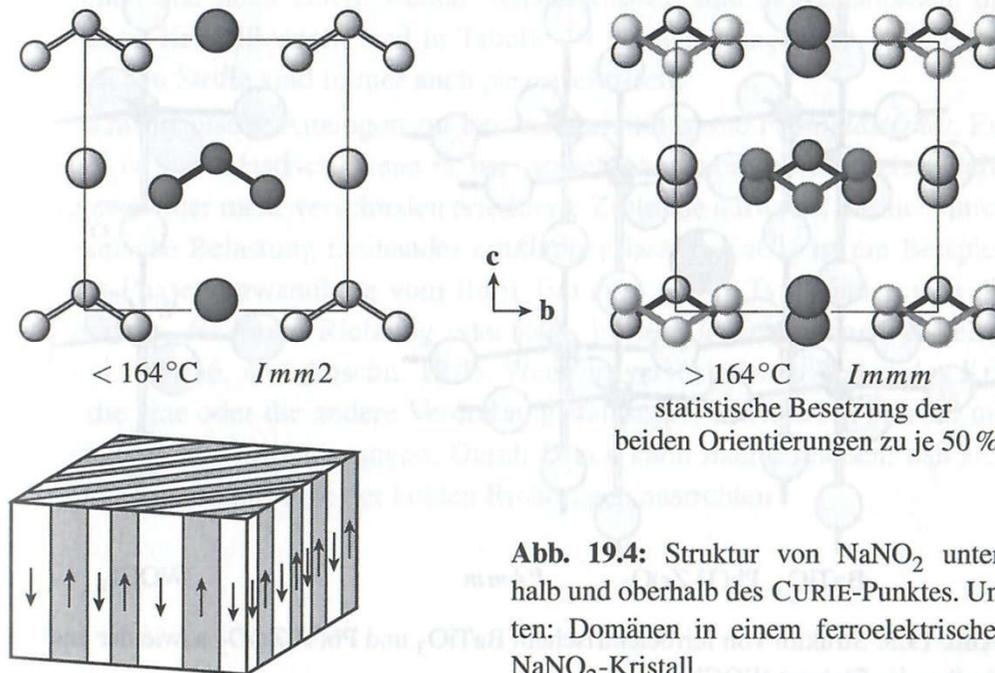


Abb. 19.4: Struktur von NaNO₂ unterhalb und oberhalb des CURIE-Punktes. Unten: Domänen in einem ferroelektrischen NaNO₂-Kristall

Einschub: Ferro-Elastizität

- ist das mechanische Analogon zu Ferro-Elektrizität;
- bei Abwesenheit mechanischer Belastung 2 Zustände/Phasen;
- durch Belastung (Scher-/Zug-/Druckkräfte) Phasenumwandlung
- Bp. CaCl_2 : CdCl_2 -Typ \leftrightarrow Rutil-Typ

Magnetische Eigenschaften

- Elektronen \rightarrow spin \rightarrow magnet. Moment
- Molare magnetische Suszeptibilität X_m

$X_m < 0$ *diamagnetisch*

$X_m > 0$ *paramagnetisch*

$X_m \gg 0$ *ferromagnetisch*

Curie-Weiss-Gesetz: $X_m = \frac{C}{T - \theta}$

Magnetische Eigenschaften

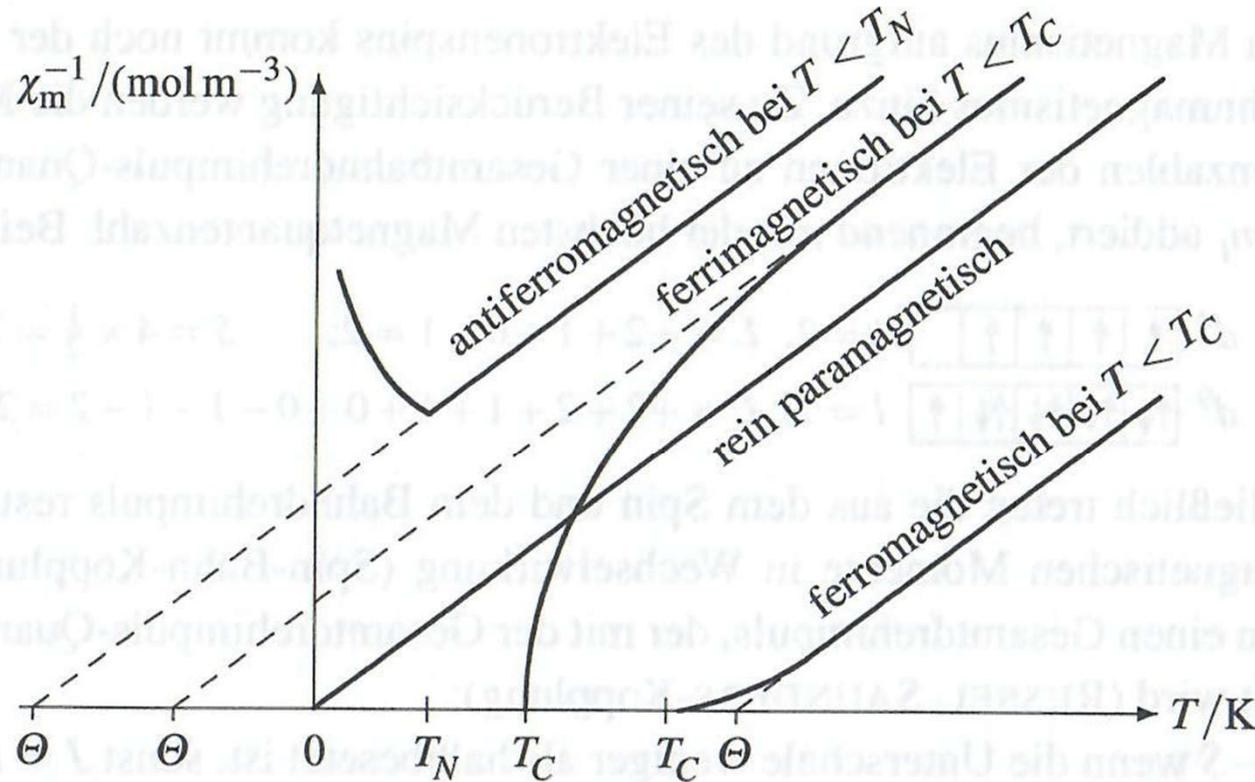


Abb. 19.6: Verlauf (schematisch) der reziproken molaren Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur

- Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus

Tabelle 19.3: Kopplung der Spinvektoren bei kooperativen magnetischen Effekten

	Spinorientierung innerhalb einer Domäne	Beispiele
Ferromagnetismus	↑↑	α -Fe, Ni, Gd; EuO (NaCl-Typ)
Antiferromagnetismus	↑↓	MnF ₂ , FeF ₂ (Rutil-Typ)
Ferrimagnetismus	↑↓	Fe ₃ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ (inverse Spinelle)
	↑↑↑↓	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (Granat)

Magnetische Eigenschaften

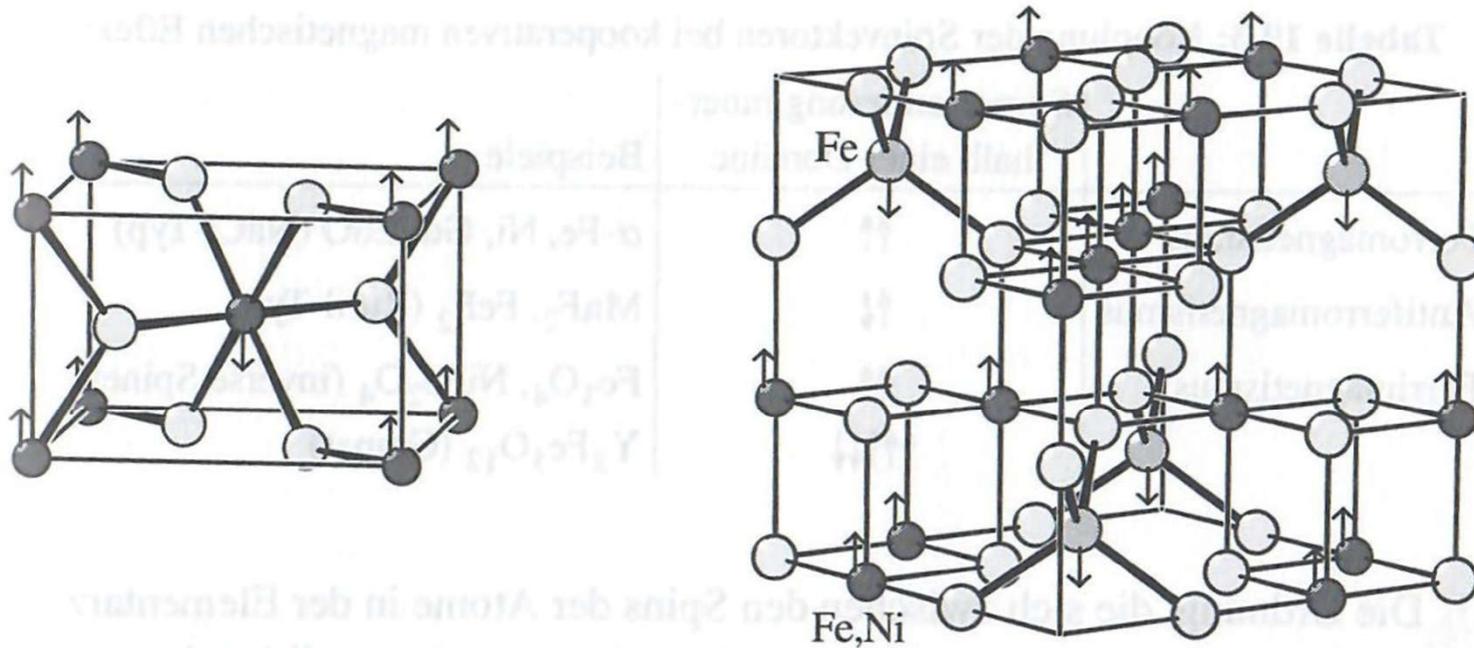
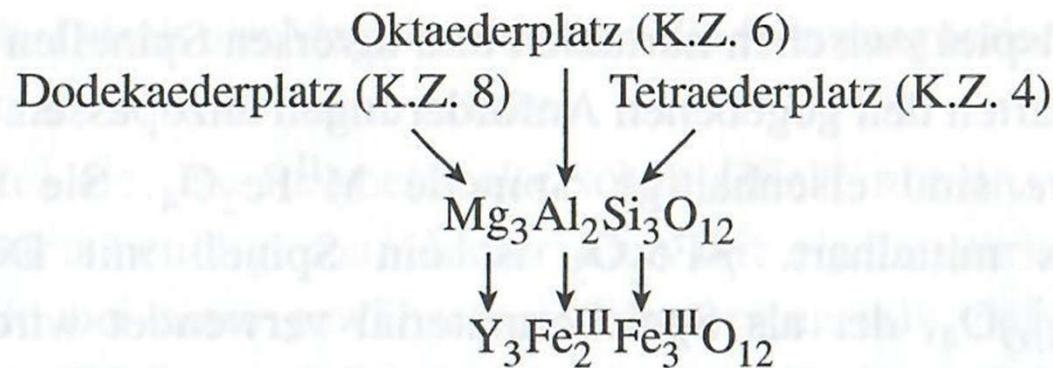


Abb. 19.8: Orientierung der Spins im antiferromagnetischen MnF_2 (Rutil-Typ) und im ferrimagnetischen Invers-Spinell NiFe_2O_4 (ein Achtel der Elementarzelle); die oktaedrisch koordinierten Plätze sind statistisch mit Fe und Ni besetzt

Magnetische Eigenschaften



Im Yttrium-Eisen-Granat $Y_3Fe_5O_{12}$ („YIG“ = yttrium iron garnet) liegt eine ferrimagnetische Kopplung (Superaustausch) zwischen Oktaeder- und Tetraederplätzen vor. Weil letztere im Überschuß sind, kompensieren sich die magnetischen Momente nicht. Durch Substitution des Yttriums gegen Lanthanoide können die magnetischen Eigenschaften variiert werden.

Magnetische Eigenschaften

Technisch relevante Materialien:

- Eisen: ferromagn./paramagn. $T_c = 768^\circ\text{C}$
- Legierungen Fe/Si,Co,Ni magnet. „weich“, für Trafos, E-Motoren etc.
- SmCo_5 , $\text{Sm}_{12}\text{Co}_{17}$ magnet. „hart“
- MFe_2O_4 , Ferrite als Magnetspeicher
- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ in Dynamos, E-Motoren etc.
- Fe_3O_4 in magnetischen Flüssigkeiten