

Química preparativa de estado sólido.

La mayoría de las reacciones en estado sólido no son como las moleculares en las que un átomo o grupo de átomos ha de ser insertado o reemplazado y en las que los productos han de ser purificados o recristalizados.

A cambio de eso, en estado sólido, está involucrada toda la malla cristalina y las partes referentes a purificación y recristalización, están, por supuesto, canceladas.

Método Cerámico o de altas temperaturas.

Éste involucra la reacción de los componentes sólidos en las proporciones molares correctas, que reaccionan a elevadas temperaturas durante periodos largos.

Se preparan de manera directa y rápida óxidos simples y complejos, calcogenuros (sulfuros, selenuros, telururos) nitruros

Reactivos de partida y problemas con algunos, higroscópicos, volátiles, "carbonatables"...

Procedimiento general de este proceso.

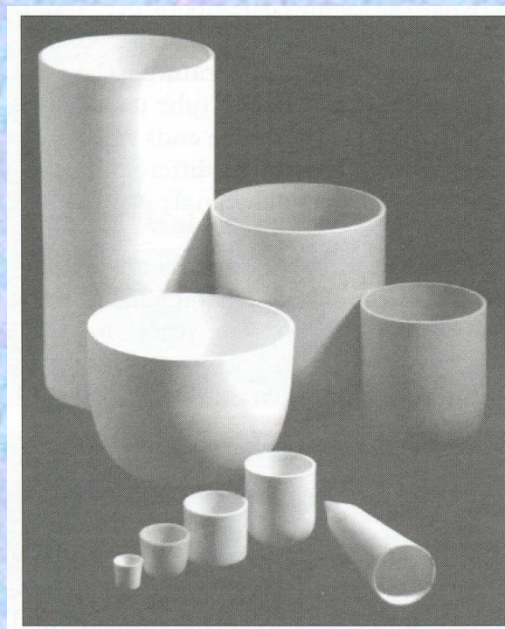


Table 4.1 Containers for materials samples

Vessel	Maximum temperature (°C)*	Melting point (°C)
Borosilicate glass (Pyrex)	515	820
Gold tubing	1013	1063
Silica (quartz)	1405	1853
Platinum	1719	1769
Alumina (Al ₂ O ₃)	1900	2072
Zirconia (ZrO ₂)	2000	2700
Magnesia (MgO)	2400	2852

* Nominal working temperature for empty container; actual working temperature will be sample dependent.

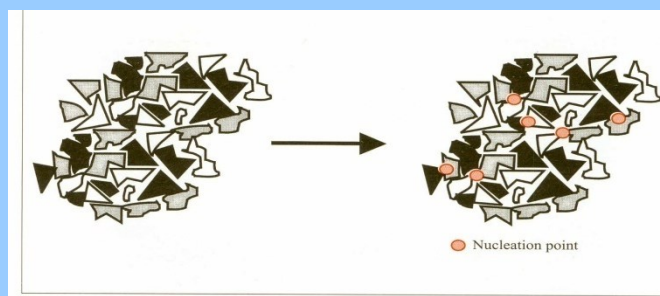
¿Por qué usar altas temperaturas en una reacción de estado sólido ?

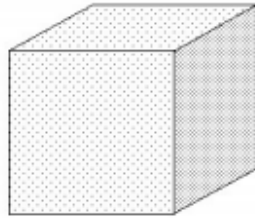
- Comparación con una reacción molecular
- Si no hay fusión tiene que haber difusión
- La función de moler y moler
- Por qué hacer pastillas ?

En la preparación de nuevos materiales muy difícilmente puede haber una ruta general y las alternativas de preparación mas frecuentemente usadas son “ensayo y error”

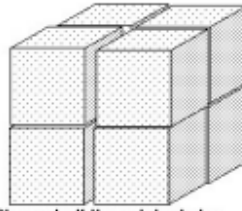
Las impurezas no son removibles

Hay que hacer más pequeñas las partículas de reactivos



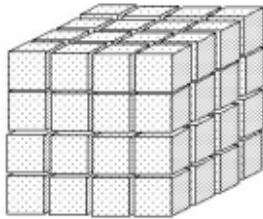


$$A=6\text{cm}^2$$



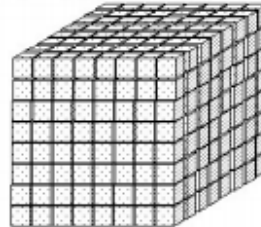
Pieces half the original size.
Twice the surface area

$$A=12\text{cm}^2$$



Pieces one quarter the original size.
Four times the surface area

$$A=24\text{cm}^2$$

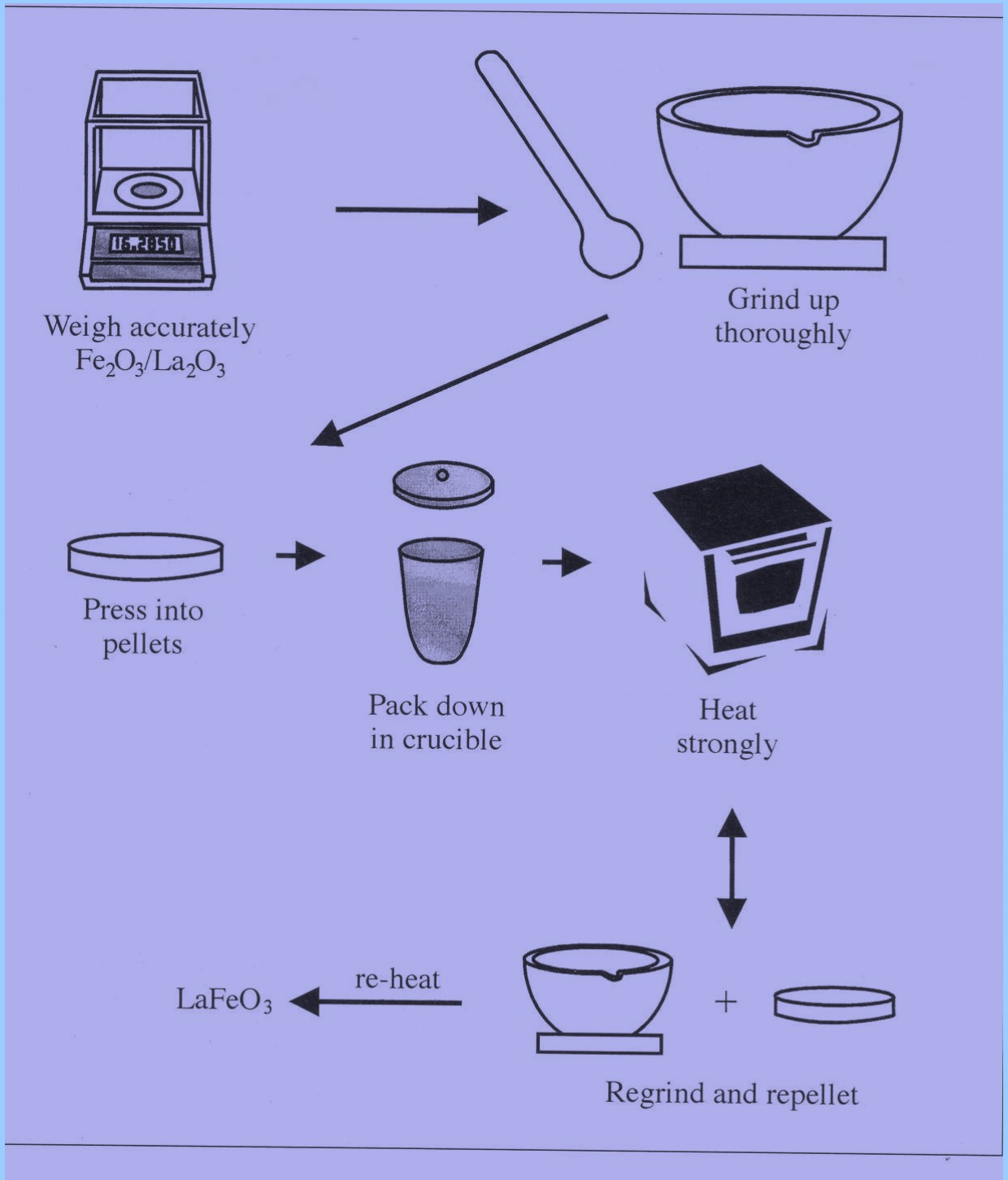


Pieces one eighth the original size.
Eight times the surface area

$$A=48\text{cm}^2$$

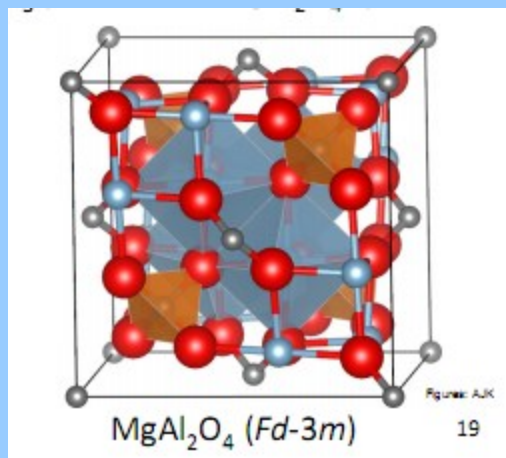
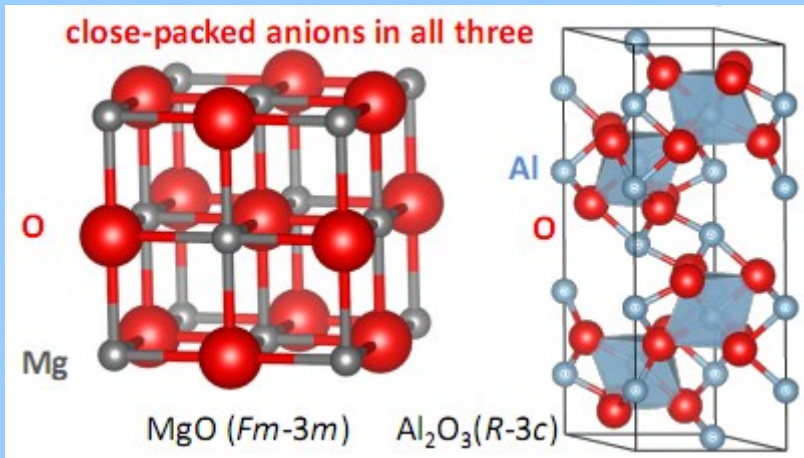
Forma en la que se incrementa el área que es importante para una reacción de sólidos

- Primera Ley de Fick. $J=-D(dc/dx)$
- Las partículas pequeñas bien mezcladas son necesarias para una buena cinética de la reacción ya que se optimiza el área de contacto
- La regla de Tamman, sugiere que una temperatura de $2/3$ de la temperatura de fusión del reactivo de más baja temperatura de fusión, es necesaria para que la reacción de sólidos ocurra en un tiempo razonable.



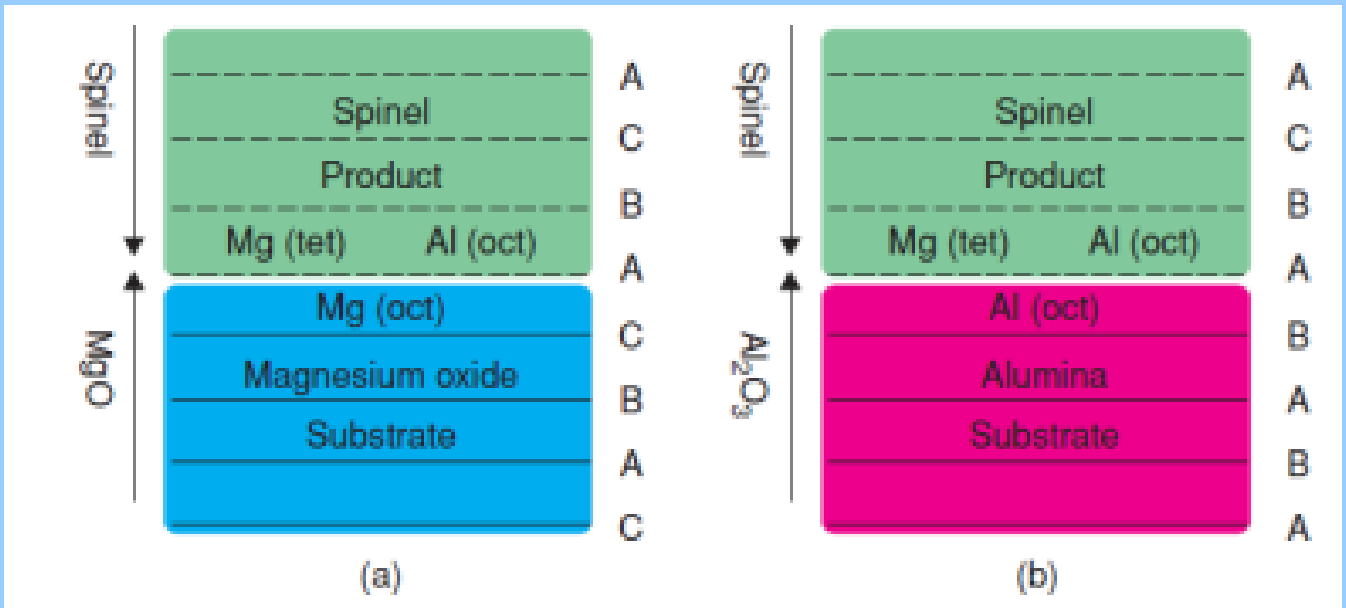
Procedimiento muy general del método de estado sólido para la preparación de materiales cerámicos

Considere la reacción de formación de la espinela MgAl_2O_4 a partir de MgO y Al_2O_3



Las tres estructuras presentan un arreglo compacto de aniones

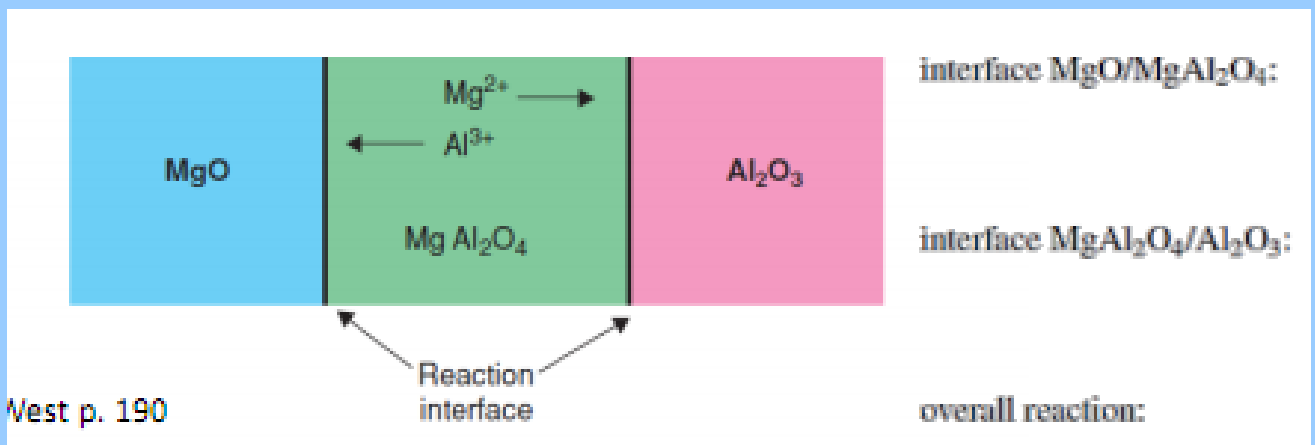
En el caso ideal, uno mezclaría los reactivos de forma que se diera el mejor contacto entre ellos



La nucleación del producto MgAl₂O₄ que se da en a) la superficie de MgO y b) la superficie de un grano de Al₂O₃

Aunque las primeras capas de la espinela se formaran con cierta facilidad, este no es el caso de las subsecuentes, ya que ahora los reactivos MgO y Al_2O_3 , quedarán separados por una capa de MgAl_2O_4 y esto será más cierto mientras más producto se forme

La difusión será más difícil, por lo que mucho ayudará otra molienda y aplicar presión sobre los reactivos



Como se aprecia:

Los reactivos son estables y muy poco reactivos. Tendría que incrementarse la reactividad de los reactivos o se debe hacer algo para mejorar la interdifusividad entre ellos

Dificultades de incrementar temperatura. Reacción con el contenedor

Volatilidad de los reactivos Ti_2O , PbO , Bi_2O_3 , HgO

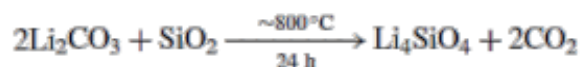
Elección de los materiales adecuados, con las consideraciones de pureza, reactividad, etc.

Metodología de mezclado. Mecanosíntesis
Contenedores: Pt, Ta, Al₂O₃, SiO₂, grafito,

Condiciones de tratamiento térmico y programas de temperatura... caso de óxidos de litio.

Caso:

Li₄SiO₄ is the parent phase for a family of Li⁺ ion conductors that can be prepared by the reaction:

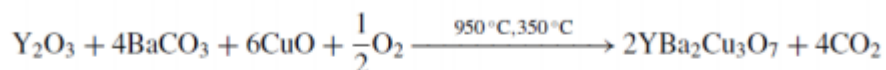


Problem: Li₂CO₃ melts and decomposes readily above ~720 °C; it is reactive towards most container materials, including Pt and silica glass.

Solution: Use Au containers; carry out decomposition and pre-reaction of Li₂CO₃ at ~650 °C for a few hours before final firing at 800–900 °C overnight.

Caso:

YBa₂Cu₃O₇, YBCO, is the classic 90 K superconductor. It can be prepared by the reaction



Problems: (i) BaCO₃ is particularly stable on heating and it can be difficult to remove the last traces of CO₂ during reaction. Also, many materials, such as YBCO, may react slowly with atmospheric CO₂ causing a partial reversal of the reaction used in the synthesis. (ii) CuO is reactive to most container materials at high temperatures. (iii) The oxygen content 7 – δ of the YBCO product is variable and must be controlled to optimise T_c.

Solutions: (i) React in a CO₂-free atmosphere, with Ba(NO₃)₂ as a source of BaO. (ii) Make pellets of reaction mixture [after decomposition of Ba(NO₃)₂] and react these on a bed of pre-prepared YBCO. (iii) After reaction at ~950 °C, carry out final heating at ~350 °C to allow O₂ uptake to occur and achieve the desired stoichiometry, YBa₂Cu₃O₇.

Métodos de bajas temperaturas:

Mezclas en fase líquida o gaseosa, aunque el final sea difícil abatir la temperatura de síntesis, especialmente para productos cerámicos

Costo de reactivos

Optimizaciones de rutas de reacción

La metodología puede ser muy particular para un proceso. .

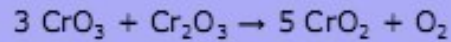
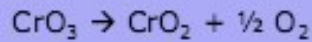
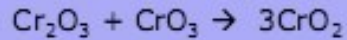
- Métodos de Sol-gel
- Uso de precursores homogéneos de una sola fuente
- Métodos hidrotermales y solvotermales
- métodos de microondas
- métodos de intercalación y desintercalación
- métodos de sales fundidas

Métodos solvotermales



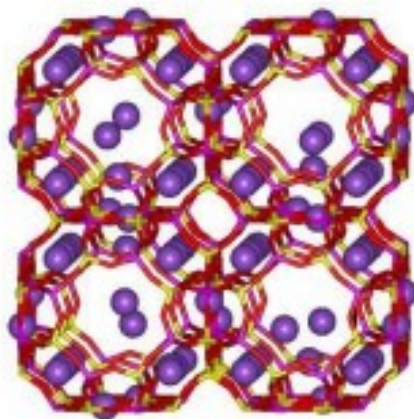
Hydrothermal synthesis of CrO_2

Cr_2O_3 is the stable oxide of chromium at normal conditions.



Hydrothermal synthesis of zeolite A, $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

- Hydrated alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in concentrated NaOH .
- The cooled solution is mixed with sodium metasilicate, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and a thick white gel forms.
- The gel is placed in a closed teflon bottle and heated to 363 K over 6 hours.
- Changes in the form of alumina, pH of the solution, type of base used, and proportions of alkali, aluminum compound, and silica lead to the production of different zeolites.



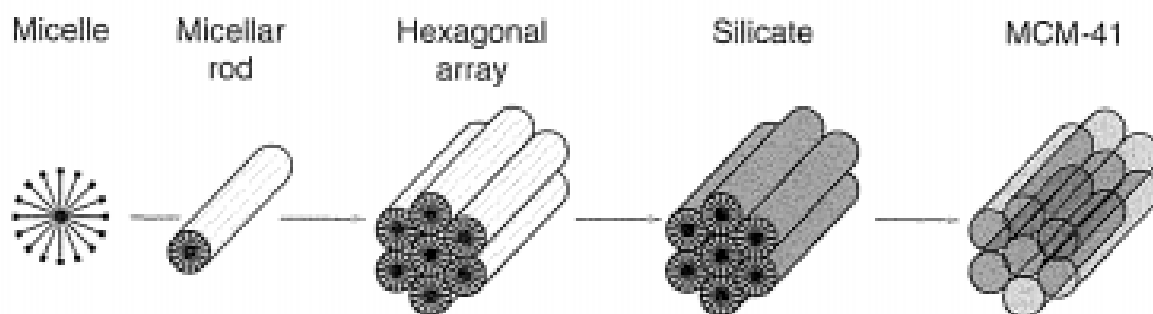
zeolite A

Microporous and Mesoporous Solids

Large cations, e.g. tetramethylammonium (NMe_4^+) and tetrapropylammonium ($\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$), may be used as a template around which the aluminosilicate framework crystallizes with large cavities to accommodate the ion.

- upon later heating the cation is pyrolyzed, but the structure retains the cavities.
- these structures are known as **microporous**, with a pore size of between 200 and 2000 pm.

Zeolites with pore sizes of 2000-10000 pm are known as **mesoporous** solids. **Liquid crystal templating** is a technique to prepare mesoporous solids.



Hydrostatic Pressures

Application of high pressure and temperatures can induce reactions and phase changes that are not possible under ambient conditions.

- high pressure tends to decrease volume and improve packing efficiency in ionic compounds, thereby increasing the coordination numbers.

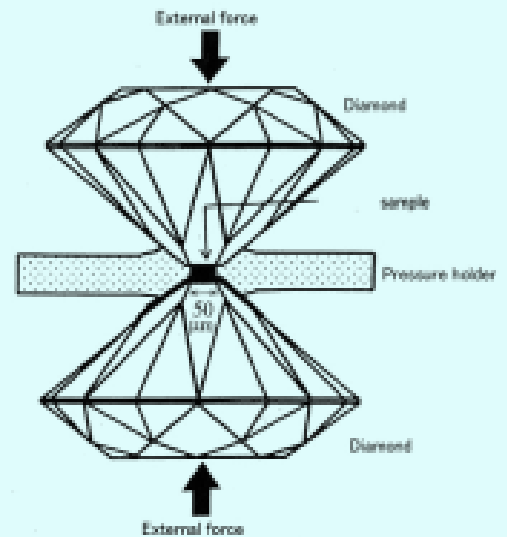
A piston and cylinder allows pressures up to 5 GPa (50,000 atm) and 1800 K.

A belt apparatus uses two opposing tungsten carbide cylinders to reach 15 GPa and 2300 K.

- can be used to make synthetic diamonds.

A diamond anvil uses two directly opposed diamonds, four tetrahedrally opposed, or six in an octahedral configuration.

- only mg amounts of samples can be prepared or examined (phase transitions).



REACCIONES EN TUBO SELLADO

Si los reactivos son volátiles o sensibles al aire, no se puede calentar en una atmósfera abierta y se necesita sellar el medio de reacción.



Sm se oxida fácilmente en el aire y el azufre tiene una temperatura de ebullición de 717 K, así, se debe sellar el medio de la reacción.

Los tubos son hechos de Pyrex o de cuarzo. El Pyrex se sella fácilmente con flama, no así el cuarzo. A veces se debe recurrir a tubos de tántalo sellado

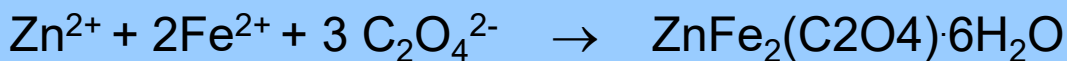
- Spray
- Liofilizado
- Pirolisis de sales metálicas
- nitratos, hidróxidos, carbonatos, oxalatos, etc.

Método de coprecipitación de los reactivos:

Propósitos y ventajas

Procedimiento

Cuidados



Síntesis por ruta de sol-gel

Preparar una solución muy concentrada que contenga a uno o varios de los reactivos y por adición de una sustancia o por remoción del solvente, la mezcla gelifica. En una etapa posterior puede conseguirse hasta la solidificación del sol

Reacciones en tubo sellado:

El aire, con sus componentes, no siempre es un reactivo deseable.

También hay reactivos volátiles que se desea conservar en la reacción.

Control de estados de oxidación de algunos cationes.



A 110 °C el S es gas

Trabajo en tubos de cuarzo

Generalidades sobre el método de sol-gel

Formación de un sol a partir de una solución o un medio disperso



Por calentamiento o añejamiento se produce un gel



Producto conseguido por calcinación del gel



Un sol es una dispersión coloidal de partículas cuyo diámetro es de ($\sim 1-100$ nm)

Un Gel es un sólido semirrígido en el que el solvente está formando parte de una red estructural de un material que es coloidal o polimérico.

El medio disperso puede estar formado por óxidos o hidróxidos en un solvente a un valor de pH, tal que las partículas se mantengan en suspensión y “nunca” precipiten

El sol forma un gel, ya sea por deshidratación o por polimerización

El gel forma el producto, ya sea por descomposición de la estructura de alcoholóxidos/hidróxidos o hidroxicarbonatos, con temperatura, que finalmente llevarán a un óxido

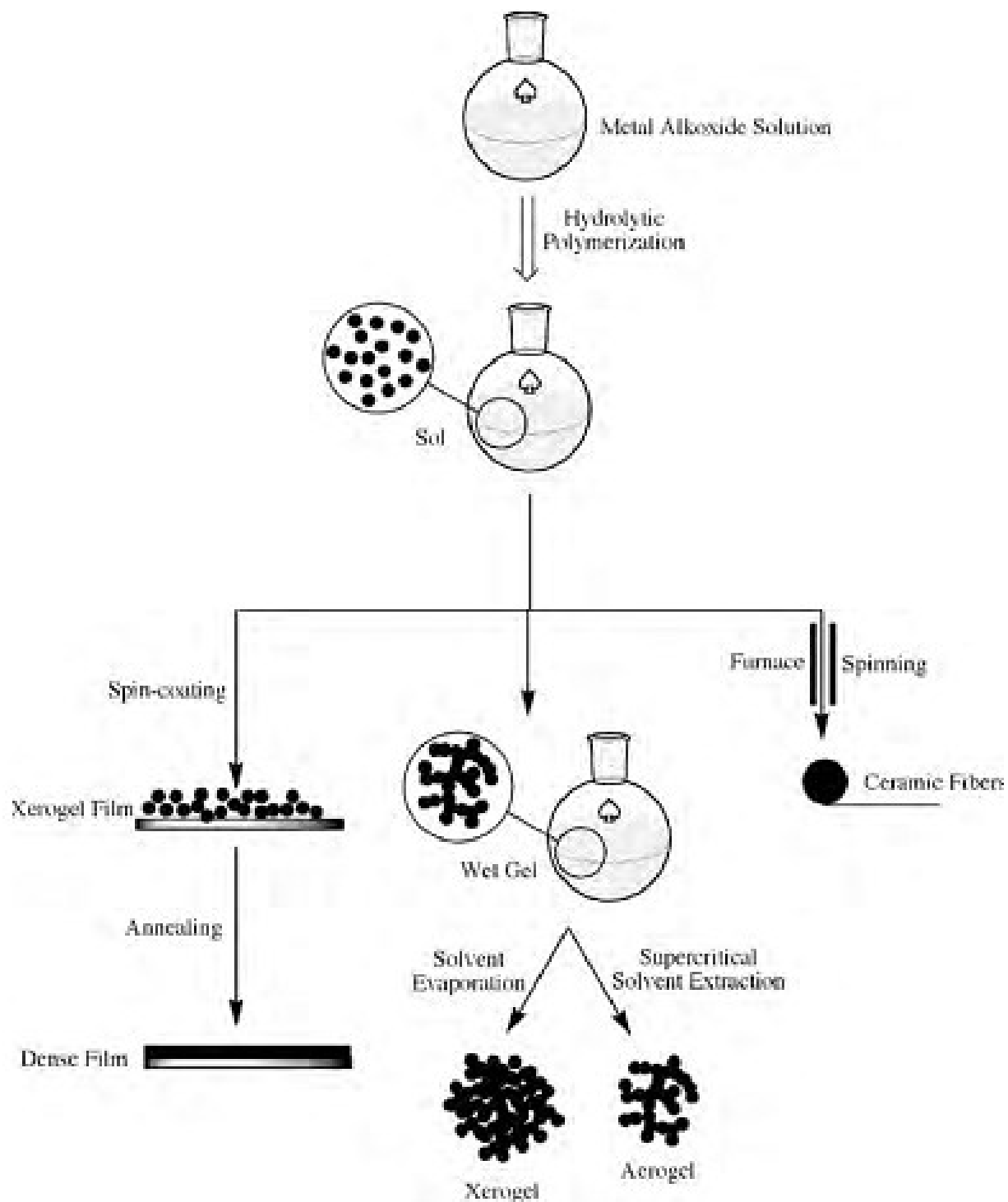
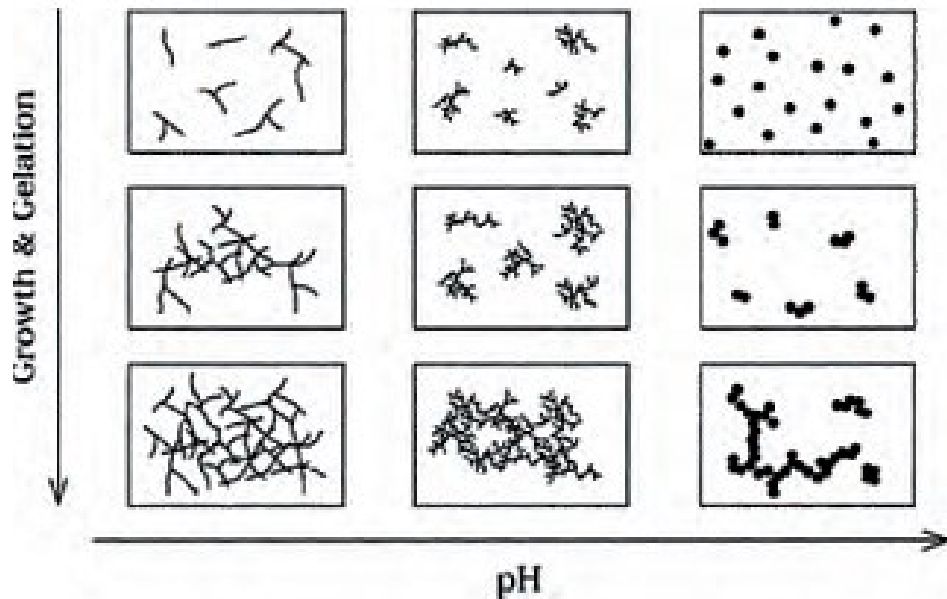


Figure 2.46. Illustration of the products obtained through sol-gel processing.



Preparación de LiNbO_3 por Sol-Gel

- La utilización de reacción de sólidos, frecuentemente conduce a fases secundarias
- Se parte de etóxido de litio (LiOC_2H_5) y etóxido de niobio $\text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$
- Se disuelven en etanol absoluto y se agita por varias horas
- Adición de agua para producir hidroxí/alcohoxidos
- $\text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{OH}) + 2 \text{EtOH}$
- Los hidroxí/alcohoxidos condensan para formar una gel polimérico con cadenas de M-O-M
- La calcinación de este gel produce LiNbO_3 y los grupos etilo restantes son calcinados hasta CO_2 y H_2O

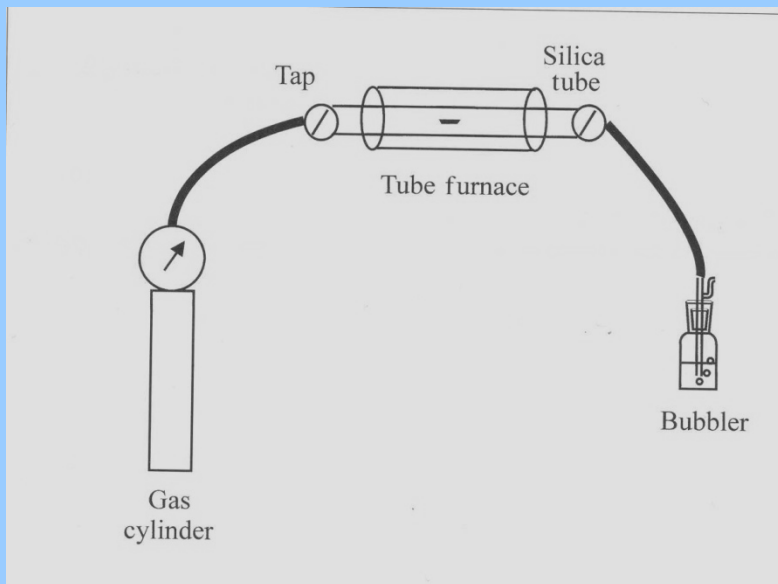
Atmósferas controladas:



En otros casos lo que puede desearse es más bien una atmósfera rica en oxígeno:



Notar que aquí aparece un compuesto que no es estequiométrico.



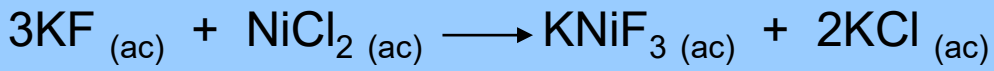
En algunos casos es muy recomendado hacer annealing (tratamiento térmico con atmósfera controlada) a temperatura elevada ya que se renueven defectos, se mejora la homogeneidad composicional, se reducen tensiones. Más recomendada aun cuando la reacción fue “cuechada”

A veces también se usan presiones altas y controladas:



En la que hay un cambio en el número de oxidación de Fe

Métodos hidrotérmicos:



Ocurre a T ambiente y sin control de atmósfera.

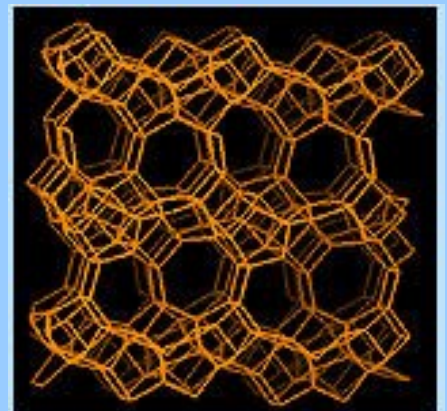
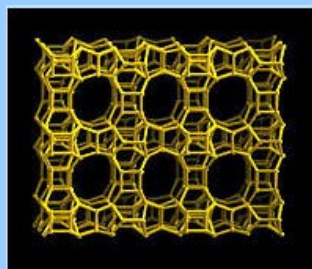
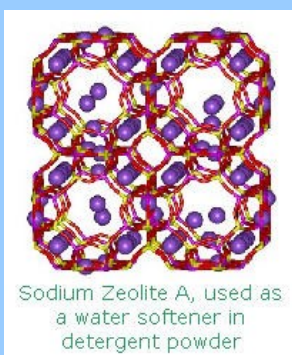
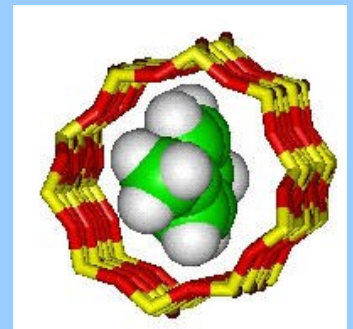
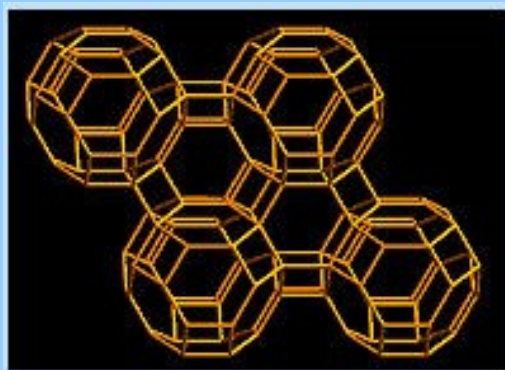
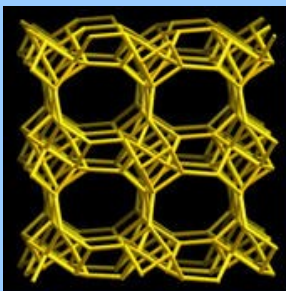
Zeolitas (silicoaluminatos) donde se comparten tetraedros de Si y Al.

-Fuentes de Si y Al son calentados en presencia de TEMPLETES

-Añejar

-Para SiO_2 hay un balance de carga que no existe en AlO_2 y esto hace que dentro de la estructura (cadenas) se incorporen moléculas de agua y contracationes.

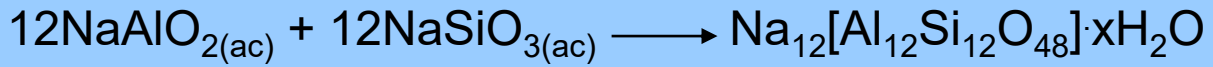
-Bajo diferentes condiciones un templete puede conducir a un intervalo amplio de estructuras pero en general los templetos grandes generan materiales porosos



Las temperaturas a las que típicamente se forman zeolitas es de 160-250 C.

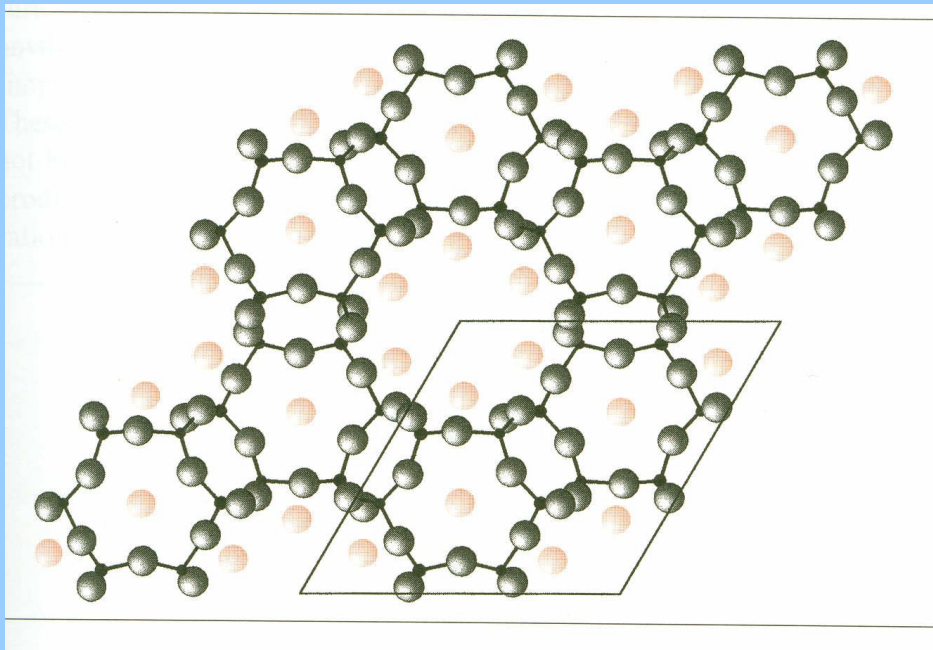
-Para formar microporos se recomienda TEA (tetraetilamonio).

Para mesoporos, cristales líquidos

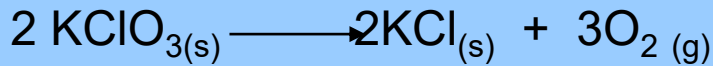


Existen también zeotipos (estructuras cuasizeolíticas) que incluye a otros elementos que Si y Al, pero también existen los elementos encadenados con geometrías características.

P en vez de Si conduce a ALPO. No se requiere de contraiones en la mezcla y a veces se agrega HF como mineralizante.



Procesos en altas presiones:



Tipo de celdas

Monocristales

No son como sistemas moleculares

Las espinelas AB_2O_4 son insolubles ante cualquiera solvente y a cualquiera temperatura y no se puede crecer por solidificación.

Solidificación de un fundido.

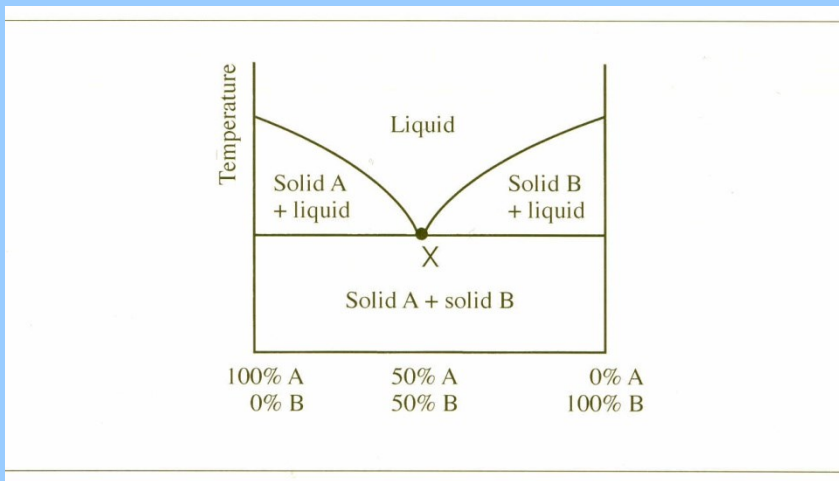
Es básicamente el procedimiento general y existen algunas variantes.

- a) Método de estirado. Intr. Semilla en fundido, ascender lentamente y hay crecimiento en la interface
- b) Zona flotante. Barras de Si
- c) Gradiente térmico
- d) Fusión de flama de oxihidrógeno . Gemas

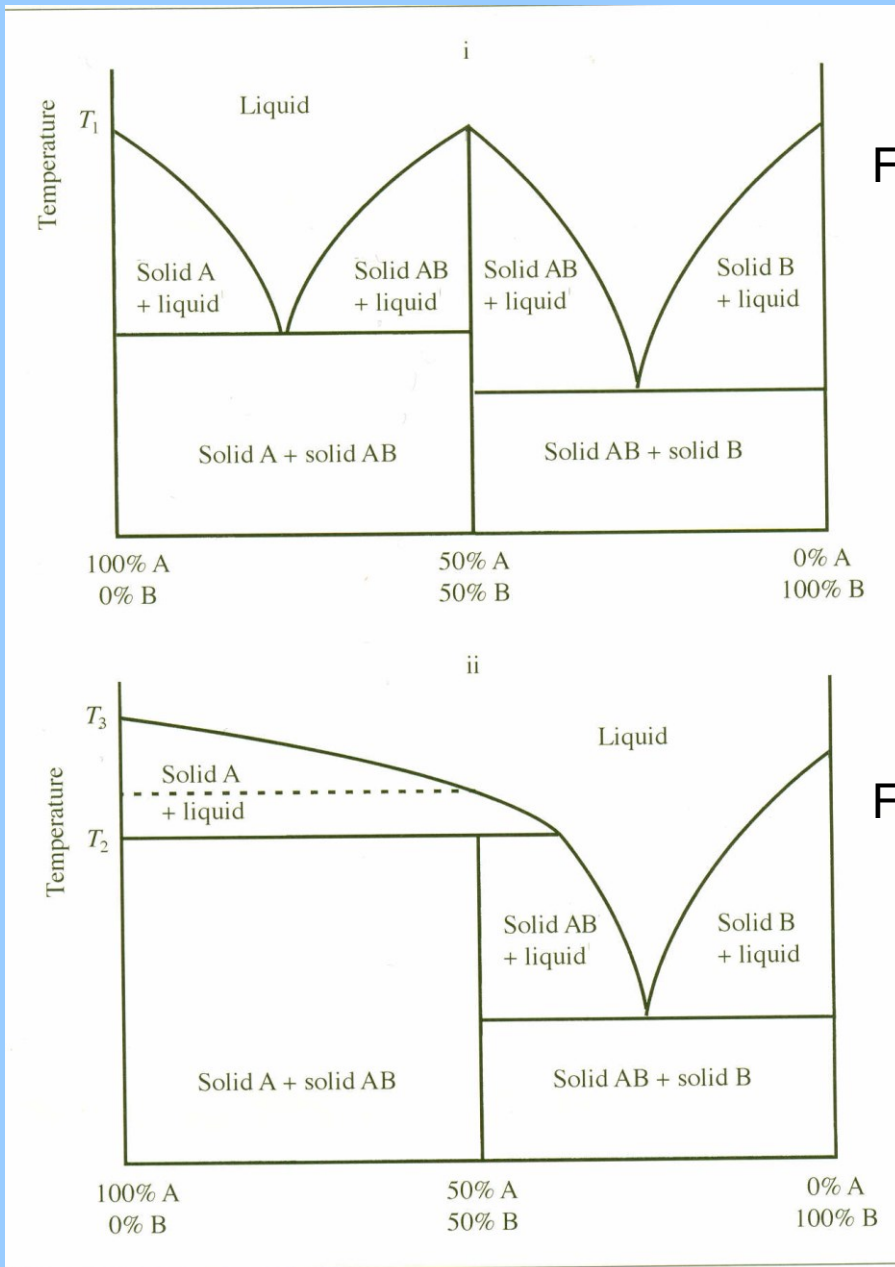
Todos estos métodos funcionan únicamente cuando los sólidos funden congruentemente.

Materiales amorfos

- a) Superenfriamiento
- b) Deposito de vapor



No hay reacción entre A y B

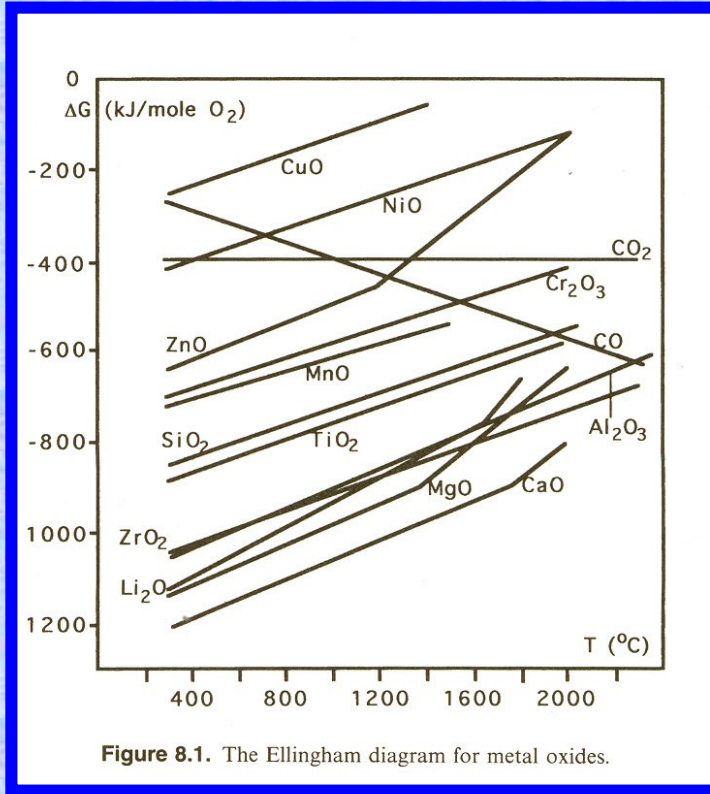


Fusion congruente

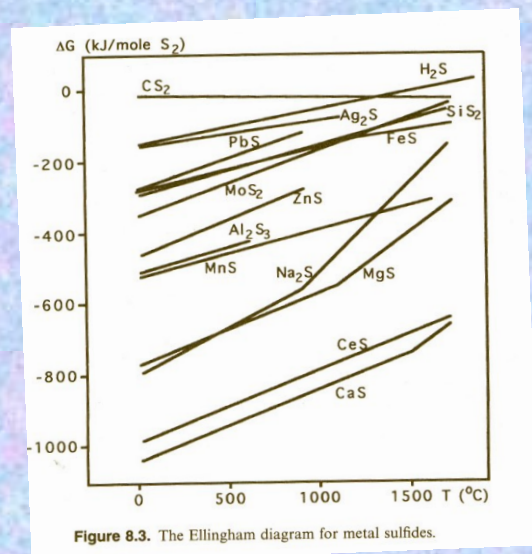
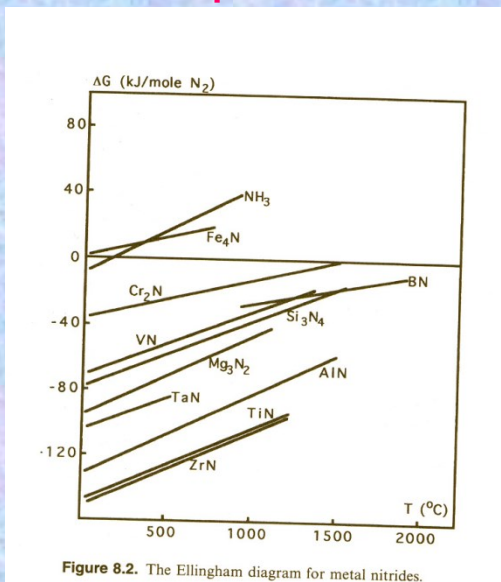
Fusion incongruente

consideraciones adicionales sobre síntesis de materiales

-Los Diagramas de Ellingham



Se emplean en las síntesis en condiciones de equilibrio.
Se menciona esto porque, salvo en muy contadas ocasiones, hay una relación directa entre el ΔG de una reacción y la energía de activación para la misma



Sizes of particles

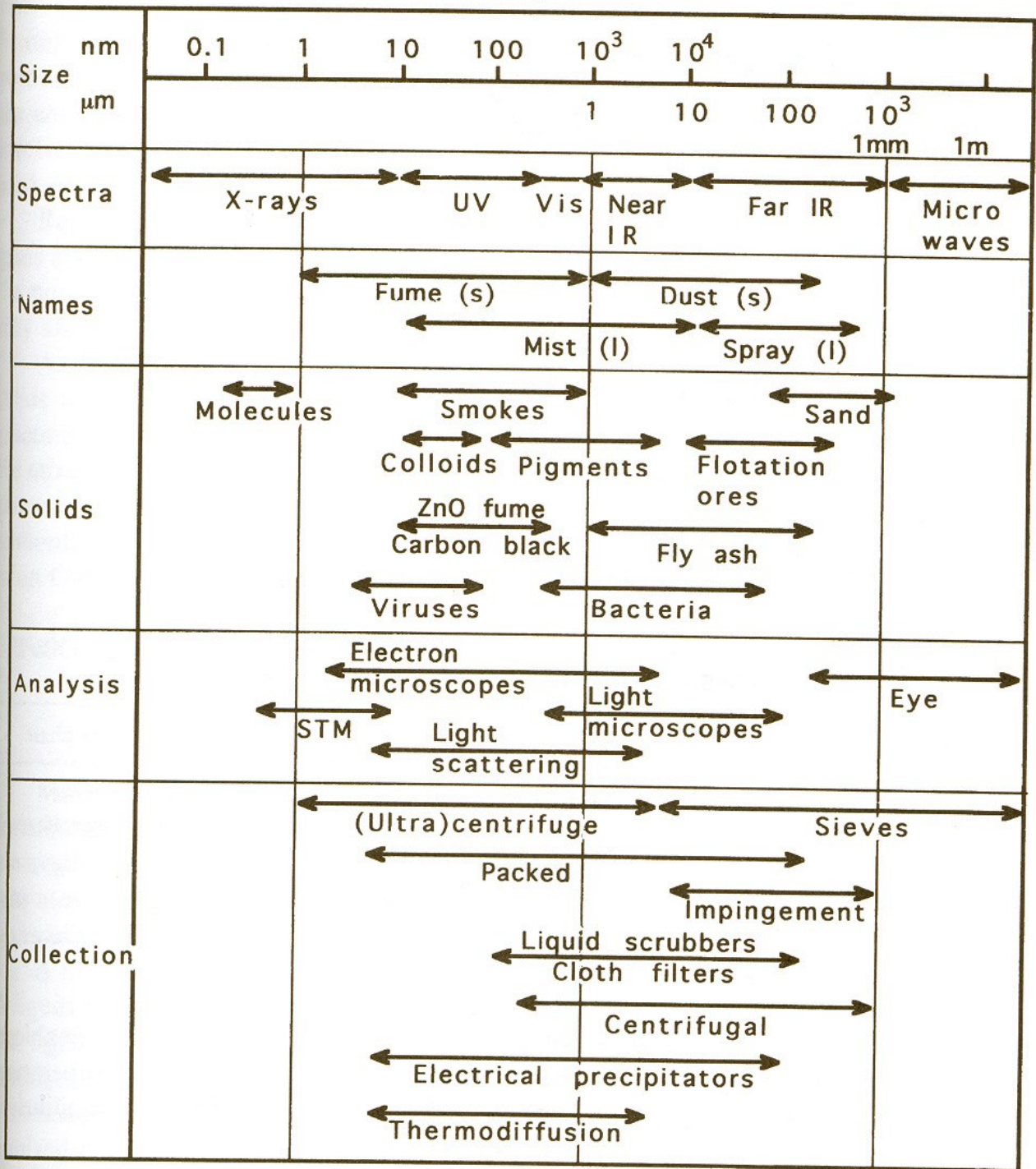


Figure 8.6. The size of particles in several dusts and aerosols and the way they are characterized and manipulated.

Table 8.2. Process Conditions for Growing Single Crystals

Single crystal	Method	Crucible	Atmosphere	Growth rate (mm/h)
Copper	Stockbarger	Graphite	Inert	40
Silicon	Czochralski	Graphite	Vacuum	10
Al_2O_3	Verneuil			13
	Stockbarger	W, Mo	Inert	
	Edge-feed	W, Mo	Inert	
$MgAl_2O_4$	Stockbarger	W, Mo	Inert	
$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	Stockbarger	W, Mo	Inert	4
$Gd_3Ga_5O_{12}$	Czochralski	Ir	Air	2
$LiNbO_3$	Czochralski	Pt	Air	2

Sales fundidas usadas como solventes:

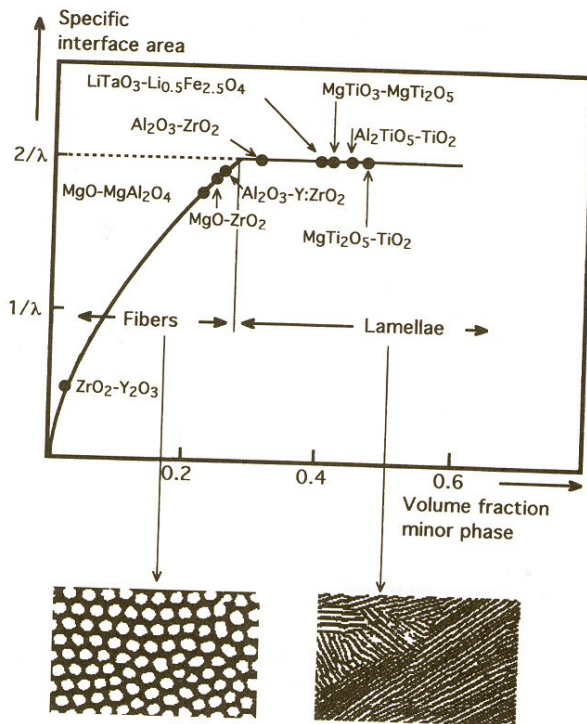


Figure 8.10. Morphologies in directed solidification. From V. S. Stubican, R. C. Bradt, F. L. Kennard, W. J. Minford, and C. C. Sorrel. Ceramic eutectic composites. In: R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, and R. E. Newnham (eds.). *Tailoring Multiphase Composite Ceramics*. Plenum, New York (1984). Morphologies from D. Michel, Y. Rouaux, and M. Perez y Yorba. *J. Mater. Sci.* **15**, 61 (1960). With kind permission of Kluwer Academic Publishers.

Ventajas de las sales fundidas en la síntesis inorgánica:

- La capacidad de disolución es muy grande y variada
- El intervalo de temperaturas es muy amplio (100-1000°C)
- Se pueden controlar las propiedades de acidez y las de oxidorreducción variando la composición de la mezcla.
- Las conductividades eléctrica y térmica son muy buenas
- La eficiencia de la conversión en la síntesis es muy buena

Table 8.3. Some Parameters in Ionic Melts*

	Solid		Melt		AD (%)
	CN	ID (nm)	CN	ID (nm)	
LiCl	6	0.266	3.7	0.246	7.1
LiBr	6	0.285	5.2	0.268	6.0
LiI	6	0.312	5.6	0.285	8.6
NaI	6	0.335	4.0	0.315	6.0
KCl	6	0.326	3.6	0.310	4.9
CsCl	6	0.357	4.6	0.353	1.0
CsBr	6	0.372	4.6	0.355	4.4
CsI	6	0.394	4.5	0.385	2.3

* (CN = average coordination number; ID = average interatomic distance; AD = decrease of average interatomic distance of the compound on melting).

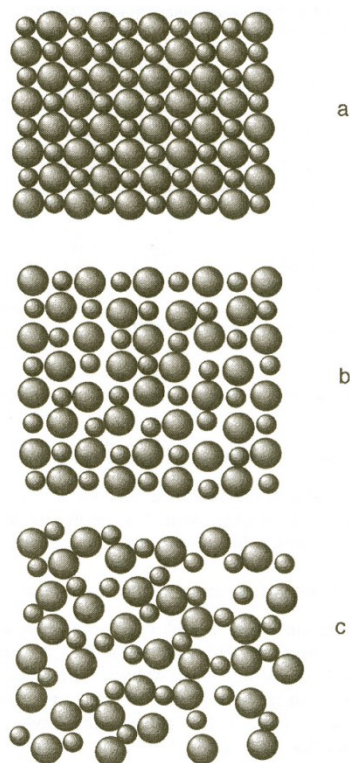
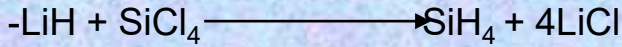
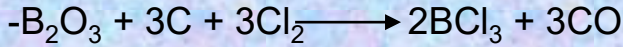


Figure 8.12. Two models for the structure of a molten salt. When the lattice (a) melts the ions form roughly equal cells according to schematic (b) as expected to minimize electrostatic energy. In model (c) the average interionic distance and the coordination number of the ions are lower than in (b). This model also has more and larger vacancies than the cellular model.

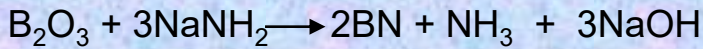
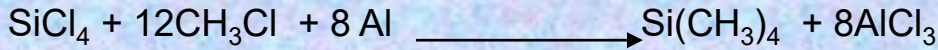
Ejemplos de síntesis con sales fundidas:



Usando como solvente CaCl_2/KCl



en la mezcla $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$



es mezcla de $\text{NaOH}/\text{NaNH}_2$



en mezcla de haluros alcalinos.

Table 8.4. Process Conditions for Growth of Single Crystals from Solutions^a

Compound	Solvent	Conditions
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)	PbO	$T_0 = 1300^\circ\text{C}$, CR = 3 deg/h
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	PbO/PbF ₂	$T_0 = 1500^\circ\text{C}$, CR = 4 deg/h
BaTiO ₃	TiO ₂	$T_0 = 1200^\circ\text{C}$, CR = 0.3 deg/h
MgFe ₂ O ₄	PbP ₂ O ₇	$T_0 = 1310^\circ\text{C}$, CR = 4 deg/h
YVO ₄	V ₂ O ₅	$T_0 = 1200^\circ\text{C}$, CR = 3 deg/h
BeAl ₂ Si ₆ O ₁₆ (beryl)	Li ₂ O/MoO ₃	$T_0 = 975^\circ\text{C}$, CR = 6 deg/h
Al ₂ O ₃ ; YCrO ₃ ; TiO ₂	BiF ₃ /B ₂ O ₃ ; PbF ₂	$T = 1300^\circ\text{C}$, evaporation

^a T_0 is the temperature at the beginning of the process; CR = cooling rate.

Mecanismo de formación en el proc. sol-gel

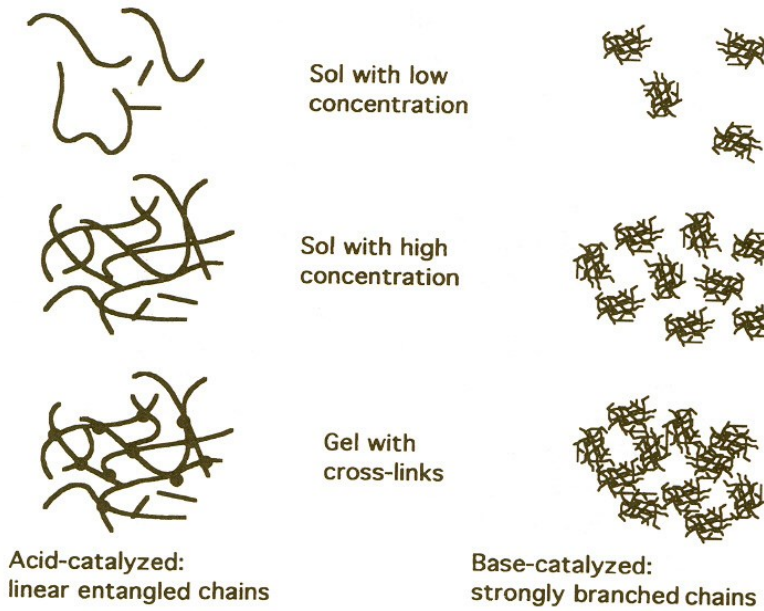


Figure 8.14. Growth of silica colloids and their morphology during hydrolysis of precursor molecules and condensation in a sol-gel process.

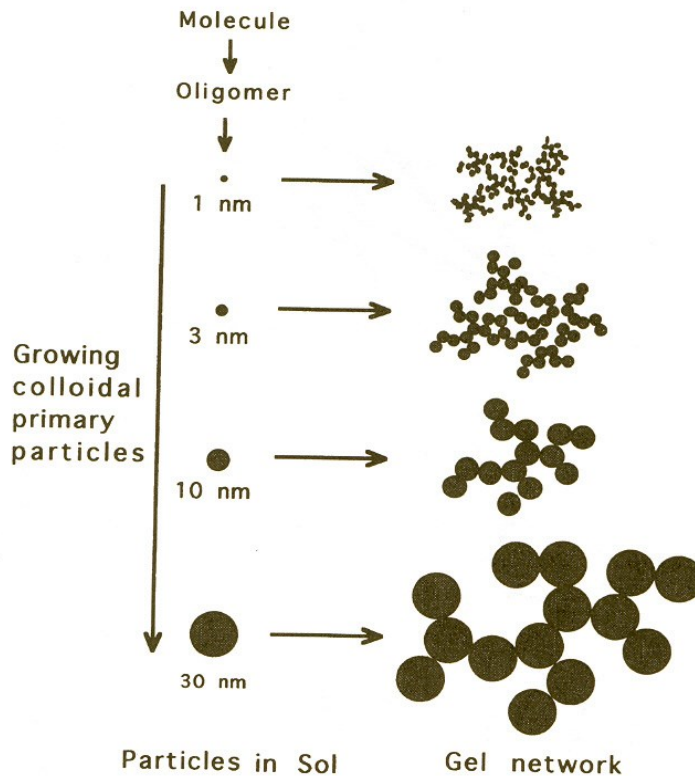


Figure 8.15. Schematic of particle growth and agglomeration in sols. Charged particles in a stabilized sol (far from the isoelectric point) grow as long as reactant molecules are present. With highly charged ions or a pH near the isoelectric point the particles are agglomerated. If the particle concentration is high enough a gel forms.

Uso de surfactantes en la síntesis por sol-gel:

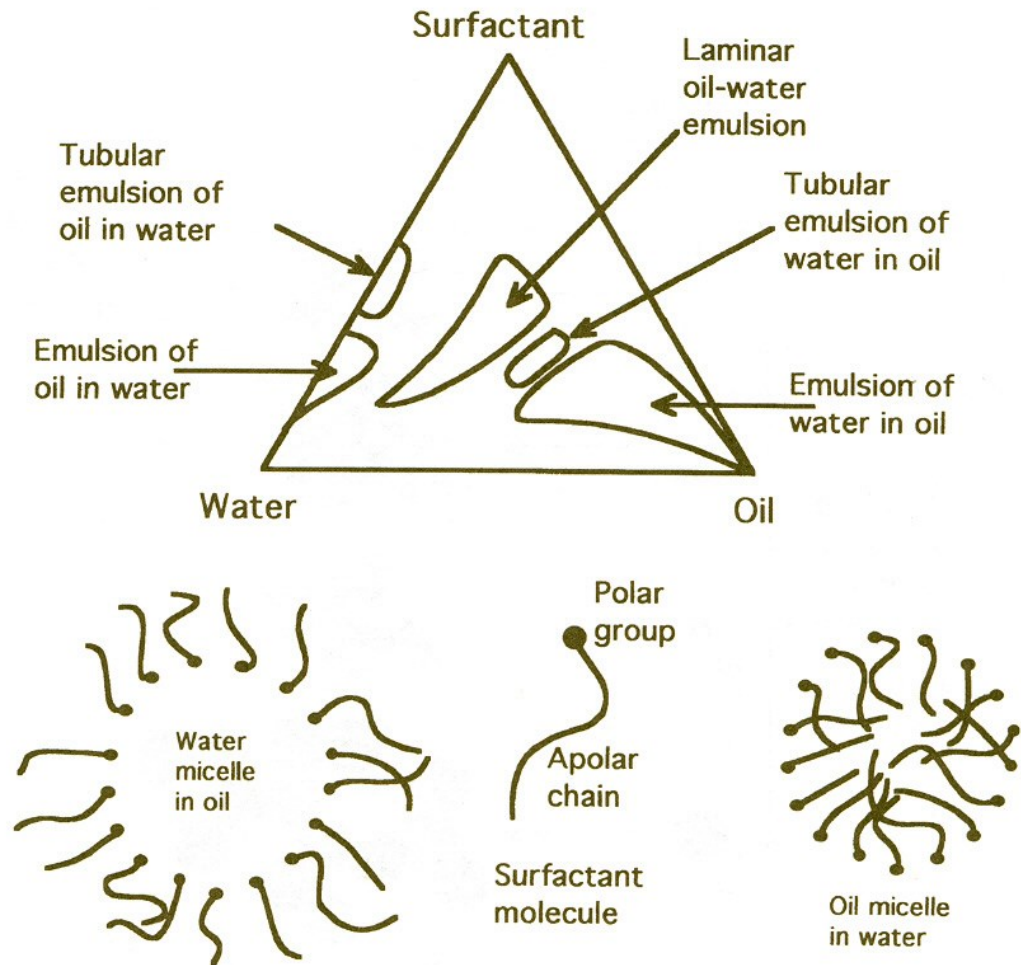


Figure 8.16. The use of surfactants in sol-gel reactions. Mutually insoluble solvents for reactants are structured by surfactant molecules which collect at the surface of solid or liquid phases in dispersions. The size of the solid particles grown from such emulsions is restricted by the structured emulsion. Dispersions are droplets, tubes, or platelets depending on the concentration as the triaxial phase diagram indicates.

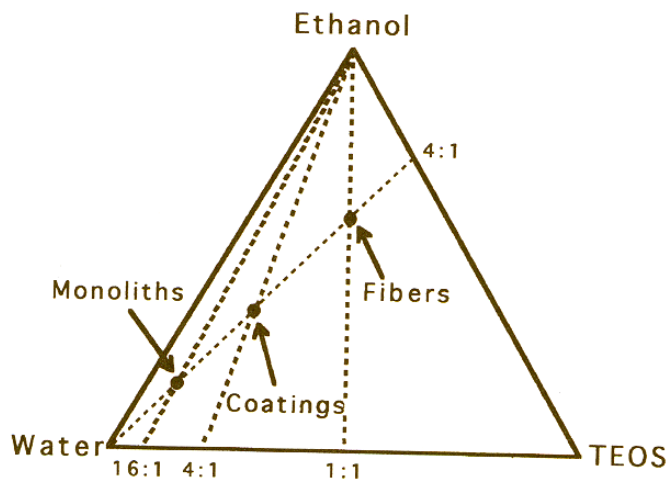


Figure 8.17. Concentrations of the three reactants used for making different silica products with the sol-gel method.

Técnicas de fase gaseosa: Trasporte de vapor

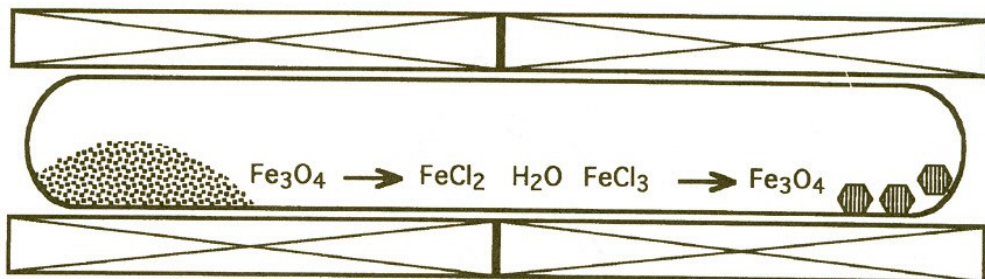


Figure 8.18. The vapor transport method for the growth of magnetite crystals. At a high temperature powder reacts with a reactive gas (HCl) at low pressure to volatile compounds. These decompose at a lower temperature in another part of the closed reactor. HCl is formed there and diffuses back to react again with the powder.

Table 8.5. Selected Crystals Grown with the Vapor Transport Method

Reactant	Product	Temperatures (°C)	Transport gas
SiO_2	SiO_2	200–500	HF
Fe_3O_4	Fe_3O_4	1000–750	HCl
Cr_2O_3	Cr_2O_3	800/600	$\text{Cl}_2 + \text{O}_2$
NbSe_2	NbSe_2	850/800	I_2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	MgFe_2O_4		HCl
$\text{Nb}_2\text{O}_3 + \text{Nb}$	NbO		Cl_2

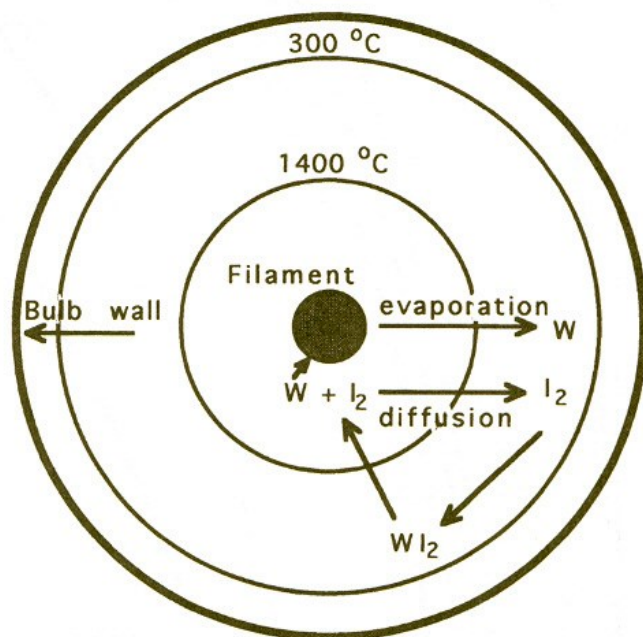


Figure 8.19. Principle of the halogen-filled incandescent lamp. This is a case of vapor transport. The tungsten filament can be kept at a very high temperature because evaporating tungsten is returned to the filament: at lower temperatures near the bulb wall the evaporated atoms do not deposit on the bulb wall but react to a volatile component that decomposes to tungsten on the filament.

Depósito físico de vapores.

También depósito epitaxial de metales y aleaciones

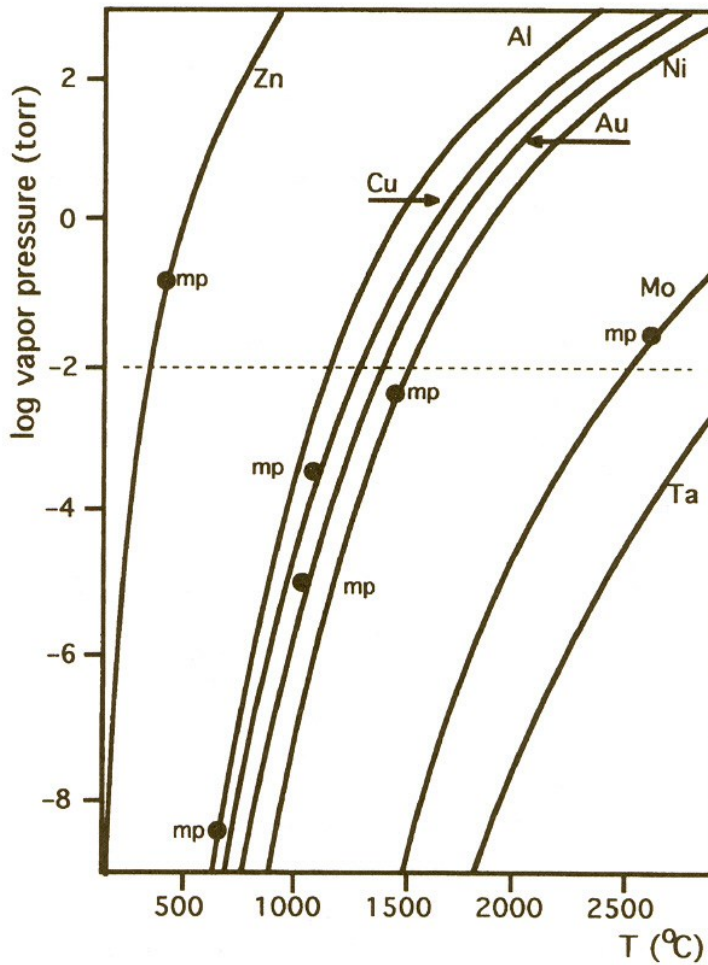


Figure 8.20. The vapor pressure of some metals.

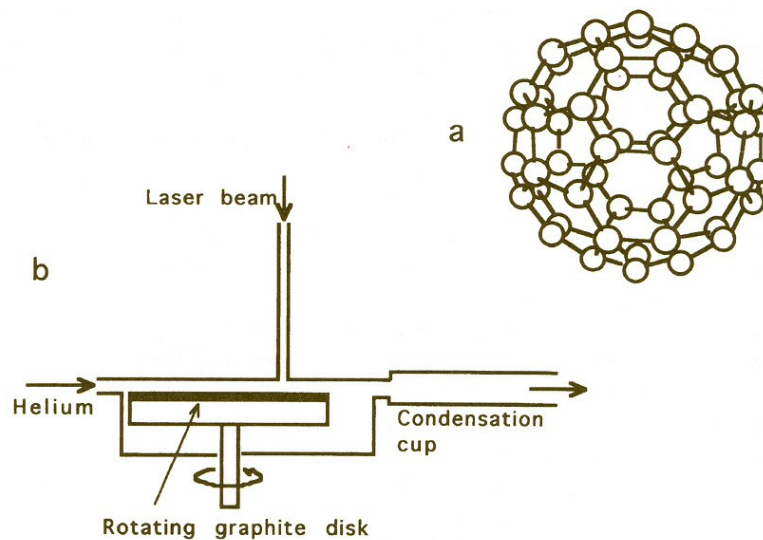
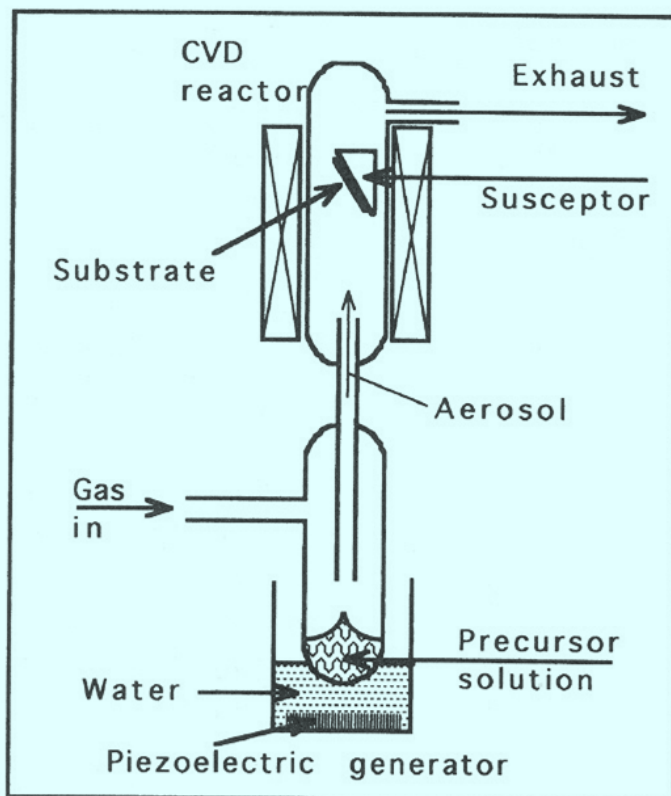
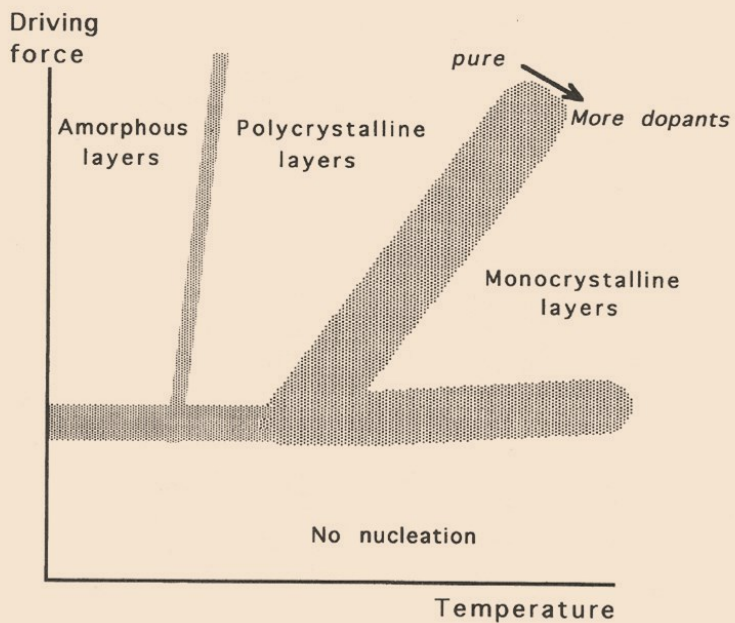


Figure 8.21. (a) The structure of one of the molecular forms of carbon, buckminsterfullerene, also called buckyballs. (b) Equipment for preparation of molecular carbon by laser ablation.



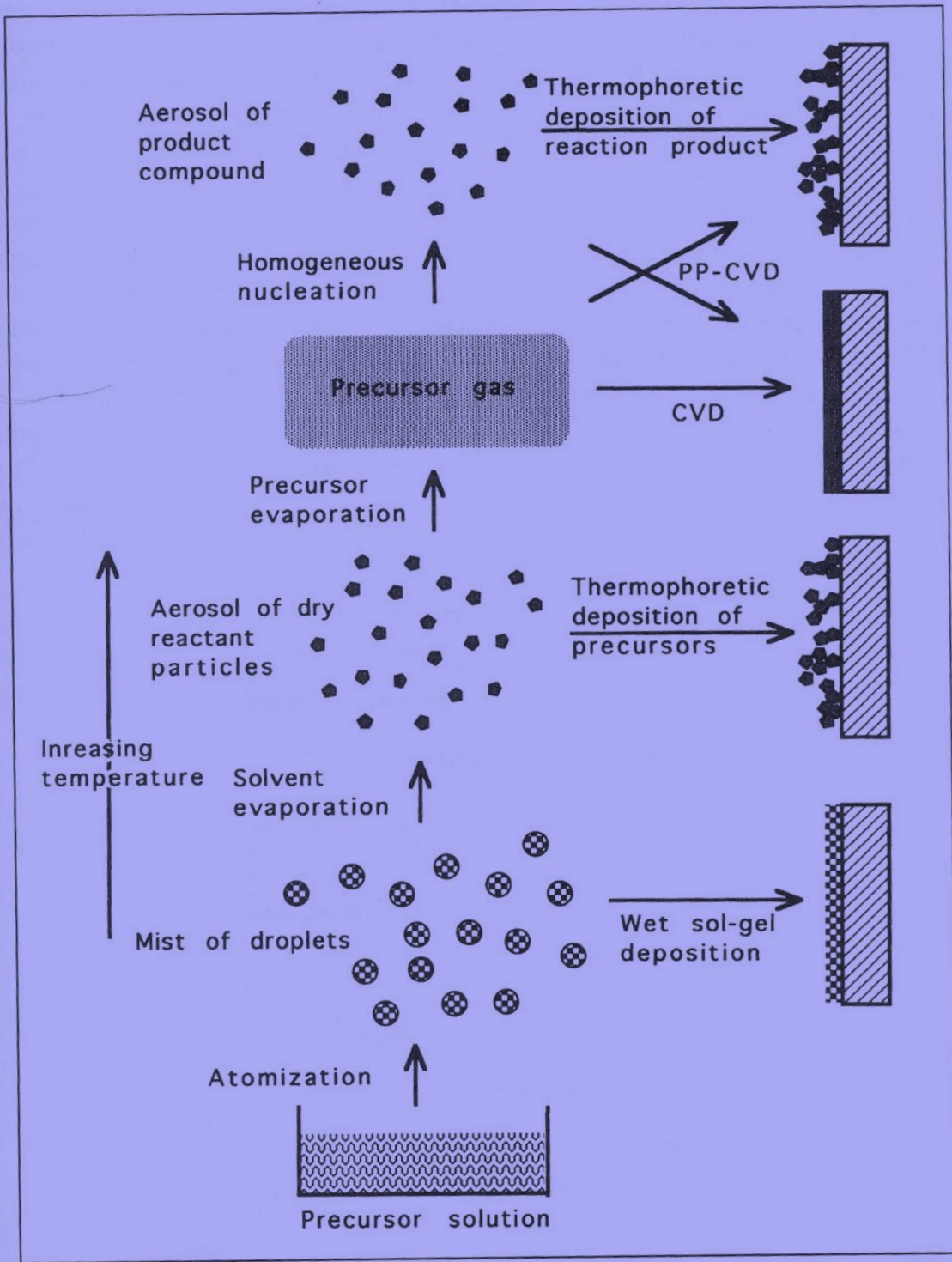


Figure 8.25. Application of nonvolatile precursors for synthesis of solids. Ultrasonic atomization of a solution leads to droplets from which the solvent evaporates in the reactor. At still higher temperatures the aerosol evaporates and the usual forms of CVD are possible.

Espurreo AC y DC (sin magnetrón)

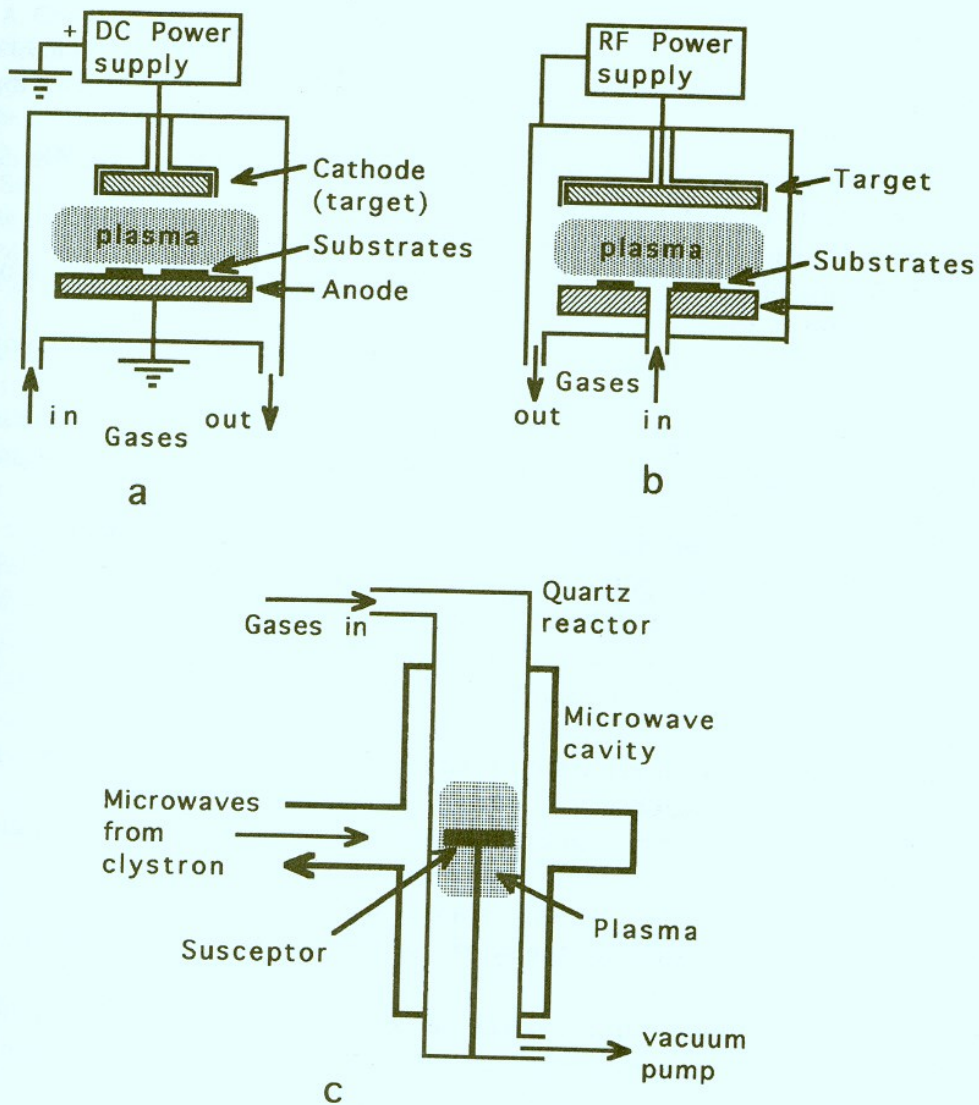
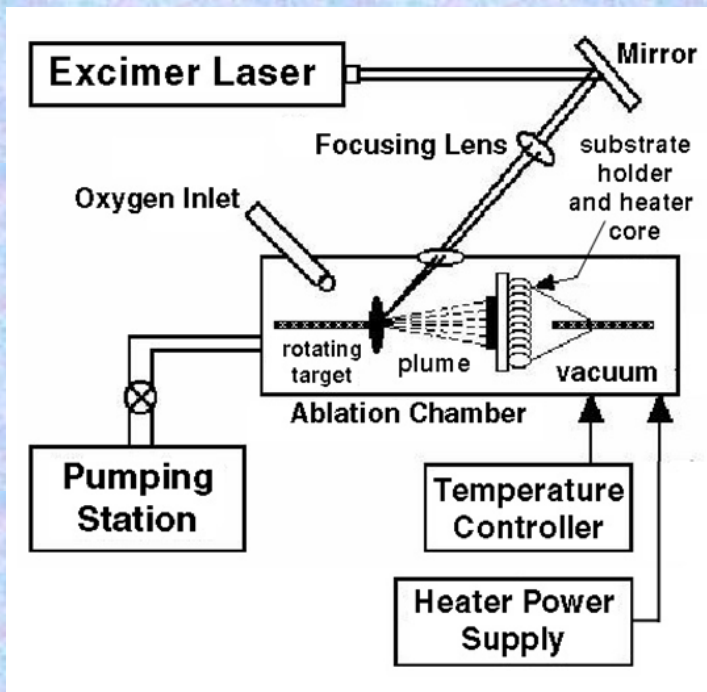
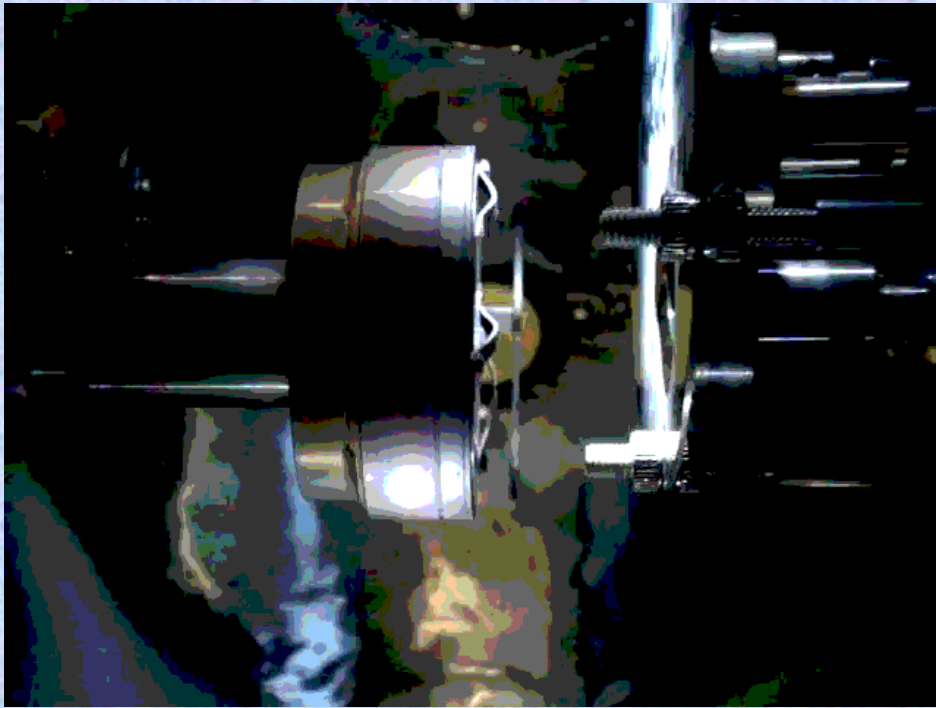
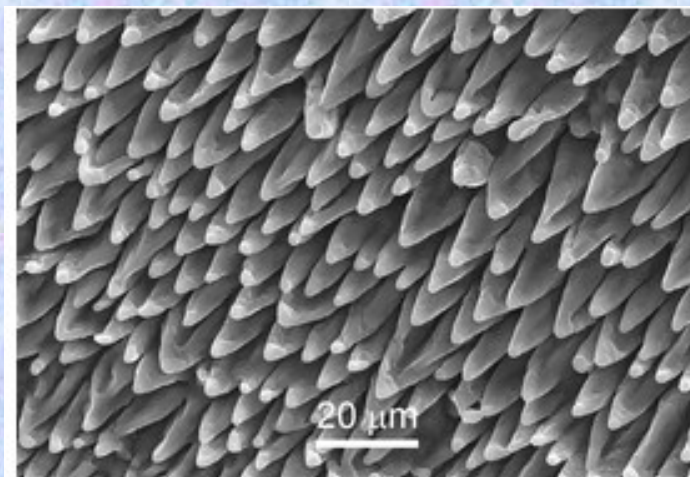
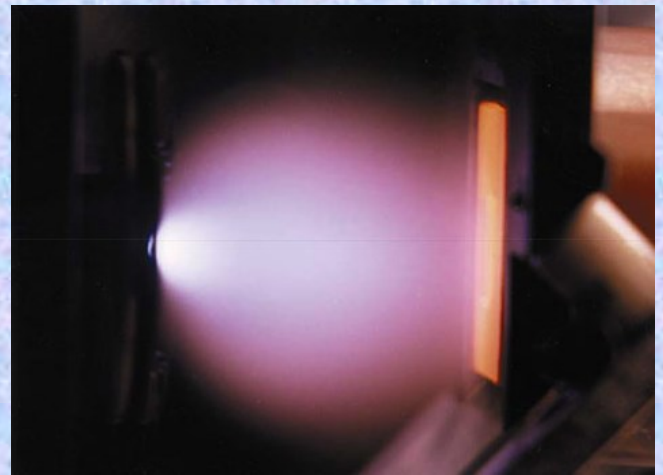
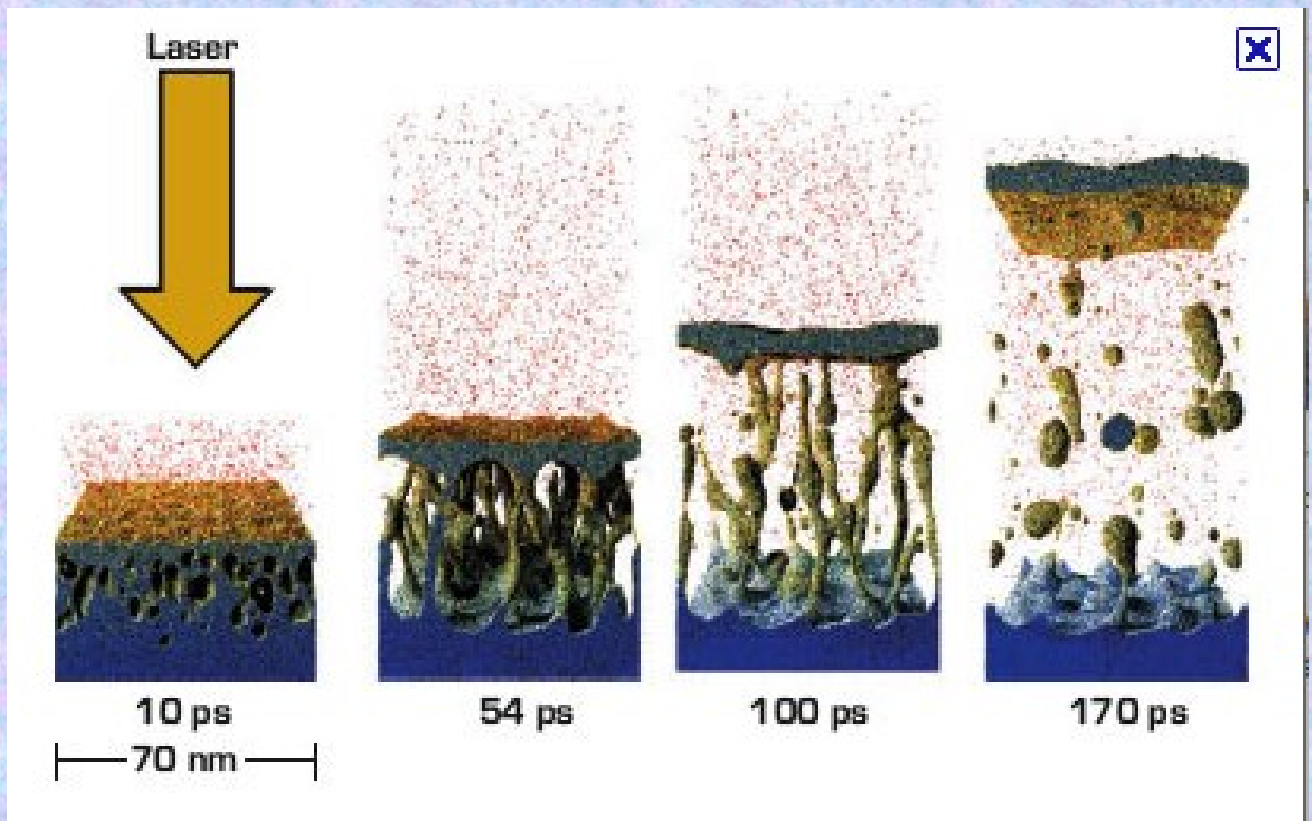


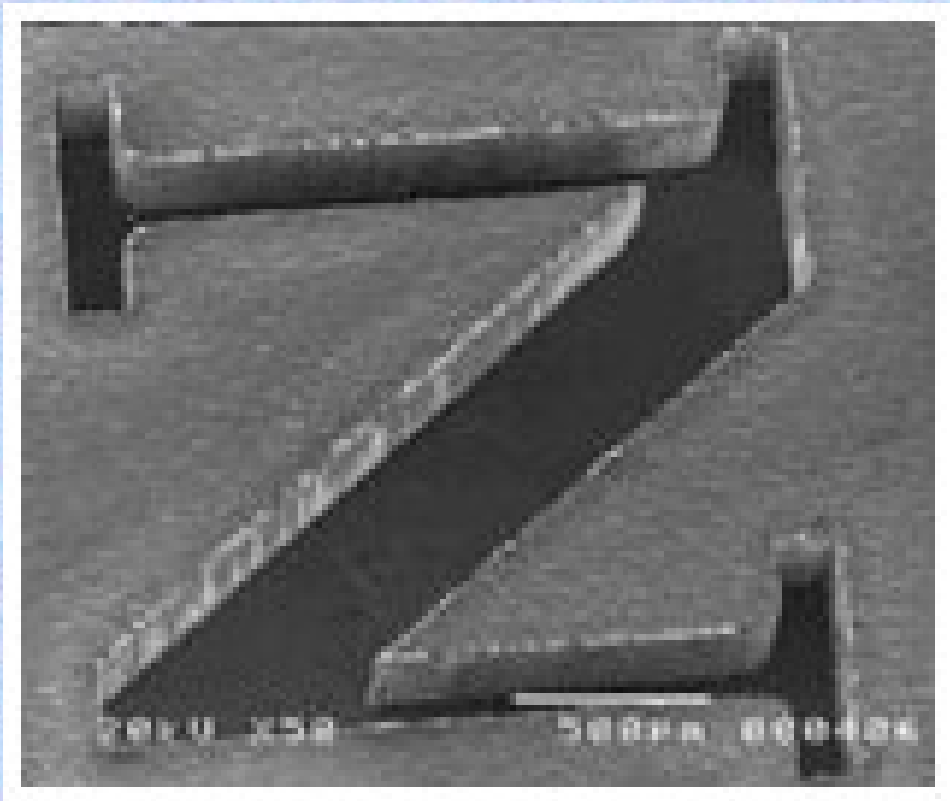
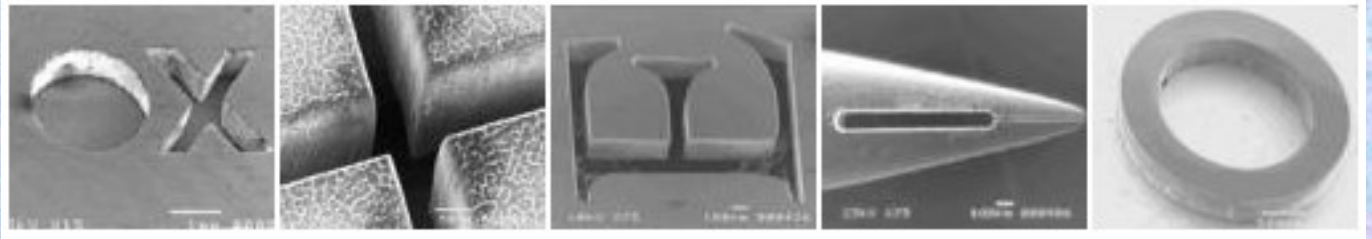
Figure 8.31. Three reactors for plasma-CVD: (a) dc-reactor; (b) rf-reactor; (c) microwave reactor.

Métodos con Laser pulsado

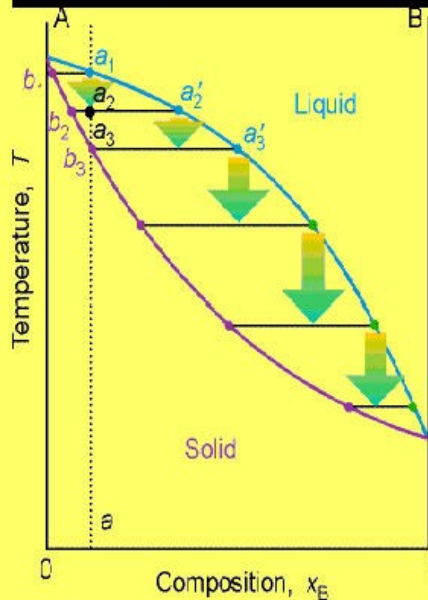
Generalmente para películas delgadas pero se ha extendido mucho a otros campos que van desde los polímeros y hasta la medicina







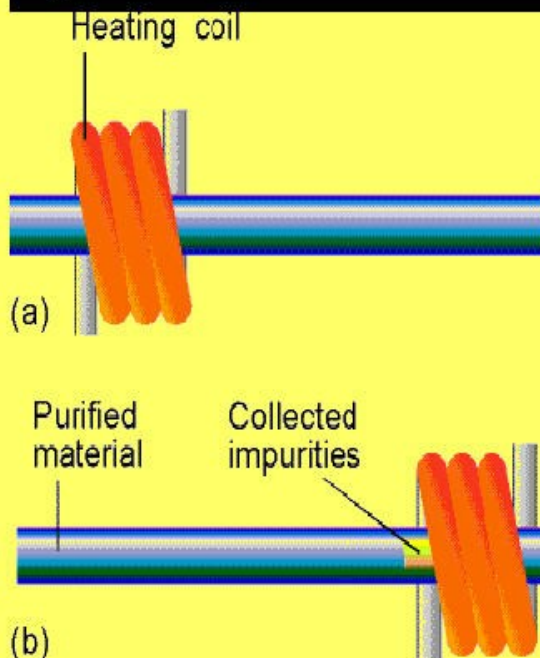
Solid Solutions



- Occasionally two substances are completely soluble in their solid states.
- Such a system is gold and silver, for instance.
- The T - x diagram looks like a liquid-vapor diagram when there is complete miscibility in the liquid state.
- The arrows show the progress of zone refining, which is somewhat analogous to fractional distillation.

49

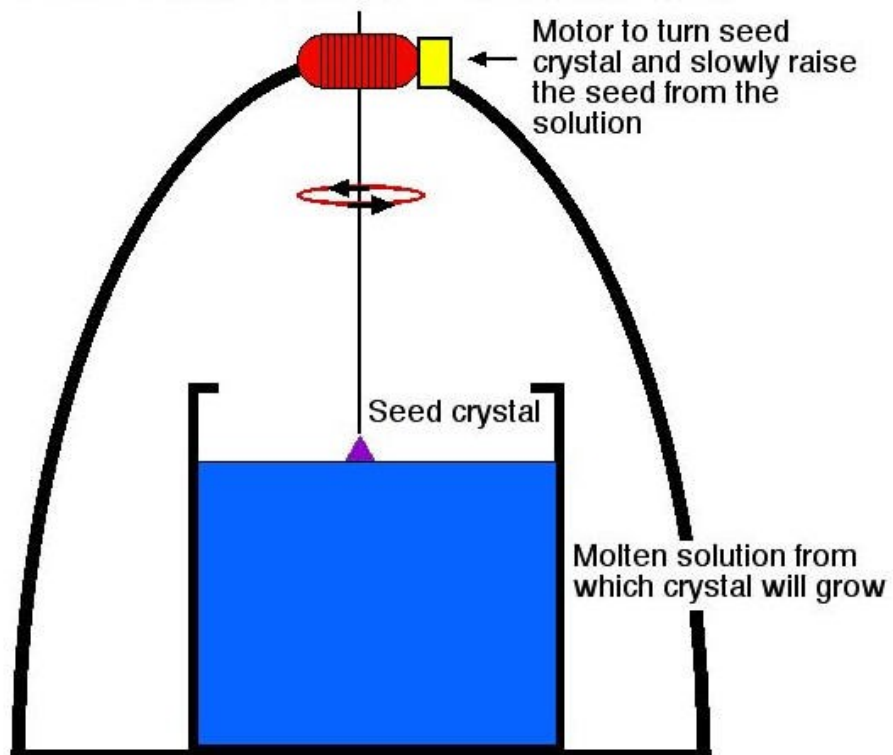
Zone Refining



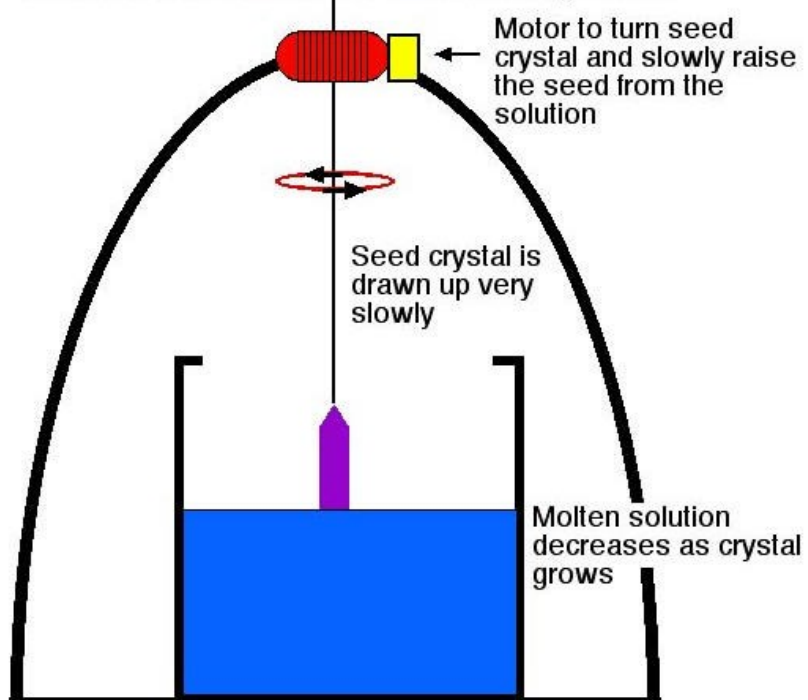
- In zone refining, a heater melts a small region at a time.
- After a molten zone is passed along the rod from left to right, the impurities are more concentrated at the right.
- In practice, a series of molten zones are passed along the rod.

50

Czochralski Method of Gemstone Synthesis



Czochralski Method of Gemstone Synthesis



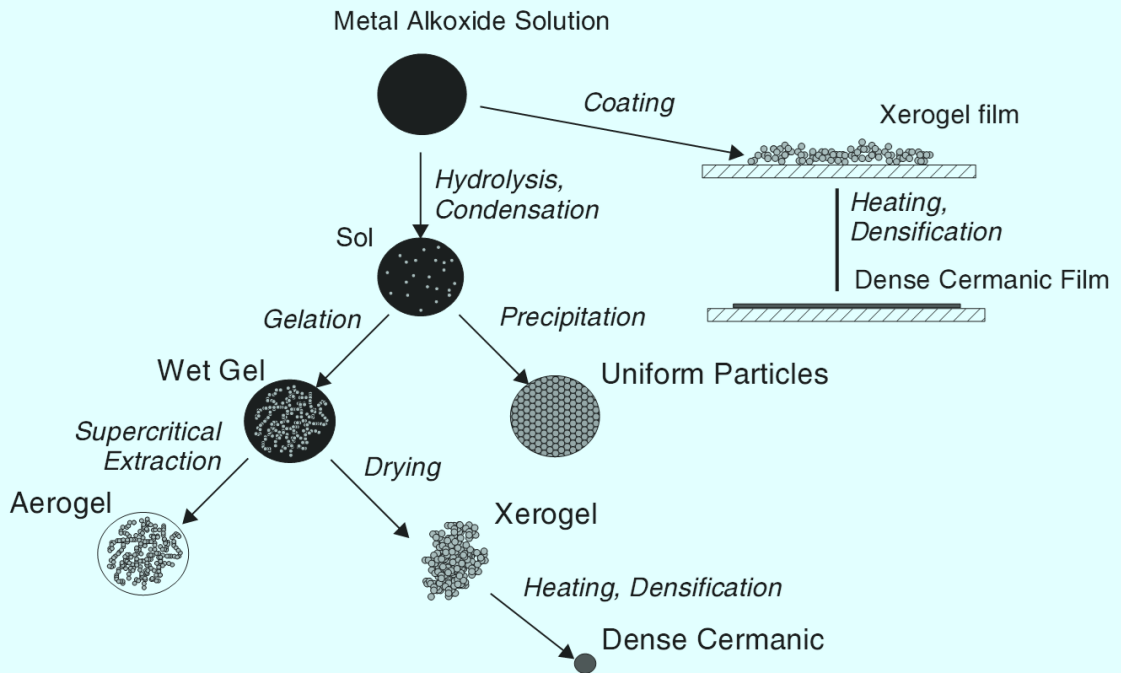


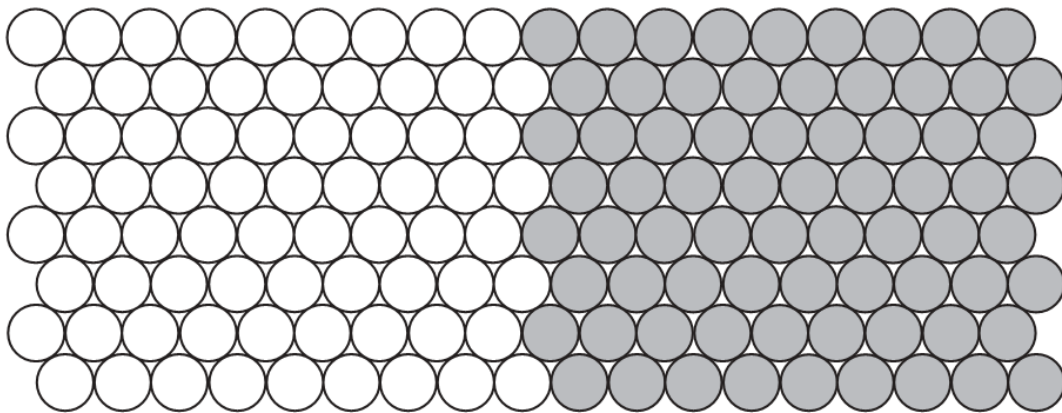
Figure 5.9 Sol–gel processing, leading to dense ceramics or dense ceramic films.



Figure 5.10 Benchtop pulverizing mill used for mechanical alloying. (Courtesy of Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany.)



Figure 5.11 Balls and containers of different materials used for benchtop pulverizing mill. (Courtesy of Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany.)



Interface of two different crystals prior to a chemical reaction occurring.

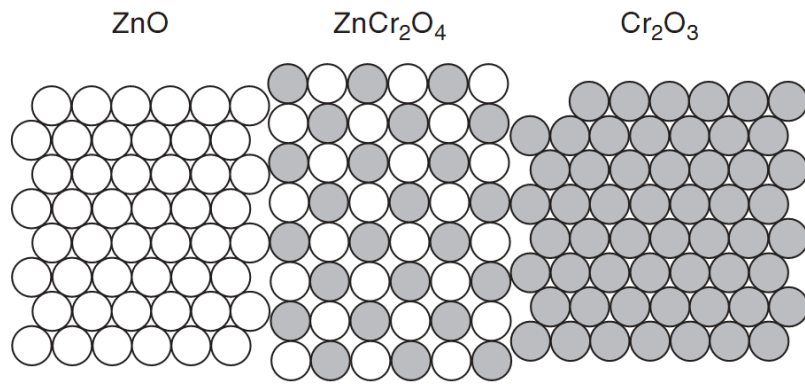
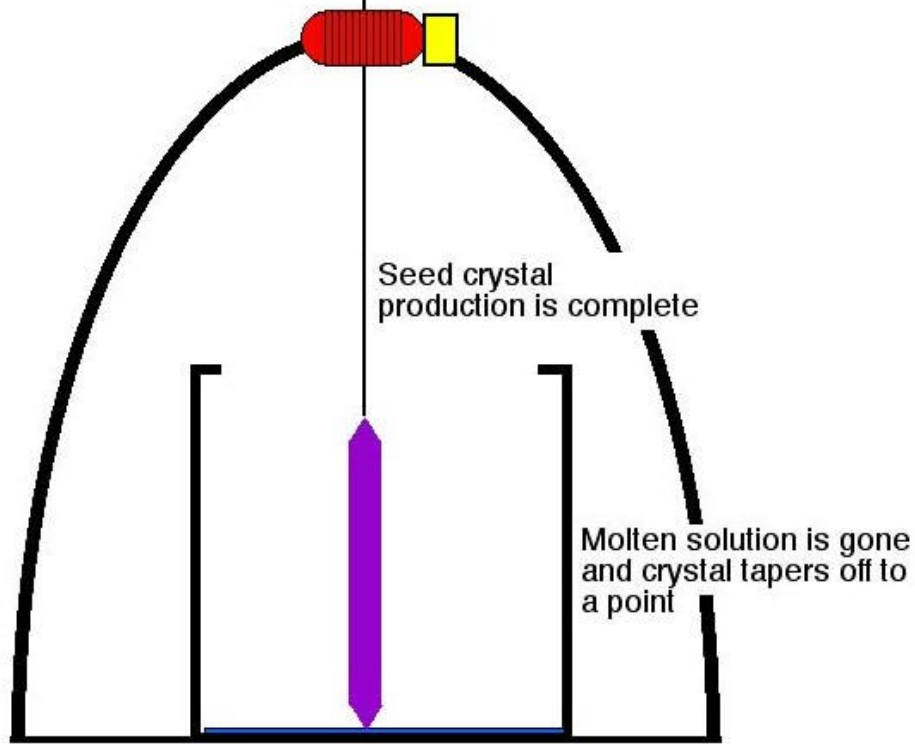
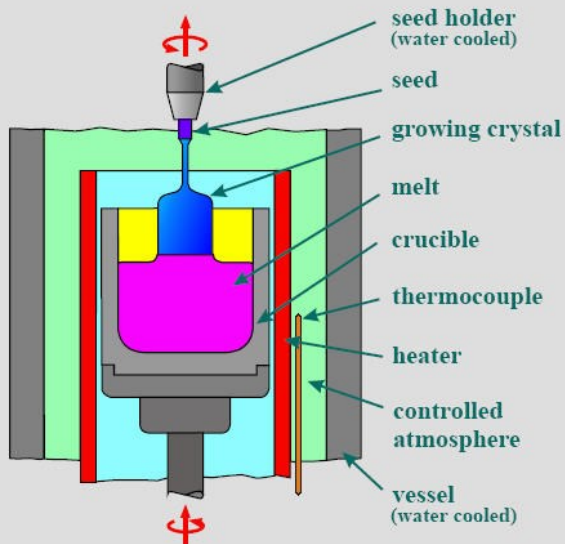


Figure 5.2 Interface of two different crystals where a reaction has taken place, resulting in product material separating the unreacted crystals.

Czochralski Method of Gemstone Synthesis



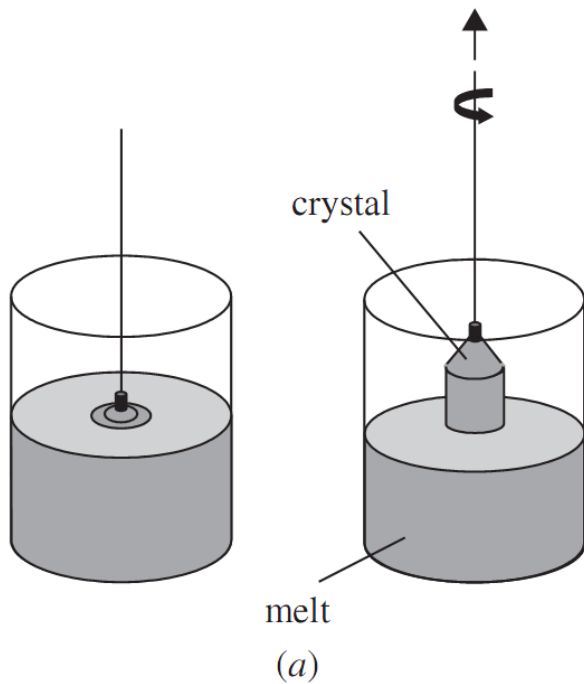
The Czochralski method



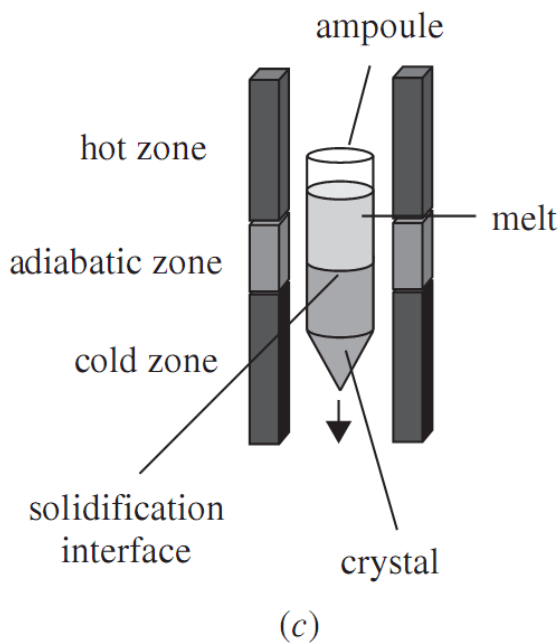
1. Melting of the starting material
2. Seeding
3. Necking
4. Shouldering
5. Equal diameter growth

Crystals grown:

Si, Ge, Sn, Bi, Au, AlSb, InSb, GaSb, CsJ, KBr, CaF₂, BaF₂, NaCl, Li₃N, Al-Pd-Mn etc.



(b)



(d)

Figure 1.8 (a) Czochralski crystal pulling technique; (b) commercial Czochralski crystal growth system; (c) Bridgman crystal growth technique; (d) Bridgman crystal growth laboratory furnace. (Courtesy of Thermal Technology Incorporated, Santa Clara, CA.)

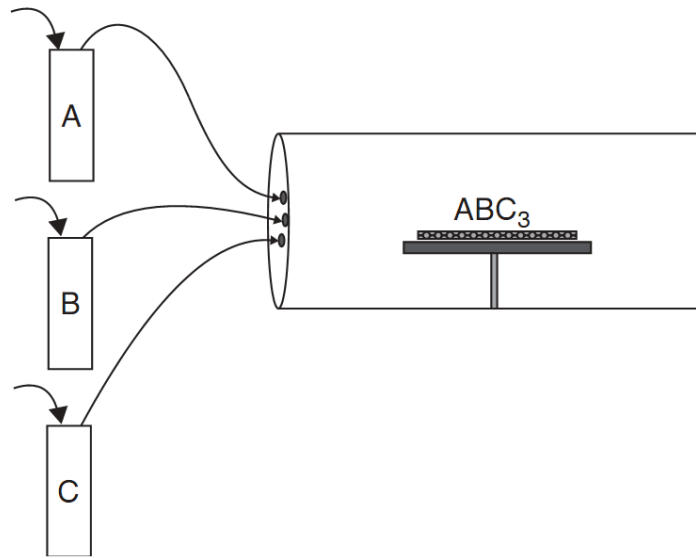


Figure 3.20 Three gases being introduced into a chemical vapor deposition chamber.

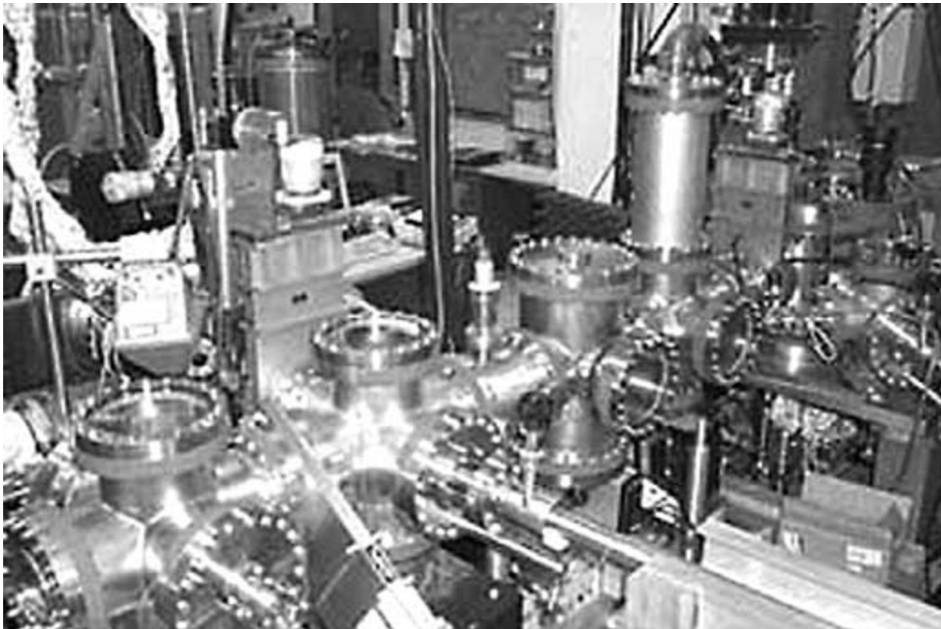


Figure 3.21 Chemical vapor deposition system. (Copyright © 2006 University of Wisconsin. Reproduced with permission.)

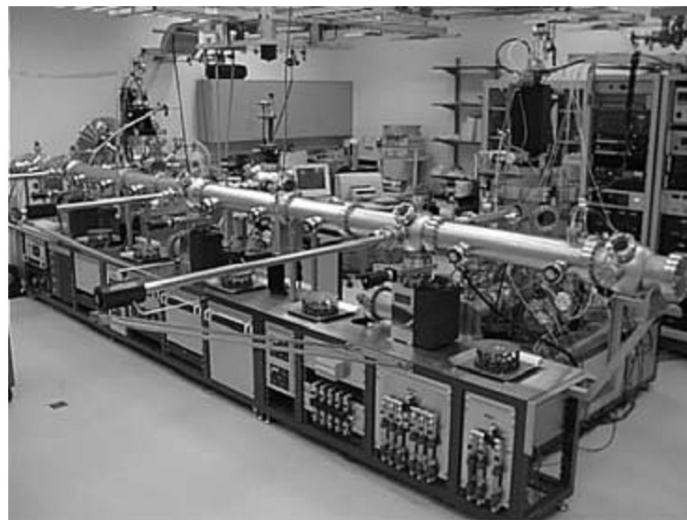
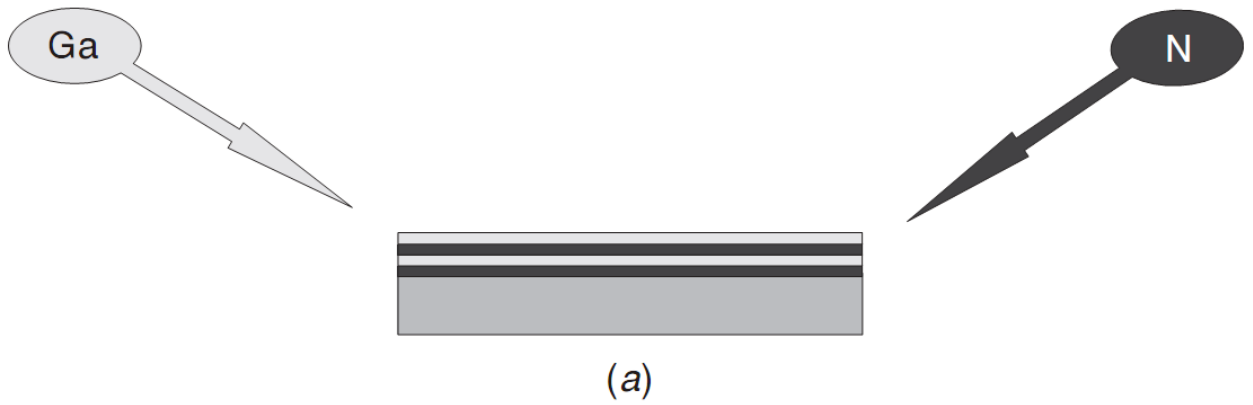


Figure 3.26 Molecular beam epitaxy: (a) simplified presentation of monatomic layers of gallium and nitrogen deposited sequentially to form a gallium nitride film; (b) molecular beam epitaxy system designed and built at Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. (Reproduced with permission.)