



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie III - Festkörperchemie



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

Röntgenreflexe, Atomformfaktoren, Systematische Auslöschungen,
Pulverdiffraktometrie, qualitative/quantitative Phasenanalyse, Rietveld-Verfeinerung,
Proteinkristallographie

Thema heute: Synthese von Feststoffen

Die Synthese von Festkörperverbindungen: Allgemeines

In Festkörpern ist die Mobilität der einzelnen Teilchen sehr gering; daher geringe Reaktivität!

Man unterscheidet verschiedene Methoden:

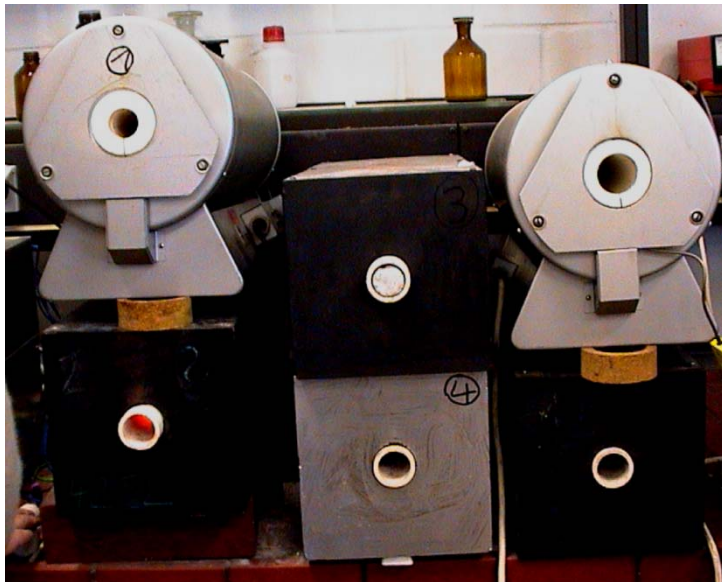
- Klassische (keramische) Festkörpersynthese
- Chemische Transportreaktionen
- Synthesen in reaktiven Schmelzen ("Molten Flux"-Methode)
- Sol-Gel-Methoden
- Spezielle Verfahren zur
 - Kristallzüchtung
 - Herstellung dünner Materialfilme (z.B. für Halbleiterbauteile)



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Die klassische (keramische) Festkörpersynthese (shake and bake)

Ausgangsmaterialien werden fein verreiben, ev. Pressling erzeugt, Erhitzen bis nahe dem Schmelzpunkt. Als Reaktionsgefäße dienen Tiegel oder Ampullen.



Die klassische (keramische) Festkörpersynthese

Der Reaktionsfortschritt hängt von den Diffusionseigenschaften der beteiligten Teilchen und diese wiederum hängen von verschiedenen Parametern ab:

1. Temperatur

- Aktivierungsenergie für die Diffusion nimmt mit steigender Temperatur ab
empirische Regel: $T_{(\text{Reaktion})} > 2/3 T_{(\text{Schmelztemperatur})}$

2. Energie

- klassische FK-Reaktionen sind generell exotherm und „thermodynamisch kontrolliert“ !

3. Ausbeute

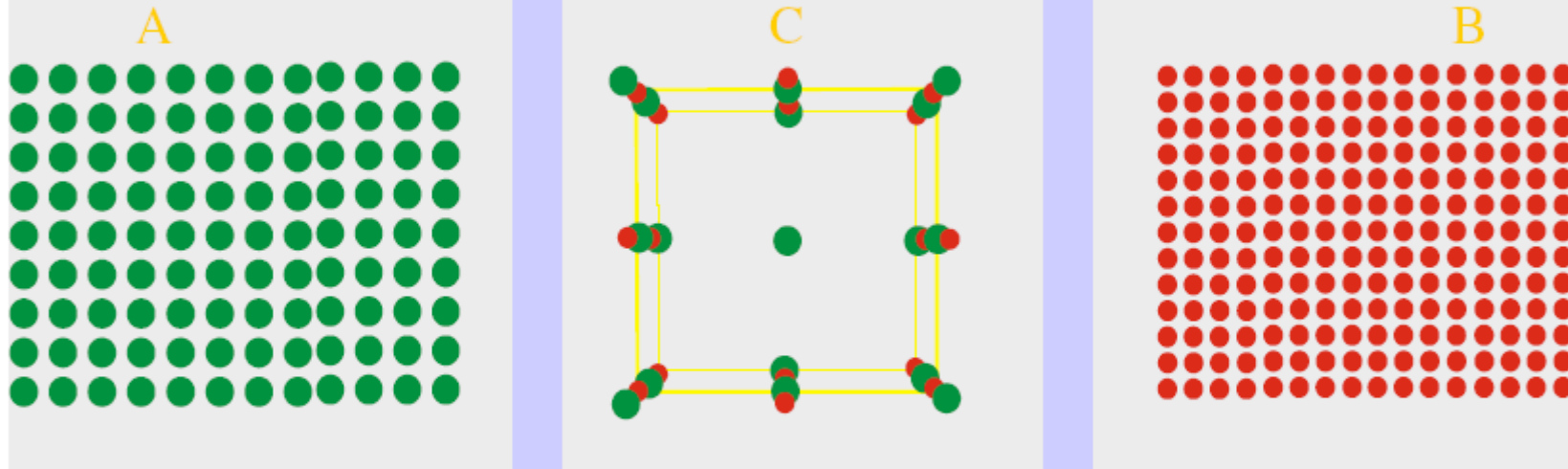
Produkte werden häufig mit hoher Ausbeute gebildet

4. Kornstruktur

Porosität, Korngrößenverteilung und Kontaktebenen zwischen den reagierenden Teilchen sind wichtig für den Reaktionsfortschritt



Kennzeichen einer anorganischen Hochtemperatursynthese ($> 700^\circ\text{C}$)



- Bildung thermodynamisch kontrollierter Phasen $\rightarrow$ „geringe“ Produktvielfalt
- Nur geringfügige Kontrolle über Produktzusammensetzung
- Praktisch keine Kontrolle über die Struktur

Diffusion im Festkörper

Typische Diffusionskoeffizienten D für Ionen/Atome in einem FK (300 K): $10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

In festen Ionenleitern wie z.B. Ag^+ -Ionen in $\alpha\text{-AgI}$: Werte größer $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

Kenntnis von D erlaubt eine Abschätzung der durchschnittlichen Diffusionslänge für wandernde Teilchen:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (\langle x^2 \rangle: \text{Durchschnittliches Quadrat der Diffusionsfläche, } t = \text{Zeit})$$

Diffusionskoeffizienten D zeigen eine exponentielle Temperaturabhängigkeit (Arrhenius-Typ):

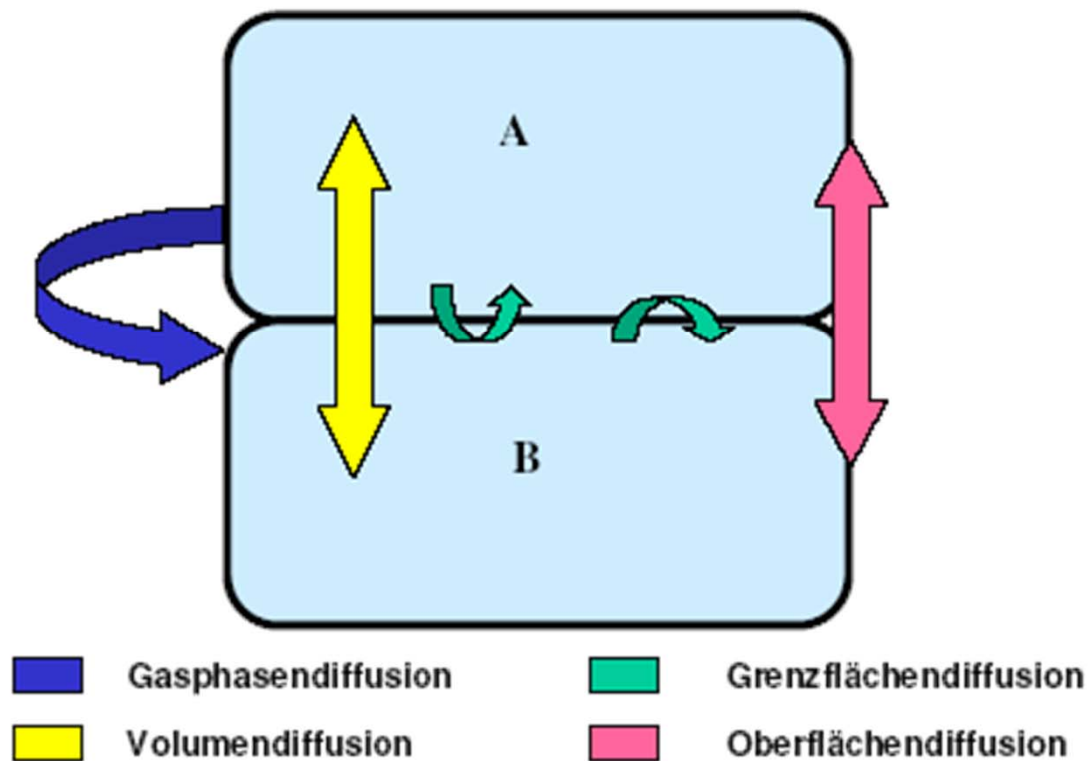
$$D = D_{\infty} \exp(-Q/kT)$$

(D_{∞} : D für $T \rightarrow \infty$, Q : Aktivierungsenergie für die Diffusion, k : Boltzmann-Faktor)

Die logarithmische Darstellung von D versus $1/T$ ist linear. Aus der Steigung kann die Aktivierungsenergie und aus dem Schnittpunkt D_{∞} ermittelt werden.



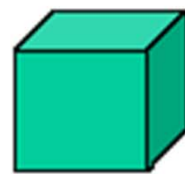
Mögliche Reaktionswege zwischen den festen Teilchen der Substanzen A und B





Wichtigkeit der reagierenden Oberfläche für Festkörperreaktionen

Die gemeinsame Oberfläche der reagierenden Körner beeinflusst in außerordentlichem Maß die Reaktionsrate



verreiben

Typische Kantenlänge: 10 μm

$$10 \mu\text{m} = 10^{-5} \text{ m} \rightarrow O = 6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$$

$$10^9 \text{ Teilchen} \rightarrow O_{\text{total}} = 6 \times 10^{-1} \text{ m}^2$$

Würfel: 1cm Kantenlänge

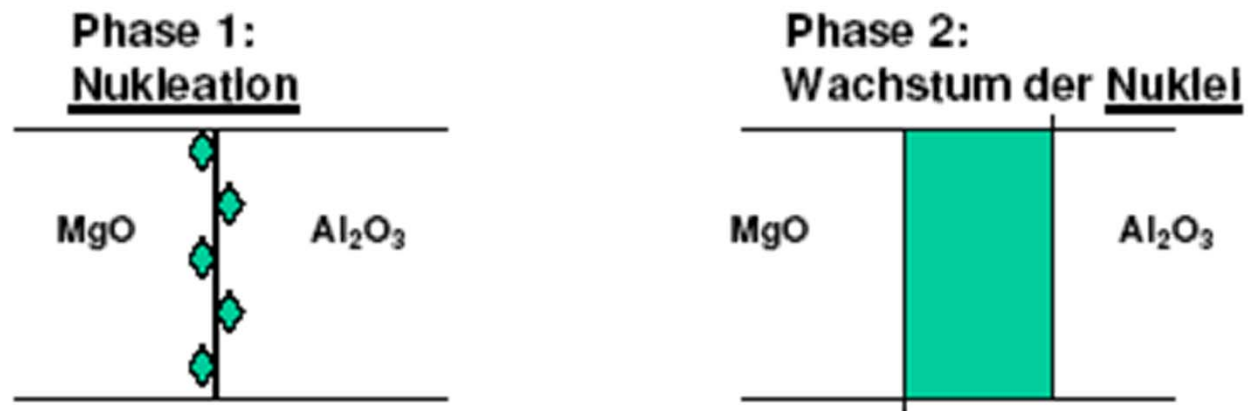
$$\text{Oberfläche: } O = 6 \text{ cm}^2 = 6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

Vergrößerung der Teilchenoberfläche um einen Faktor 10^3



Modell für eine klassische Fest-Fest-Reaktion ($T < T_m$)

Planare Grenzfläche zwischen zwei Kristallen





Defekte in Festkörpern

Extrem wichtig für Diffusionsprozesse und Festkörperreaktionen sind Defekte im kristallinen Gefüge von Feststoffen (Kristallbaufehler).

Reale Kristalle unterscheiden sich vom kristallographischen Modell des Idealkristalls durch eine Reihe von Baufehlern. Man teilt diese Baufehler nach ihrer räumlichen Ausdehnung sowie nach strukturellen und chemischen Gesichtspunkten ein.

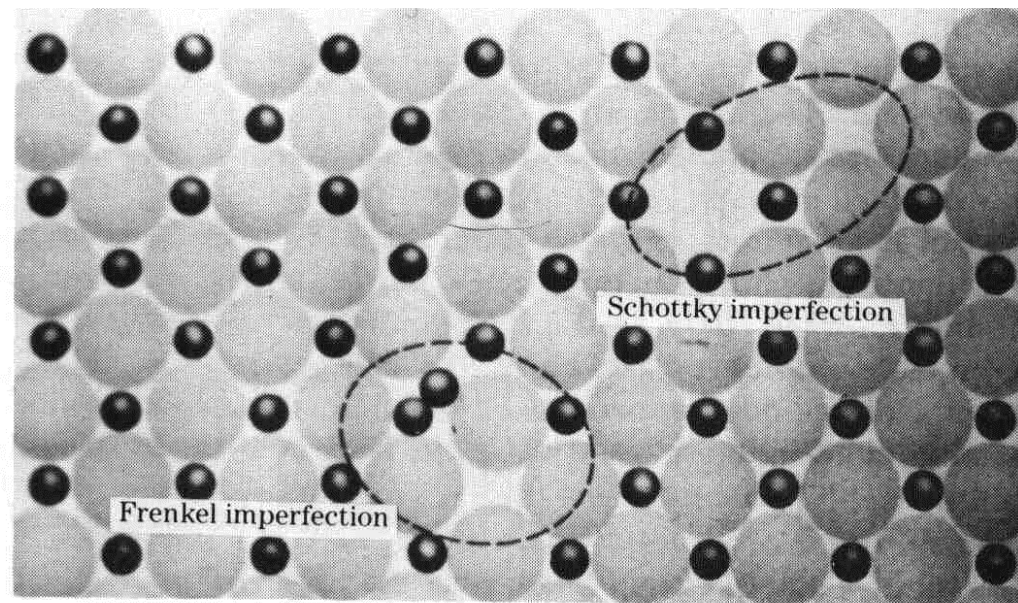




Defekte in Festkörpern

Bei den Kristallbaufehlern im atomaren Bereich unterscheidet man 2 Typen:

- 1) Schottky-Fehlstellen, wenn im Gitter Leerstellen vorhanden sind.
- 2) FRENKEL-Fehlstellen, wenn Leerstellen und gleichzeitig besetzte Zwischengitterplätze vorhanden sind.



Wahl der Reaktionsgefäße für Feststoffreaktionen

Da sich jedes feste Substanzgemisch für eine Feststoffreaktion in einem festen Gefäß (Ampulle, Tiegel) befinden muss, ist es notwendig, darauf zu achten, dass dieses ausreichend "inert" ist.

Behältermaterialien lassen sich folgendermaßen unterteilen:

- Glas
- Keramik
- Metall
- Spezielle Materialien (z.B. "glassy carbon", Bornitrid...)

Ausser dem Schmelzpunkt des Gefäßmaterials ist auch seine jeweilige Reaktivität zu berücksichtigen.

Z.B. reagiert das "saure" Material SiO_2 (Glas, Quarz) mit basischen Materialien, Metalle werden beim Erhitzen an der Luft oxidiert, u.s.w.



Wahl der Reaktionsgefäße für Feststoffreaktionen

a) Glasarten:

DURAN (Pyrex): Borosilikat-Glas (76% SiO_2 , 16% B_2O_3 , BaO ...), $T_{\text{max.}} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$

QUARTZ: Reines, amorphes SiO_2 , $T_{\text{max.}} \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$

b) Keramiken

Al-Silikate: $T_{\text{max.}} \sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$

Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$): $T_{\text{max}} \sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$

MgO: $T_{\text{max}} \sim 2200\text{ }^\circ\text{C}$

c) Metalle

Stahl: $\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ (unter Inertgas)

Pt: $\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{PtO}\uparrow$)

Mo: $\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$

Ta: $\sim 2500\text{ }^\circ\text{C}$

d) Spezielle Sorten

"Glassy Carbon"

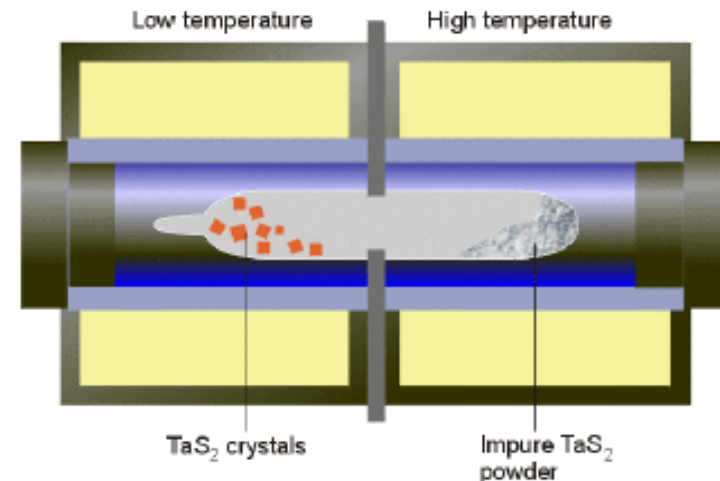
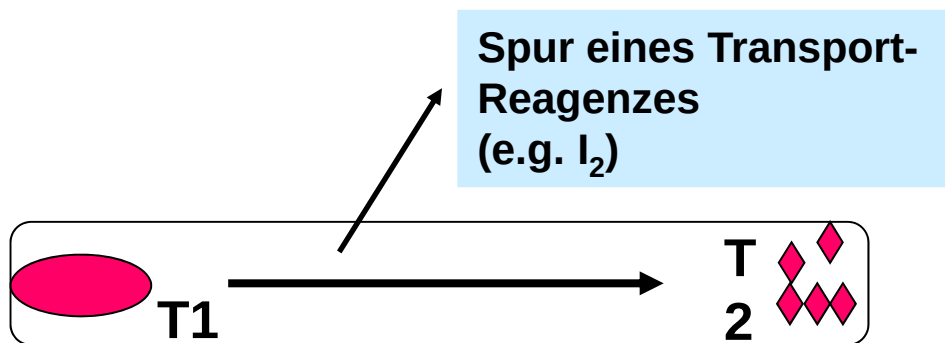
Bornitrid: $\sim 2900\text{ }^\circ\text{C}$

Chemische Transportreaktionen

Ein Feststoff wird durch Reaktion mit einer Transportsubstanz, die nur in kleiner Menge vorliegt, bei einer Temperatur T_1 zur Reaktion gebracht. Es bildet sich eine gasförmige Verbindung, die bei einer anderen Temperatur T_2 wieder zerfällt. Dadurch scheidet sich der reine Feststoff wieder ab.

Ob $T_1 > T_2$ oder $T_2 > T_1$ hängt von dem thermochemischen Gleichgewicht ab.

Ein Transport kann entweder von hoher in Richtung niedriger Temperatur oder umgekehrt stattfinden.





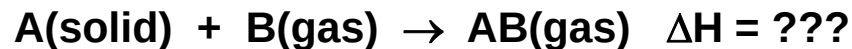
Richtung des chemischen Transportes

heiss → kalt

oder

kalt → heiss

hängt ab von der Enthalpie der Transportreaktion



$\Delta H > 0$ (endotherm): heiss → kalt

$\Delta H < 0$ (exotherm): kalt → heiss

Einige Beispiele für Transportreaktionen:

T1/T2 °C



Anwendungsgebiete: Kristallisation und Reinigung von Feststoffen

Bedingungen für die optimale Transporttemperatur:

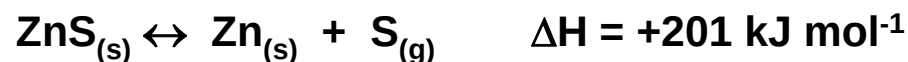
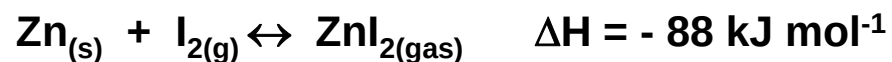
a) $\rightarrow \lg K \approx 0$ (Gleichgewichtskonstante der Transportreaktion)

b) $\rightarrow$ van't Hoff Gleichung ergibt die Temperaturabhängigkeit von K:

$$d(\ln K)/dT = \Delta H^\circ/RT^2$$



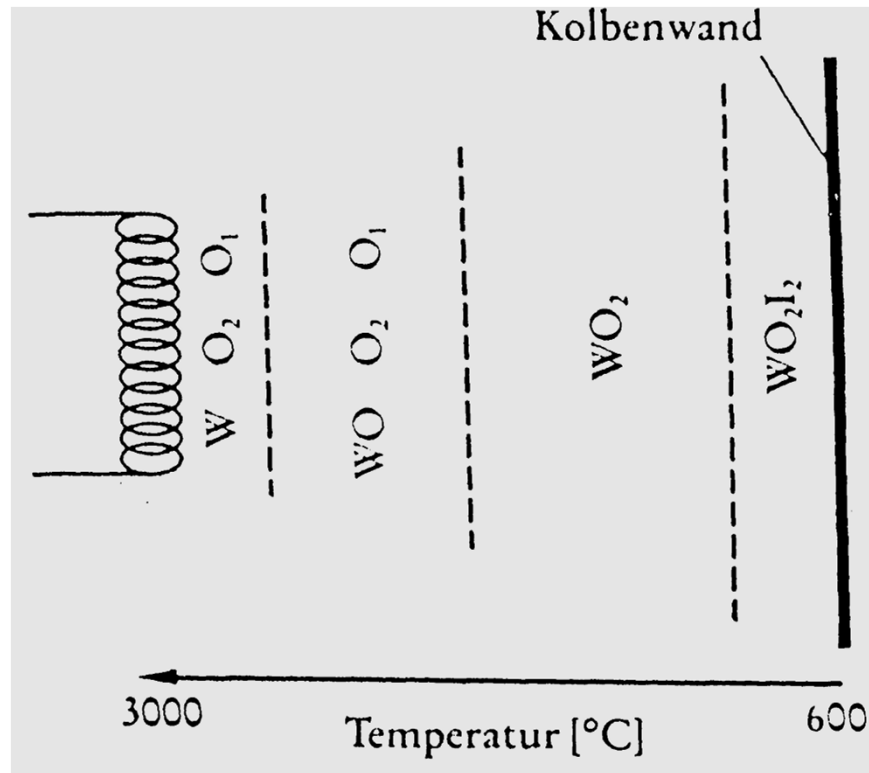
Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes (ΔH) einer Transportreaktion:



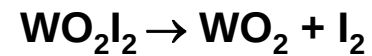
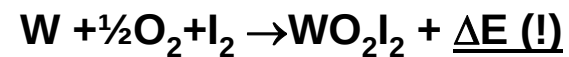
Hier: Transport von heiß nach kalt!



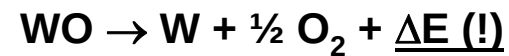
Technische Anwendungen des chemischen Transportes: Halogenlampe



„Selbstreparatur“ des Filamentes



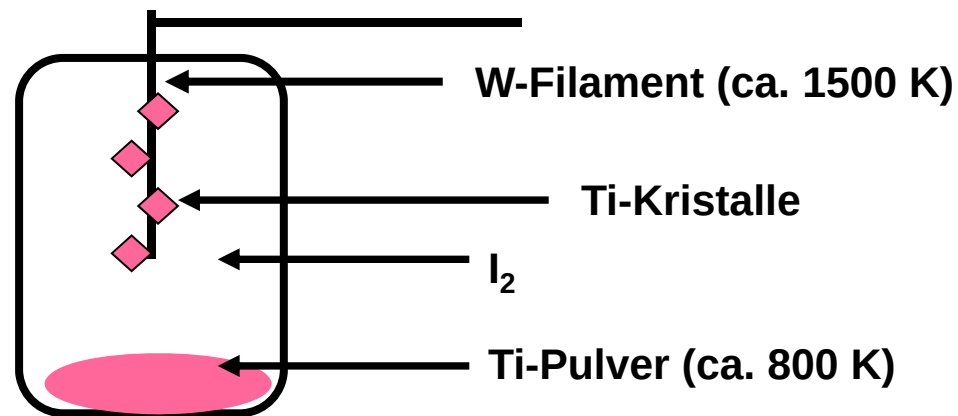
Reaktion an dem Filament:





Weitere Anwendungen des Chemischen Transportes: Reinigung von Metallen: van Arkel de Boer-Prozess

Transportreaktion: $\text{Ti} + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{TiI}_4$ $\Delta H = -376 \text{ kJ mol}^{-1}$
(exotherm: Transport von kalt nach heiss)



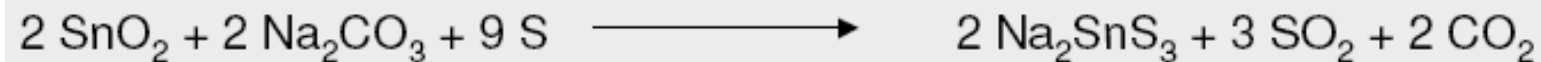


"Molten flux"-Methode

Überlegungen, wie bei einer chemischen Reaktion, bei der feste Ausgangsverbindungen verwendet werden und feste Endprodukte entstehen, führen dazu, ein Flußmittel (Lösungsmittel) zu verwenden.

So lassen sich z.B. Metallsulfide in Alkalihalogenidschmelzen herstellen.

Klassische Anwendung von Schmelzreaktionen: Aufschluss schwerlöslicher Verbindungen (z.B. Freiburger Aufschluss)





Reaktionsparameter, welche die Produktbildung beeinflussen

Oxidationskraft des Chalkogens: $\text{Te} < \text{Se} < \text{S}$

Basizität der Schmelze: $\text{K}_2\text{S}_3 < \text{Rb}_2\text{S}_3 < \text{Cs}_2\text{S}_3$

Natur und Grösse des Kations: $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$

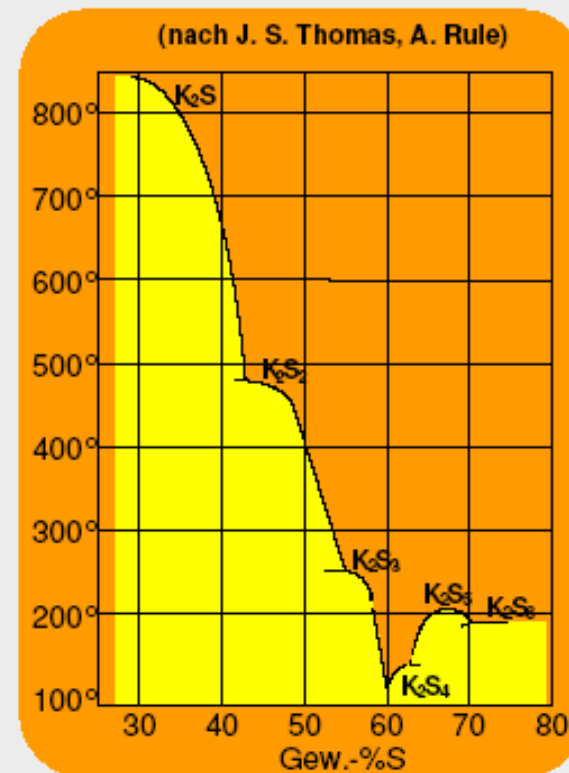
Reaktionstemperatur steuert die Kettenlänge des Anions

Kettenlänge des Anions ist für die Oxidationskraft verantwortlich

Chelat-Eigenschaften: $\text{S}_3^{2-} < \text{S}_5^{2-}$

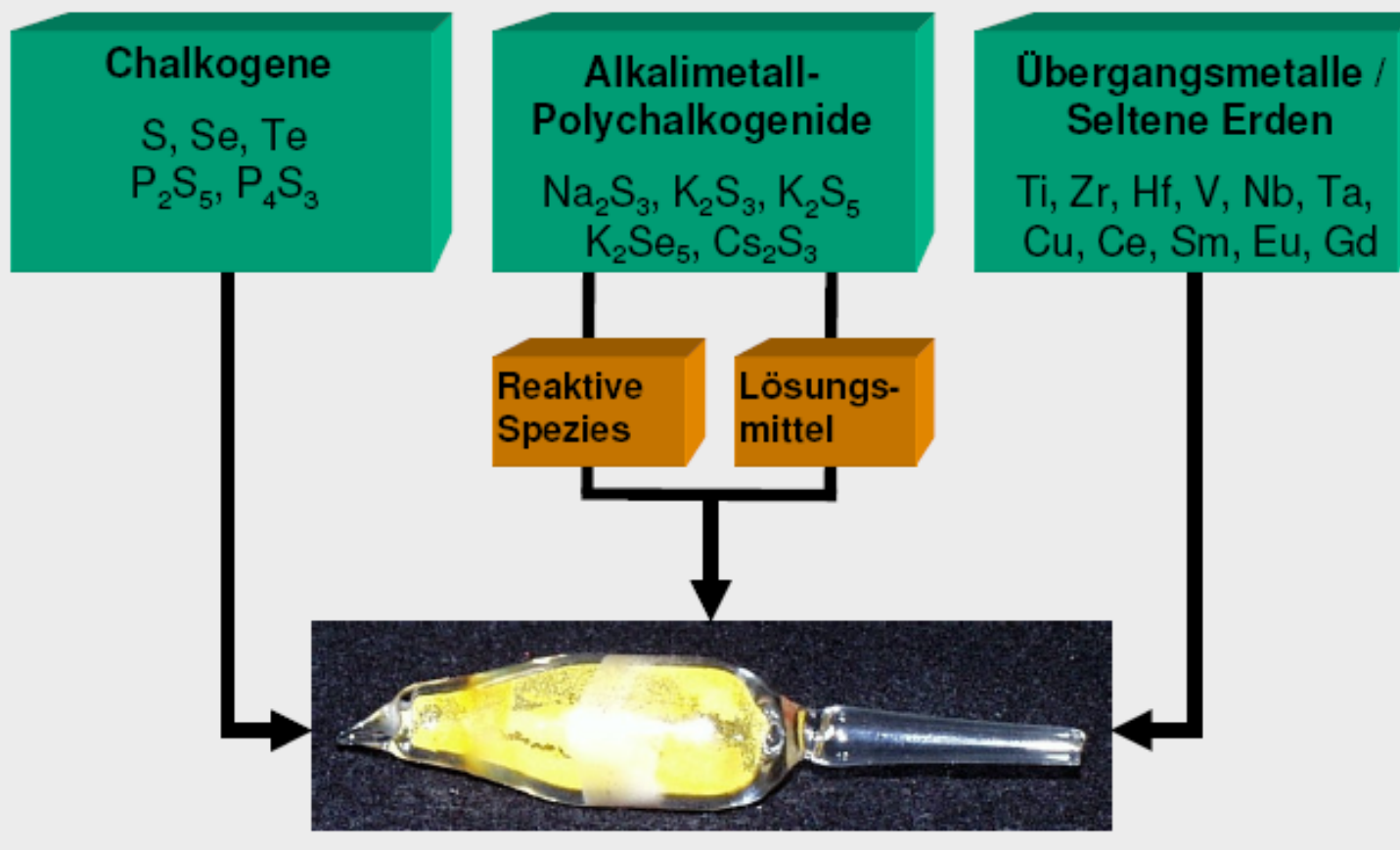
Reaktionszeit

Edukt-Quellen: Metall / Block;
Metall / Pulver;
Metall/aktiviert



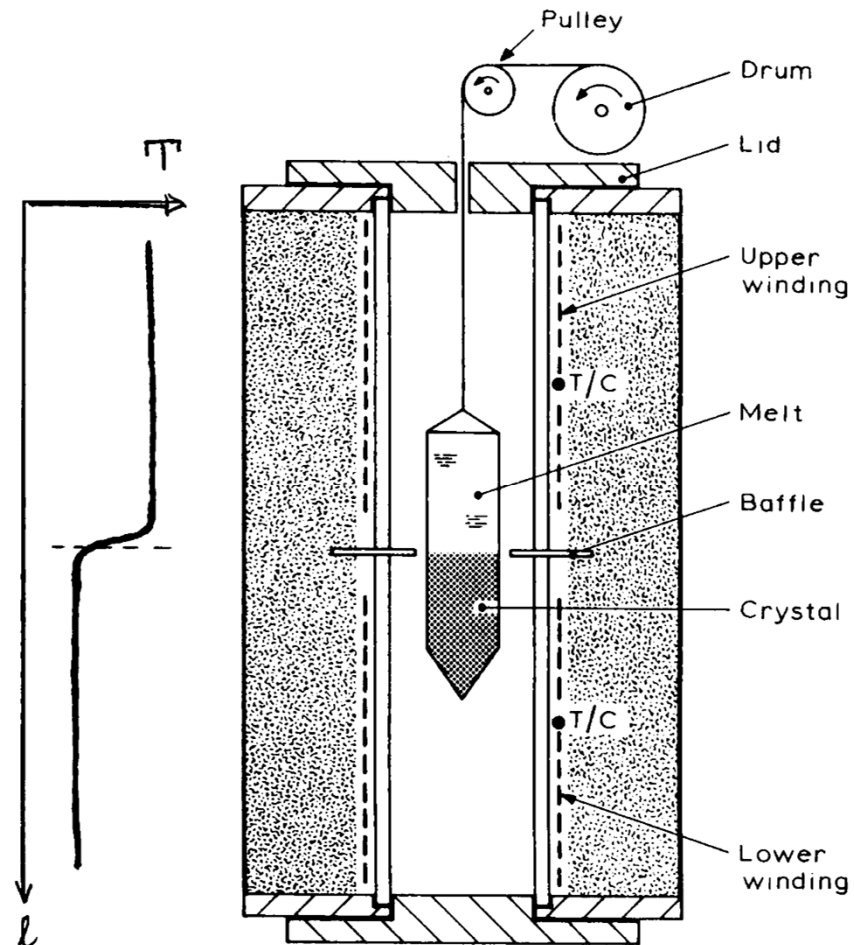


Schmelzfluß-Synthesen in reaktiven Alkalipolychalkogenid- und Alkalipolythiophosphat-Schmelzen





Spezielle Verfahren zur Herstellung von Einkristallen: Bridgman-Verfahren

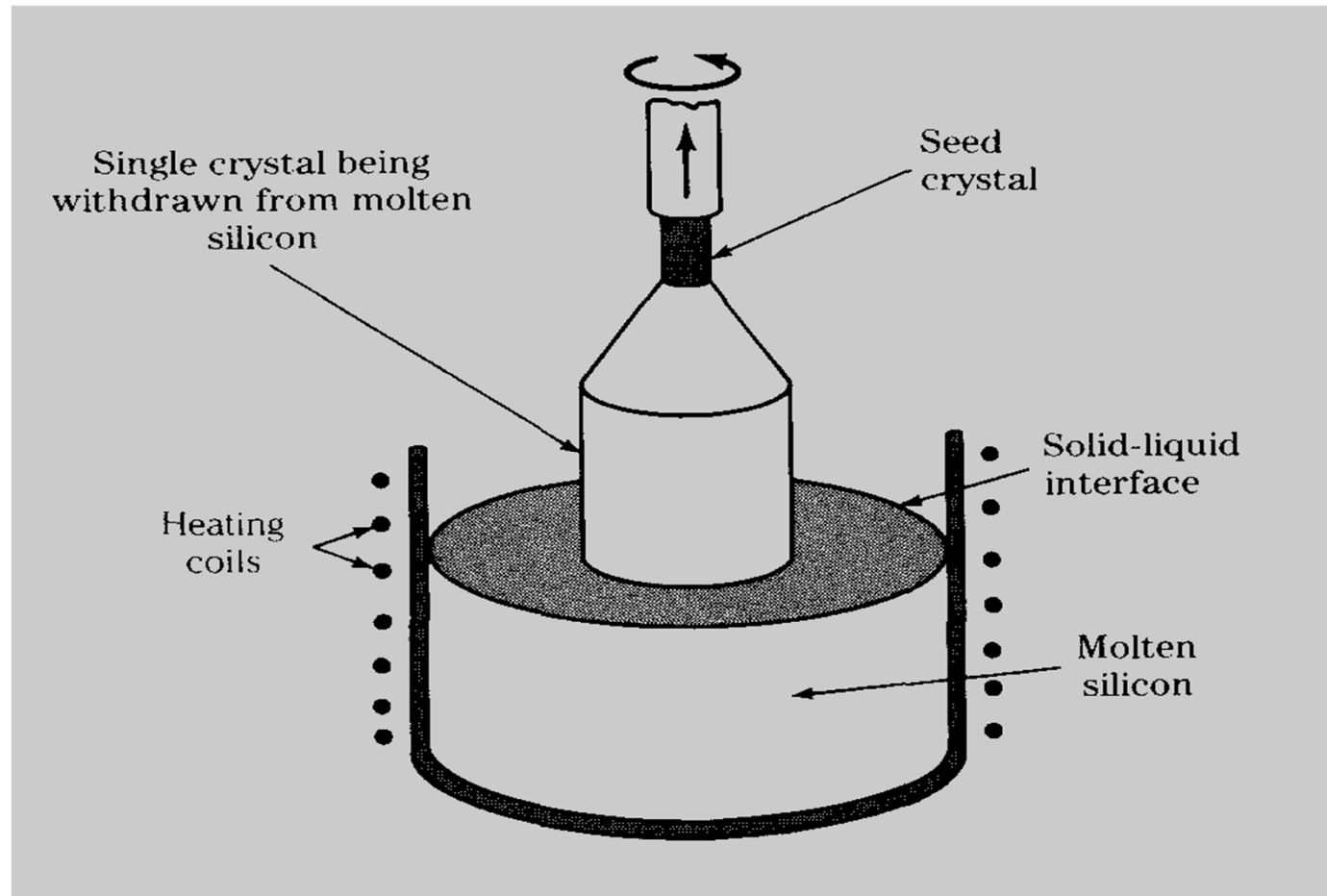


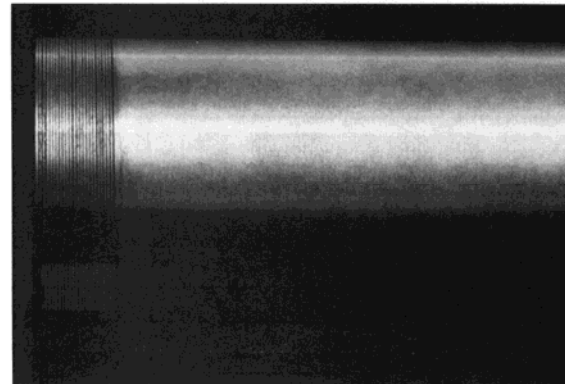
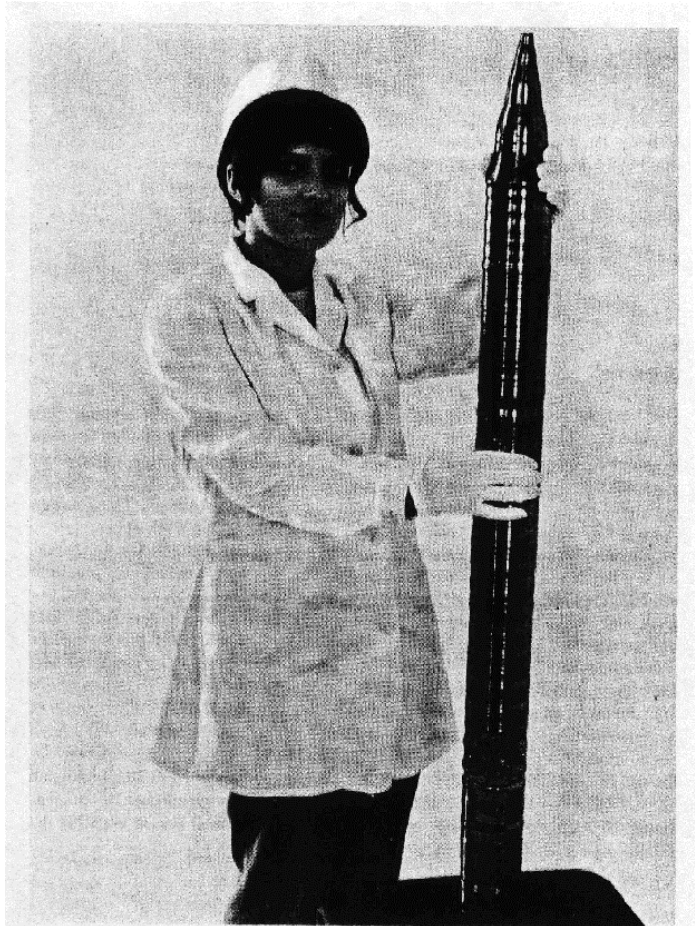


Material	Schmp. (°C)	Vorschub- geschw.	Ampullen- Material
Al_2O_3	2037	2-8 mm h ⁻¹	Mo
FeAl_2O_4	1790	5-10	Ir
Cu	1083	6-60	graphite
AgBr	434	1-5	Pyrex
Ar (!)	-189	0,5-1,5	Mylar



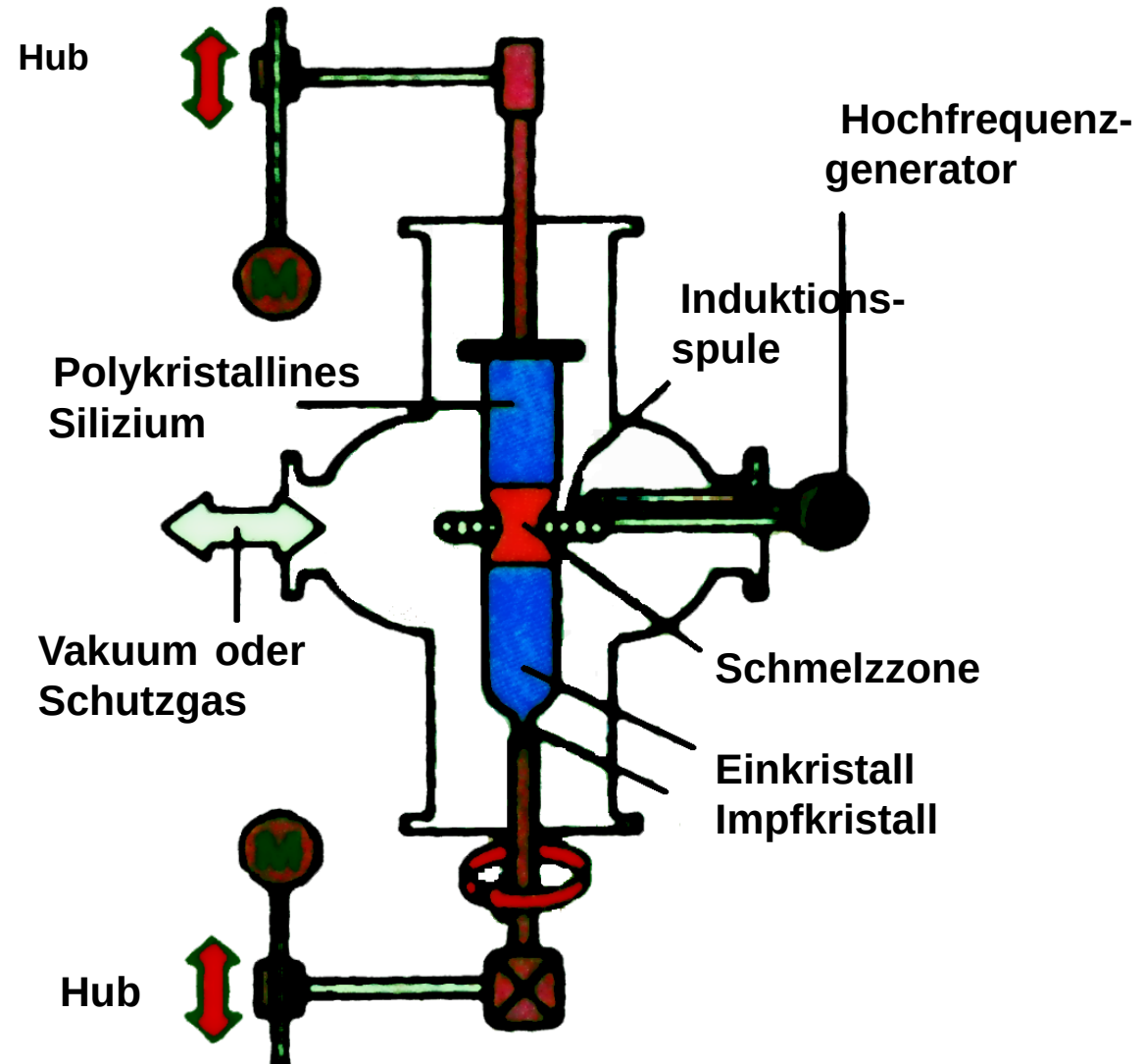
Hochreines Silizium: Czochralski-Verfahren





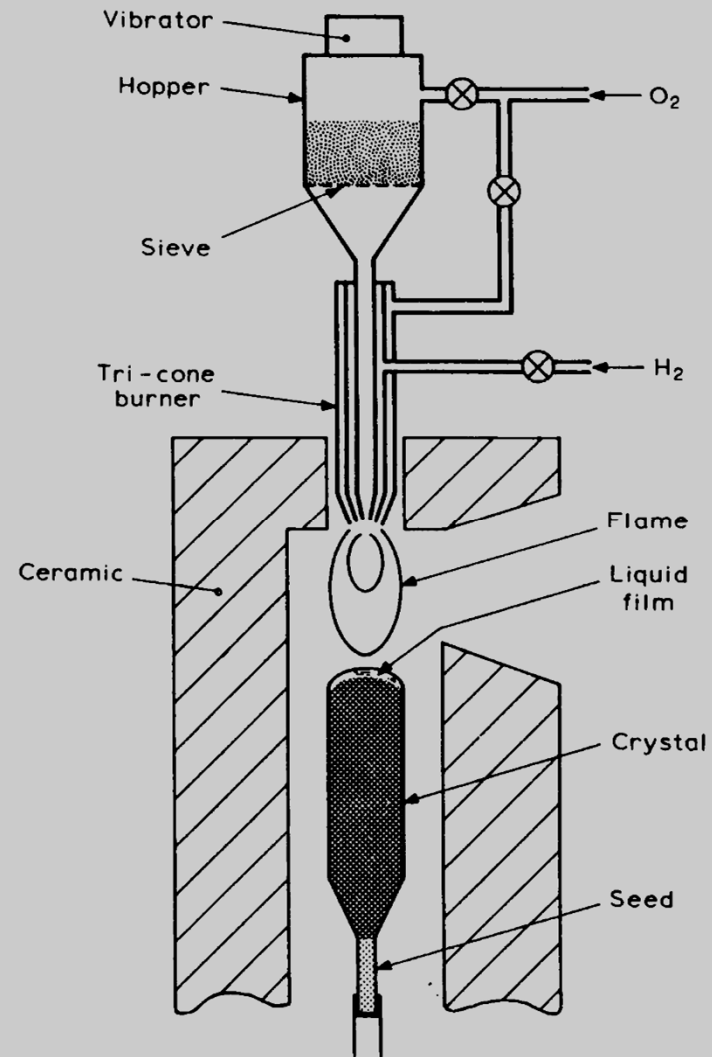


Das kontaktfreie Zonenschmelz- verfahren





Der Verneuil-Prozess





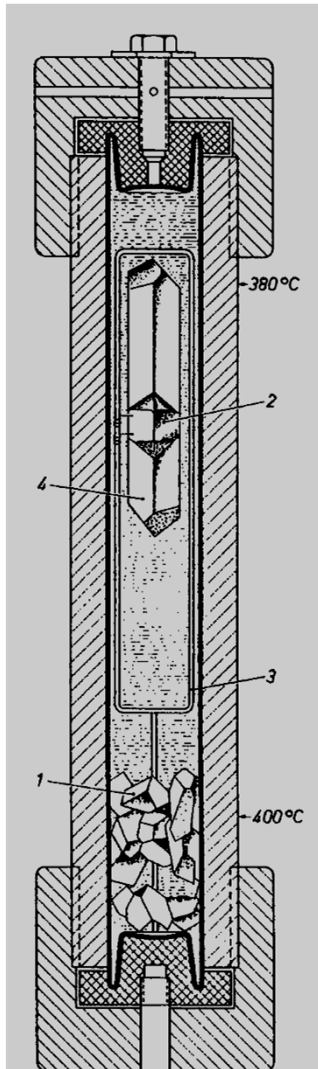
Die Hydrothermalsynthese

Chemischer Transport in überkritischen
Lösungsmitteln (meist Wasser)
(H_2O : $T_k = 374\text{ °C}$, $p_k = 217,7\text{ atm}$)

Autoklaven zum Wachsen von SiO_2 Einkristallen
1 m NaOH, 1500 bar, T- Gradient $400 \rightarrow 380\text{ °C}$)

- 1: SiO_2 -Pulver
- 2: Impfkristall,
- 3: Fixierung des Einkristalls
- 4: Produkt-Einkristall

Lit.: *Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie*,
A. Rabenau, Angew. Chem. 97 (1985) 1017



Methoden zur Herstellung dünner Schichten: Epitaxie

Dünne, orientierte Schichten (Dicke: einige μm) werden auf einem Substrat mit ähnlicher Kristallstruktur abgeschieden (z.B. InAs: $a=603,6 \text{ pm}$ auf GaAs: $a=565,4 \text{ pm}$, beide Sphalerit-Struktur. Man unterscheidet:

1a. Flüssig-Phasen-Epitaxy: Abscheidung erfolgt aus gesättigter Lösung oder Schmelze (Herstellung von LED's = Light Emitting Diodes)

1b Gasphasen-Epitaxy (CVD, „Chemical Vapor Deposition“): Zersetzung von Molekülen in der Gasphase und Abscheidung auf einem Substrat (z.B. LEDs mit GaP und $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, durch Zersetzung von z.B. AsH_3 , AsCl_3 , PH_3 , PCl_3 , ...)

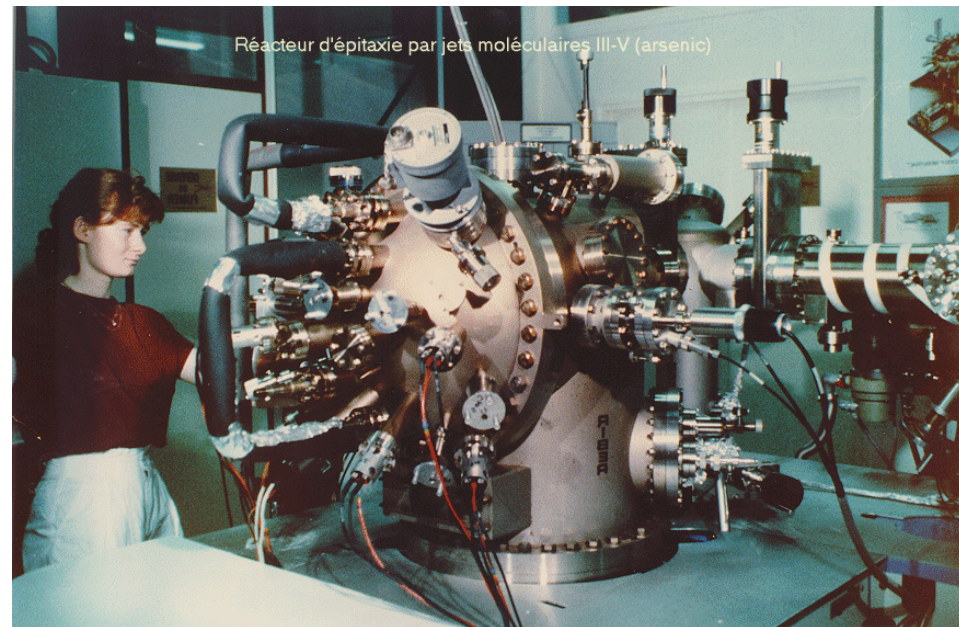
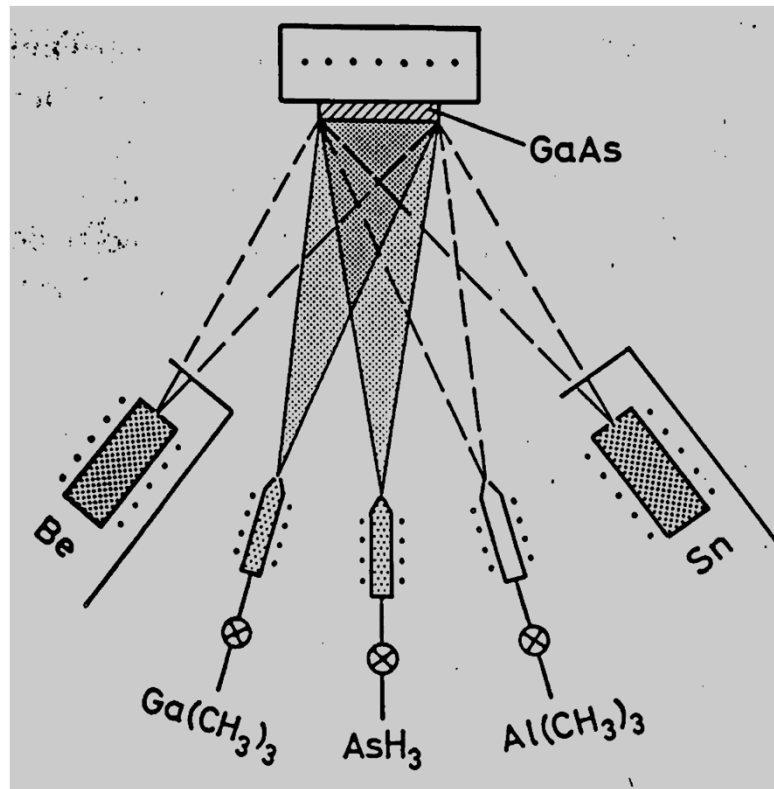
2. Molecular Beam Epitaxie (MBE,):

Herstellung extrem dünner Schichten (einige nm), Verdampfung der Materialien in speziellen Öfen („Knudsen-Zellen“)



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Das MBE-Verfahren





Epitaktische Abscheidung von SiC

