

F-Praktikum (Phasendiagramme): Differentialthermoanalyse von TbGdScO₃ und DyTbScO₃ im Bereich zwischen 300 K und 2500 K

M. Pfeifer^{1,*}, Ch. Egerland^{1,†}

¹Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik
(Versuchsort: Leibniz-Institut für Kristallzüchtung)
(Versuchsdatum: 05.09.2017)

Mischkristalle aus Skandat (ScO₃) und einem seltenen Erdelement (RE), auch REScO₃ bzw. RE-Skandate, finden heutzutage häufig Anwendung bei der Herstellung dünner Perowskit-Filme. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass REScO₃ Gitterparameter im Bereich von 3.95 Å bis 4.02 Å aufweisen. Untersucht wird das Temperaturverhalten der Mischkristalle TbGdScO₃ und DyTbScO₃ mittels Differentialthermoanalyse zur näherungsweisen Bestimmung der Schmelzwärmen sowie Schmelztemperaturen. Basierend auf Referenzdaten zu GdScO₃ und DyScO₃ 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. Struktur und Eigenschaften von REScO₃

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. REScO₃ mit RE=Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, sowie NdSmScO₃ und SmGdScO₃ 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 (PmScO₃ radioaktiv, EuScO₃ instabil bei Kontakt mit Si). Weiterhin kristallisieren nicht alle RE-Skandate in der Perowskit-Struktur. Nach [6] kann jedoch davon ausgegangen werden, dass solche REScO₃ mit RE = ₅₇Pr bis ₆₇Ho 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 Vergard-schen Regel Mischkristalle aus jeweils benachbarten RE-Skandaten gezüchtet so z.B. Sm_xGd_{1-x}ScO₃ für EuScO₃ oder Nd_xSm_{1-x}ScO₃ für PmScO₃ [1]. Werden Mischkristalle gezüchtet, die neben ScO₃ zwei direkt benachbarte seltene Erdelemente enthalten (^xRE^yREScO₃, 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.

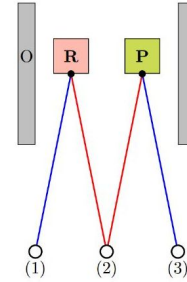


Abbildung 1. Prinzip der Differentialthermoanalyse. **R** - Referenz, **P** - Probe, **O** - Ofen. Aus [2]

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 Proben Tiegel und ein leerer (oder mit einer inerten Substanz gefüllten) Referenz Tiegel. An jedem Proben Tiegel 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 Proben Tiegel nun ein Phasenübergang statt, der Umwandlungswärme benötigt (1. Art), so steigt die Temperatur dort langsamer an als am Referenz Tiegel. Durch Reihenschaltung beider Thermoelemente kann diese Differenzspannung/-temperatur (Größenordnung 20 µV) direkt gemessen werden. Nimmt man zusätzlich die absolute Temperatur am Referenz Tiegel auf, können materialspezifische Eigenschaften der Proben substanz, wie Schmelztemperatur und -wärme (Peakfläche) bestimmt werden.

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

† Email: egerlanc@physik.hu-berlin.de

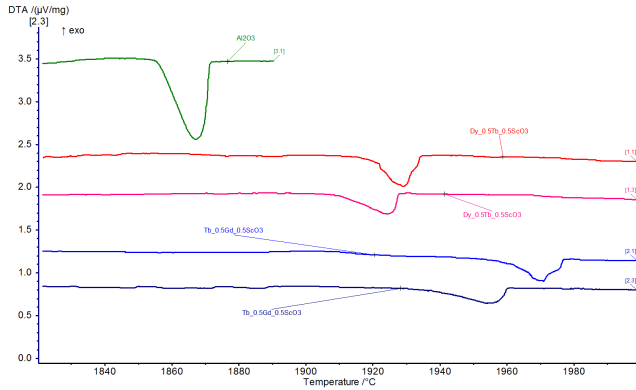


Abbildung 2. DTA von Al_2O_3 (grün), $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ (rot) und $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ (blau); unkorrigierte Temperaturskala ($T_{\text{kor}} = T + 198 \text{ }^\circ\text{C}$); vergrößert auf S. 6

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 °C und 3.186 °C) zusammen. Untersucht werden 62,85 mg $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ und 72,75 mg $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$, wobei die Differenzspannung jeweils einmal im Temperaturbereich zwischen 24 °C und 2200 °C (Heizvorgang) und ein weiteres mal im Bereich zwischen 500 °C und 2200 °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 jeder zweiten Messung die Onset-Temperatur systematisch hin zu kleineren Temperaturen verschoben ist (Größenordnung 20-25 °C). Dies wurde auch bei früheren Messungen, jedoch mit geringerer Abweichung (ca. 10 °C) an GdScO_3 und DyScO_3 festgestellt (s. Abb. 3) und deutet auf die Existenz einer Zweiphasenregion (liq+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 (°C)	$T_{S,ref}$ (°C)	Q_S (kJ/mol)	$Q_{S,ref}$ (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: $\Delta T_S = 20 \text{ K}$, $\Delta Q_S = 0,2 \cdot Q_S$

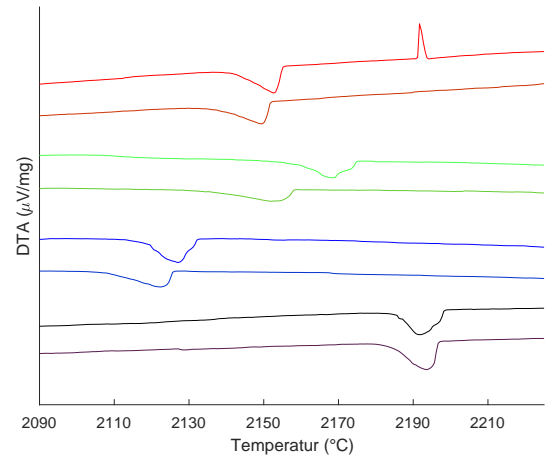


Abbildung 3. DTA von GdScO_3 (rot), TbGdScO_3 (grün), TbDyScO_3 (blau) und DyScO_3 (schwarz); vergrößert auf S. 6

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 ge-

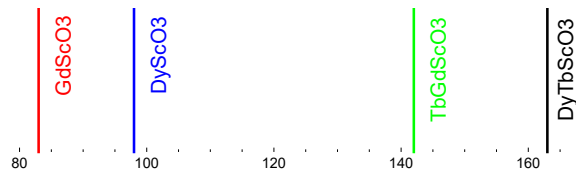


Abbildung 4. Schmelzwärmen von GdScO₃, TbGdScO₃, TbDyScO₃ und DyScO₃ (v.l.n.r.)

gemessener Schmelztemperatur von Al₂O₃ und dem Referenzwert korrigiert. Offensichtlich findet zwischen etwa 2100 °C und 2200 °C bei allen Proben ein diskontinuierlicher Phasenübergang statt. Die geringe Streuung der jeweilig gemessenen Schmelztemperaturen (ähnliche Werte für Aufheiz- und Abkühlphase) und ähnliches Verhalten von DyScO₃ und GdScO₃ bei früheren Messungen, sowie Untersuchungen zu den konzentrationsabhängigen Schmelzpunkten von ähnlichen RE-Skandaten deuten darauf hin, dass die Annahme der idealen Mischbarkeit in beiden Phasen gerechtfertigt ist. Daher ist davon auszugehen, dass die Zweiphasenregion (liq+sol) im Phasendiagramm, insbesondere bei DyTbScO₃, schmal ist. Außerdem ist im Phasendiagramm von DyTbScO₃ ein monotoner Verlauf der Solidus/Liquidus-Kurven zu erahnen (Schmelzpunkt zwischen jenen von DyScO₃ und TbScO₃). Dabei weicht die aus den früheren Messungen stammende Schmelztemperatur von DyScO₃ mit (2185 ± 20) °C erheblich vom Referenzwert (2060 °C [3]) ab, wohingegen der Wert $T_S = (2141 \pm 20) \text{ °C}$ bei

der Messung an GdScO₃ 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 GdScO₃ und DyScO₃ 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. Diese, auch auf Grundlage älterer Messungen getroffene, Annahme der idealen Mischbarkeit von TbGdScO₃ und DyTbScO₃ in der festen und flüssigen Phase scheint plausibel. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass auch die Züchtung anderer ^xRE^yREScO₃-Mischkristalle zur stetigen Anpassung der Gitterkonstanten/Schmelztemperaturen möglich ist. Eine Variation der Zusammensetzung der untersuchten Substrate (z.B. Dy_xTb_{1-x}ScO₃) 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 DyScO₃ 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]

Anhang A: Anhang

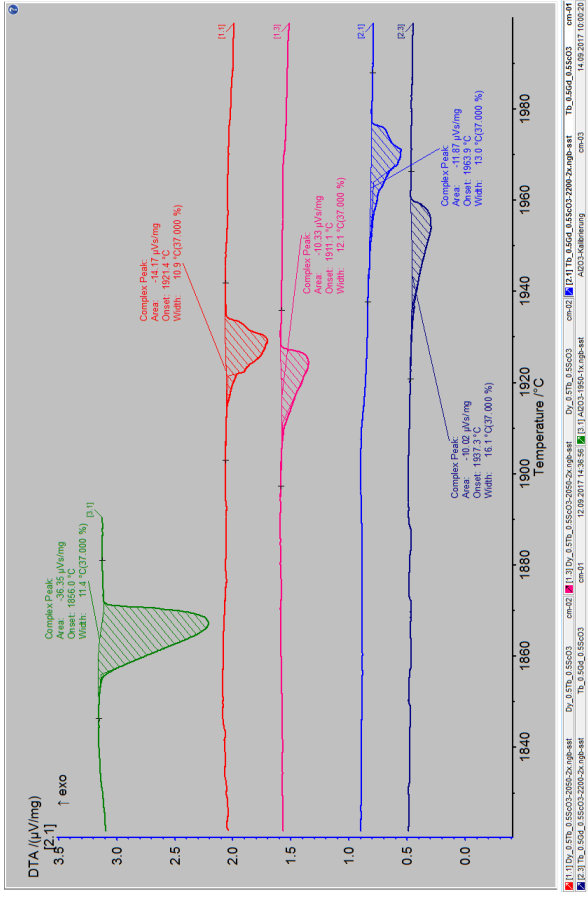


Abbildung 5. DTA von Al₂O₃ (grün), Dy_{0.5}Tb_{0.5}ScO₃ (rot) und Gd_{0.5}Tb_{0.5}ScO₃ (blau); unkorrigierte Temperaturskala ($T_{korrt} = T + 198 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

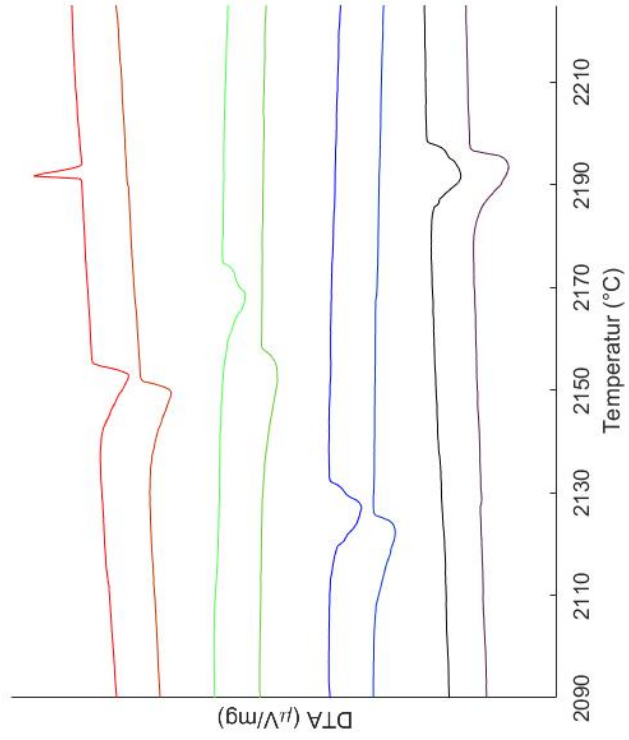


Abbildung 6. DTA von GdScO₃ (rot), TbGdScO₃ (grün), TbDyScO₃ (blau) und DyScO₃ (schwarz)