

F-Praktikum (Phasendiagramme): Differentialthermoanalyse von TbGdScO_3 und DyTbScO_3 im Bereich zwischen 30 °C und 2200 °C

M. Pfeifer^{1,*}, Ch. Egerland^{1,†}

¹*Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik*

(Versuchsort: Leibniz-Institut für Kristallzüchtung)

(Versuchsdatum: 05.09.2017)

Mischkristalle aus Skandat (ScO_3) und einem seltenen Erdelement (RE), auch REScO_3 bzw. RE-Skandate, finden heutzutage häufig Anwendung bei der Herstellung dünner Perowskit-Filme. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass REScO_3 Gitterparameter im Bereich von 3.95 Å bis 4.02 Å aufweisen. Untersucht wird das Temperaturverhalten der Mischkristalle TbGdScO_3 und DyTbScO_3 mittels Differentialthermoanalyse zur näherungsweisen Bestimmung der Schmelzwärmen sowie Schmelztemperaturen. Basierend auf Referenzdaten zu GdScO_3 und DyScO_3 aus [1] werden die Schmelzwärmen und -temperaturen dieser reinen RE-Skandate mit denen der hier untersuchten Materialien verglichen. Es wird angenommen, dass bei den untersuchten Materialien eine ideale Mischbarkeit in fester und flüssiger Phase vorliegt.

I. THEORIE

I.1. Eigenschaften/Struktur von REScO_3

Skandate spielen in der Forschung wegen ihrer speziellen Kristallstruktur und aufgrund der Anpassbarkeit bestimmter Materialeigenschaften, wie z.B. der Gitterparameter oder Schmelztemperaturen, eine entscheidende Rolle. REScO_3 mit $\text{RE}=\text{Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy}$, sowie NdSmScO_3 und SmGdScO_3 wurden bereits untersucht. Der Gitterparameter dieser Mischkristalle fällt mit steigender Ordnungszahl des RE-Elements näherungsweise in 0.01 Å-Schritten. [1]

Es sind jedoch nicht alle seltenen Erden als Bestandteil von RE-Skandaten geeignet (PmScO_3 radioaktiv, EuScO_3 instabil bei Kontakt mit Si). Weiterhin kristallisieren nicht alle RE-Skandate in der Perowskit-Struktur. Nach [6] kann jedoch davon ausgegangen werden, dass solche REScO_3 mit $\text{RE} = {}_{57}\text{Pr}$ bis ${}_{67}\text{Ho}$ isomorph sind. Im Gegensatz zur idealerweise kubischen Perowskitstruktur, besitzen diese eine orthorhombische Kristallstruktur.

Um die als Kristallbestandteil ungeeigneten Lanthanoide zu ersetzen, werden auf Grundlage der Vergardschen Regel Mischkristalle aus jeweils benachbarten RE-Skandaten gezüchtet so z.B. $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ für EuScO_3 oder $\text{Nd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{ScO}_3$ für PmScO_3 [1]. Werden Mischkristalle gezüchtet, die neben ScO_3 zwei direkt benachbarte seltene Erdelemente enthalten (${}^x\text{RE}^y\text{REScO}_3$, wobei $|x - y| = 2$) ist eine gezieltere Feinabstimmung gewünschter Film-Eigenschaften, wie z.B. die Anpassung des Gitterparameters in der Größenordnung von 0.002 Å statt 0.01 Å mit reinen RE-Skandaten, möglich.

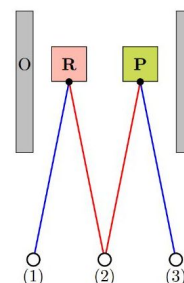


Abbildung 1. Prinzip der Differentialthermoanalyse. **R** - Referenz, **P** - Probe, **O** - Ofen. Aus [2]

I.2. Differentialthermoanalyse (DTA)

Die DTA ist ein thermisches Untersuchungsverfahren zur Materialanalyse. Dabei befindet sich innerhalb eines evakuierten Ofens ein hochtemperaturbeständiger Tiegelhalter mit zwei symmetrischen Schmelztiegeln: ein Probenziegel und ein leerer (oder mit einer inerten Substanz gefüllten) Referenzziegel. An jedem Probenziegel ist, wie in Abb. 2 zu erkennen, jeweils ein Thermoelement befestigt. Wird der Ofen geheizt, entsteht aufgrund des Seebeck-Effektes eine zur Temperatur proportionale Spannung zwischen den Drahtenden.

Findet im Probenziegel nun ein Phasenübergang statt, der Umwandlungswärme benötigt (1. Art), so steigt die Temperatur dort langsamer an als am Referenzziegel. Durch Reihenschaltung beider Thermoelemente kann diese Differenzspannung/-temperatur (Größenordnung 20 µV) direkt gemessen werden. Nimmt man zusätzlich die absolute Temperatur am Referenzziegel auf, können materialspezifische Eigenschaften der Probensubstanz, wie Schmelztemperatur und -wärme (Peakfläche) bestimmt werden.

* Email: max.pfeifer@physik.hu-berlin.de

† Email: egerlanc@physik.hu-berlin.de

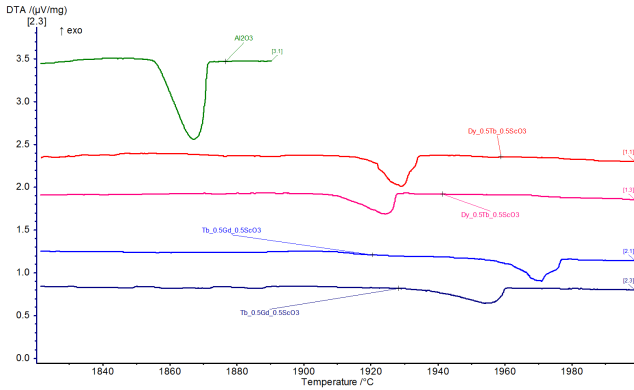


Abbildung 2. DTA von Al_2O_3 (grün), $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ (rot) und $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ (blau); unkorrigierte Temperaturskala ($T_{\text{kor}} = T + 198 \text{ }^\circ\text{C}$); vergrößert auf S. 4

II. EXPERIMENT

Die Messung wird im Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) mit der DTA-Messapparatur STA 429 von der Firma NETZSCH durchgeführt. Die Steuerungssoftware Measurement Program STA 409 CD (Netzsch) übernimmt neben dem Evakuieren des Ofens das zeitlineare Heizen (Heizrate 15 K/min) und die Aufnahme der zeitabhängigen Differenzthermospannung. Damit keine Oxidation der Proben stattfindet, finden alle Messungen unter He -Atmosphäre statt. Die Schmelztiegel bestehen aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit aus reinem Wolfram. Das Thermoelement setzt sich aus Wolfram und Rhenium (Schmelzpunkte $3.422 \text{ }^\circ\text{C}$ und $3.186 \text{ }^\circ\text{C}$) zusammen. Untersucht werden $62,85 \text{ mg}$ $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ und $72,75 \text{ mg}$ $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$, wobei die Differenzspannung jeweils einmal im Temperaturbereich zwischen $24 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heizvorgang) und ein weiteres mal im Bereich zwischen $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abkühlvorgang) gemessen wird. Eine weitere DTA mit Al_2O_3 , dessen Schmelzpunkt und -wärme bekannt ist ($T_S = 2054 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_S = 118.4 \text{ kJ/mol}$), gewährleistet die Kalibrierung der gemessenen Temperatur und der Wärmemenge (integrierte DTA-Peaks).

III. DATEN UND ANALYSE

Mithilfe der Analysesoftware Proteus Thermal Analysis lässt sich die auf die jeweilige Probenmasse normierte Differenzspannung in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Außerdem wird der Schmelzpunkt durch die Onset-Temperatur (Schnittpunkt Wendetangente mit Basislinie) [2] und die Schmelzwärme (Peakfläche) berechnet. Die temperaturabhängigen DTA-Messkurven für $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$, $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$ und Al_2O_3 sind in Abb. 2 dargestellt.

Zunächst sind bei allen Substanzen Phasenübergänge zu erkennen. Auffällig ist, dass bei jedem zweiten Messdurchlauf (Abkühlvorgang) die Onset-Temperatur systematisch hin zu kleineren Temperaturen verschoben ist (Größenordnung $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$). Dies wurde auch bei früheren Messungen, jedoch mit geringerer Abweichung (ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$) an GdScO_3 und DyScO_3 festgestellt (s. Abb. 3) und deutet auf die Existenz einer Zweiphasenregion ($\text{liq}+\text{sol}$) im Phasendiagramm hin.

Da pro Substanz nur zwei Messwerte für Schmelzpunkt und -wärme vorliegen (Al_2O_3 ein Messwert), werden die Unsicherheiten mit $\Delta T_S = 20 \text{ K}$ und $\Delta Q_S = 0,2 \cdot Q_S$ abgeschätzt. Die Peakflächen wurden aufgrund unterschiedlicher molarer Massen zunächst von $\mu\text{Vs/mg}$ in $\mu\text{Vs/mol}$ umgerechnet und dann zur bekannten Schmelzwärme von Al_2O_3 (118.4 kJ/mol [5]) ins Verhältnis gesetzt.

Es ergeben sich folgende Werte:

| Substanz | $T_S \text{ (}^\circ\text{C)}$ | $T_{S,\text{ref}} \text{ (}^\circ\text{C)}$ | $Q_S \text{ (kJ/mol)}$ | $Q_{S,\text{ref}} \text{ (kJ/mol)}$ |
|----------------------------|--------------------------------|---|------------------------|-------------------------------------|
| TbGdScO₃ | 2149 | - | 142 | - |
| GdScO ₃ | 2141 | 2150 [1] | 83 | 85 |
| DyTbScO₃ | 2114 | - | 163 | - |
| DyScO ₃ | 2185 | 2060 [3] | 98 | - |

Tabelle I. Messergebnisse für Schmelztemperatur T_S und -wärme Q_S der verschiedenen Mischkristalle. Fett markiert ist die Messreihe dieses Versuchs. Alle anderen Messungen sind vom 17.06.2010 und dienen dem Vergleich. Unsicherheiten: $\Delta T_S = 20 \text{ K}$, $\Delta Q_S = 0,2 \cdot Q_S$

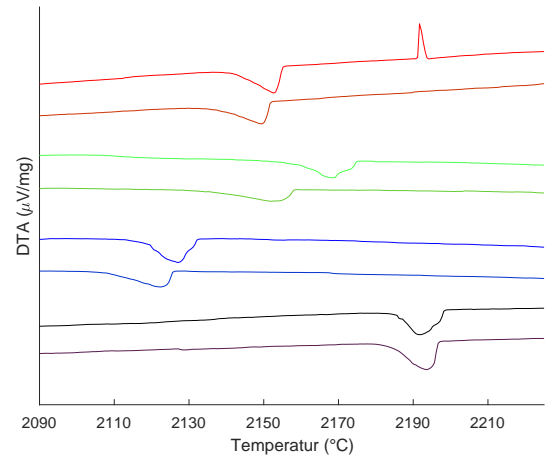


Abbildung 3. DTA von GdScO_3 (rot), TbGdScO_3 (grün), DyTbScO_3 (blau) und DyScO_3 (schwarz); vergrößert auf S. 4

Zum Vergleich der Ergebnisse sind zusätzlich die DTA-Kurven (Abb. 3/Tab.) und Schmelzwärmen (Abb. 4/Tab.) vorangegangener Messungen (17.06.2010) an GdScO_3 und DyScO_3 dargestellt (MATLAB). Die Daten wurden von Herrn Dr. D. Klimm vom IKZ bereitgestellt. Diese sind ebenfalls um die Differenz zwischen gemes-

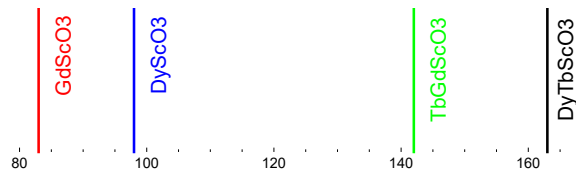


Abbildung 4. Schmelzwärmen von GdScO_3 , TbGdScO_3 , TbDyScO_3 und DyScO_3 (v.l.n.r.)

sener Schmelztemperatur von Al_2O_3 und dem Referenzwert korrigiert. Offensichtlich findet zwischen etwa 2100 °C und 2200 °C bei allen Proben ein diskontinuierlicher Phasenübergang statt. Untersuchungen zu den konzentrationsabhängigen Schmelzpunkten von ähnlichen RE-Skandaten deuten darauf hin, dass die Annahme der idealen Mischbarkeit in beiden Phasen (flüssig, fest) gerechtfertigt ist. Aufgrund der geringen Streuung der jeweils gemessenen Schmelztemperaturen (ähnliche Werte für Aufheiz- und Abkühlphase) und ähnliches Verhalten von DyScO_3 und GdScO_3 bei früheren Messungen ist davon auszugehen, dass die Zweiphasenregion (liq+sol) im Phasendiagramm, insbesondere bei DyTbScO_3 , schmal ist. Außerdem ist im Phasendiagramm von DyTbScO_3 ein monotoner Verlauf der Solidus/Liquidus-Kurven zu erahnen (Schmelzpunkt zwischen jenen von DyScO_3 und TbScO_3). Dabei weicht die aus den früheren Messungen stammende Schmelztemperatur von DyScO_3 mit $(2185 \pm 20)^\circ\text{C}$ erheblich vom Referenzwert (2060°C [3]) ab, wohingegen der Wert $T_S = (2141 \pm 20)^\circ\text{C}$ bei der Messung an GdScO_3 sehr gut mit dem Literaturwert

(2150°C [1]) übereinstimmt.

Eine Verunreinigung der Tiegel und/oder der Proben stellt einen systematischen Unsicherheitseinfluss dar, der hier außen vor gelassen wird. Bedingt unberücksichtigt bleibt das Thermische Verdampfen der Konstituenten des Thermoelements (W, Re), welches zur Verfälschung der Differenzthermospannung/-temperatur führen kann ("nur" Korrektur um Konstante).

IV. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Mischkristalle GdScO_3 und DyScO_3 wurden mittels DTA erstmals hinsichtlich Schmelzpunkt und -wärme untersucht. Die gemessenen Schmelztemperaturen liegen im erwarteten Bereich zwischen 2100°C und 2200°C und sind im Rahmen der Ungenauigkeit mit dem verwendeten Modell der idealen Mischbarkeit von Phasen vereinbar. Die Plausibilität der Annahme der idealen Mischbarkeit von TbGdScO_3 und DyTbScO_3 in der festen und flüssigen Phase wird durch ältere Messungen (an GdScO_3 und DyScO_3) und der vermuteten strengen Monotonie der T_S -x-Kurve (für $\text{RE}_x\text{RE}_{1-x}\text{ScO}_3$) gestützt. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass auch die Züchtung anderer $^x\text{RE}^y\text{REScO}_3$ -Mischkristalle zur stetigen Anpassung der Gitterkonstanten/Schmelztemperaturen möglich ist. Eine Variation der Zusammensetzung der untersuchten Substrate (z.B. $\text{Dy}_x\text{Tb}_{1-x}\text{ScO}_3$) würde genauere Aussagen zur idealen Mischbarkeit, sowie zu den konzentrationsabhängigen Schmelzpunkten und -wärmen ermöglichen.

-
- [1] R. Uecker, D. Klimm, R. Bertram, M. Bernhagen, I. Schulze-Jonack, M. Brützam et al., Acta Physica Polonica A, Vol. 124 [2013]
 - [2] Versuchsbeschreibung F-Praktikumsversuch "Phasendiagramme", Dr. D. Klimm, Leibniz-Institut für Kristallzüchtung [2016]
 - [3] Crnogorac, H. Wilke, Measurement of physical properties of DyScO_3 melt, Vol. 44, I 6 [2009]
 - [4] B. Velickov, V. Kahlenberg, R. Bertram, M. Bernhagen, Z. Kristallogr. 222, p 466-473 [2007]
 - [5] Zhang, P.H., Chang, R.Z., Wei, Z. et al., Int J Thermophys 7: 811 [1986]
 - [6] V.M. Goldschmidt, Naturwissenschaften 14, 477 [1926]

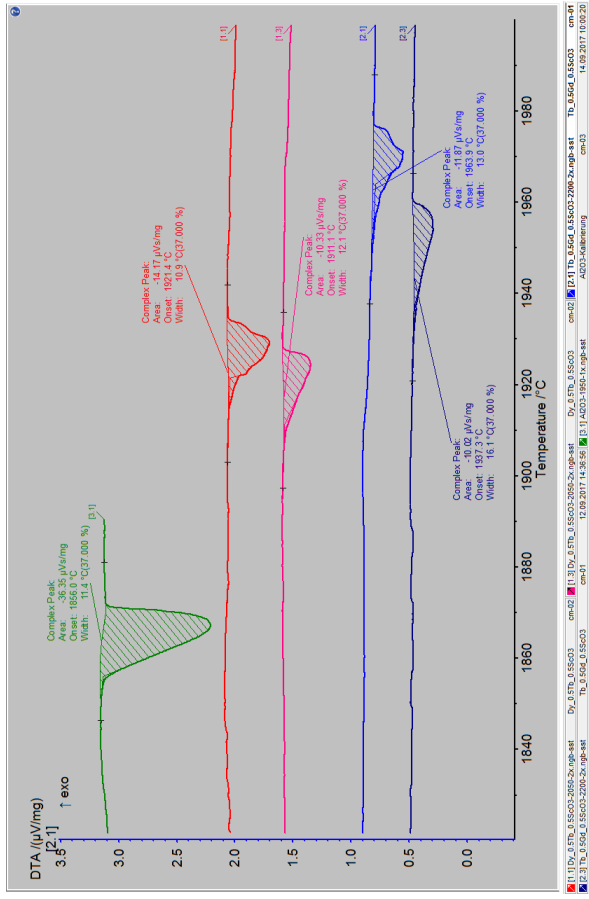


Abbildung 5. DTA von Al_2O_3 (grün), $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ (rot) und $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ (blau); unkorrigierte Temperaturskala ($T_{\text{korrt}} = T + 198\text{ °C}$)

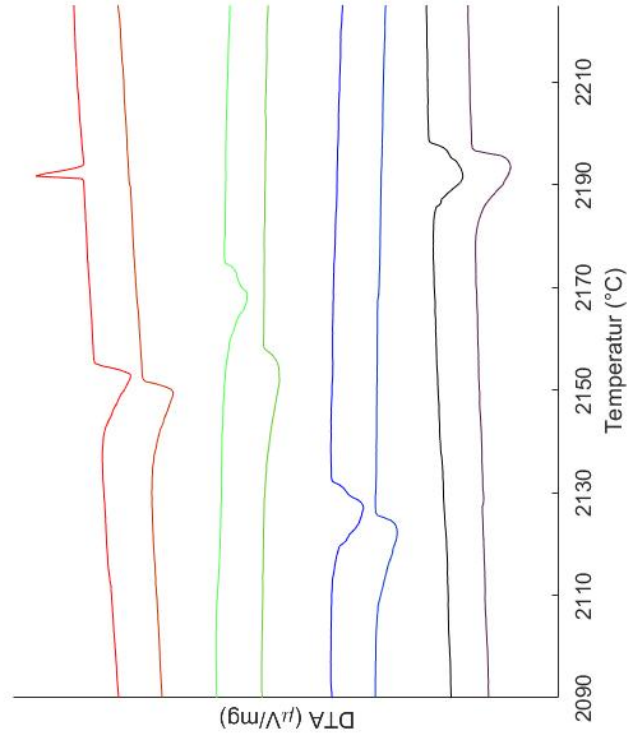


Abbildung 6. DTA von GdScO_3 (rot), TbGdScO_3 (grün), TbDyScO_3 (blau) und DyScO_3 (schwarz)

[illegible]


```
1 % read data from file (unsere Messung, TbGdScO3 & DyTbScO3)
2 tempsMeas=dlmread('Messdaten\ExpDat_Tb_0.5Gd_0.5ScO3-2200-2x-3(unsere)_tab.
txt','\t','A1..A4030');
3 DyTbScO3_raw1=dlmread('Messdaten\ExpDat_Tb_0.5Gd_0.5ScO3-2200-2x-3(unsere)_tab.
txt','\t','B1..B4030');
4 DyTbScO3_raw2=dlmread('Messdaten\ExpDat_Tb_0.5Gd_0.5ScO3-2200-2x-3(unsere)_tab.
txt','\t','C1..C4030');
5 TbGdScO3_raw1=dlmread('Messdaten\ExpDat_Tb_0.5Gd_0.5ScO3-2200-2x-3(unsere)_tab.
txt','\t','D1..D4030');
6 TbGdScO3_raw2=dlmread('Messdaten\ExpDat_Tb_0.5Gd_0.5ScO3-2200-2x-3(unsere)_tab.
txt','\t','E1..E4030');
7 Al2O3_raw=dlmread('Messdaten\ExpDat_Tb_0.5Gd_0.5ScO3-2200-2x-3(unsere)_tab.
txt','\t','F1..F4030');
8
9 % read data from file (RE-Skandate alte Messung (Klimm), GdScO3 & DyScO3; K...
Klimm)
10 tempsMeasK=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'A1..A2477');
11 GdScO3_raw1=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'B1..B2477');
12 GdScO3_raw2=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'C1..C2477');
13 DyScO3_raw1=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'F1..F2477');
14 DyScO3_raw2=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'G1..G2477');
15 Al2O3_rawK1=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'D1..D2477');
16 Al2O3_rawK2=dlmread('Messdaten\ExpDat_GdScO3_DyScO3_Al2O3-Eich-6_tab.txt','\t',
'E1..E2477');
17
18 % Offset Temperatur (berechnet aus Differenz der gemessenen
19 % Schmelztemperatur T_S und dem theoret. Referenzwert für Al2O3
20 tempKorr1=198;
21 tempKorr2=125.5;
22
23 % Temperaturkalibrierung beider Messreihen (New=unsere, Old=alte(K))
24 tempsNew=tempsMeas+tempKorr1;
25 tempsOld=tempsMeasK+tempKorr2;
26
27 % Für bessere Darstellung im Plot (Verschiebung auf Ordinate)
28 GdScO3_1=GdScO3_raw1+2.65;
29 GdScO3_2=GdScO3_raw2+2.3;
30 TbGdScO3_1=TbGdScO3_raw1-1.8;
31 TbGdScO3_2=TbGdScO3_raw2-2.25;
32 DyTbScO3_1=DyTbScO3_raw1-3.05;
33 DyTbScO3_2=DyTbScO3_raw2-3.65;
34 DyScO3_1=DyScO3_raw1-4;
35 DyScO3_2=DyScO3_raw2-4.3;
36
```

```
37 % Plot aller DTA-Kurven
38 figure(1)
39 hold on
40 plot(tempsOld,GdScO3_1,'Color',[1 0 0]); % Gd
41 plot(tempsOld,GdScO3_2,'Color',[0.8 0.2 0]); % Gd
42 plot(tempsNew,TbGdScO3_1,'Color',[0.3 1 0.3]); % TbGd
43 plot(tempsNew,TbGdScO3_2,'Color',[0.4 0.8 0.2]); % TbGd
44 plot(tempsNew,DyTbScO3_1,'Color',[0 0 1]); % DyTb
45 plot(tempsNew,DyTbScO3_2,'Color',[0 0.2 0.8]); % DyTb
46 plot(tempsOld,DyScO3_1,'Color',[0 0 0]); % Dy
47 plot(tempsOld,DyScO3_2,'Color',[0.33 0.1 0.3]); % Dy
48 %line([2141 2141],[-10 10], 'Color', [1 0 0]);
49 hold off
50 axis([2090 2225 -4.7 1.35])
51 xticks(2090:20:2225)
52 yticks([])
53 xtickangle(0)
54 xlabel('Temperatur (°C)');
55 ylabel('DTA (\muV/mg)');
56
57
58
```