

Chemische Materialtechnologie

Inhalt

1. Klassifizierung von Materialien

2. Synthesetechniken der Materialtechnologie

2.1. Festkörpersynthesemethoden

2.2. Gasphasenprozesse

2.3. Synthesen in Lösung

2.4. Nanopartikel

2.5. Einkristallzucht

3. Synthese und Verarbeitung anorganischer Funktionsmaterialien

3.1. Pigmente

3.2. Leuchtstoffe

3.3. Keramiken

3.4. Ionenleiter

3.5. Biomaterialien

Schmelzen
FK \rightleftharpoons Flüssigkeit \rightleftharpoons Gas \rightleftharpoons Plasma
Erstarren
Sieden
Kondensation
Ionisation
Rekombination



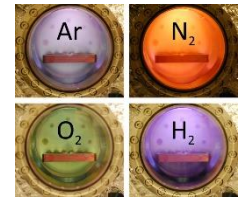
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}(\text{s})$



$\text{Ga}(\text{l})$ 30-2400 °C
(selten)



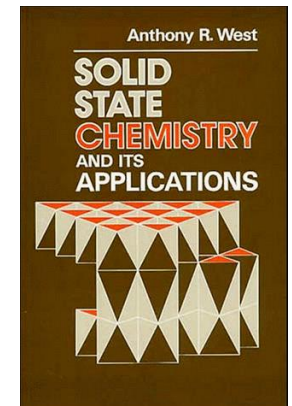
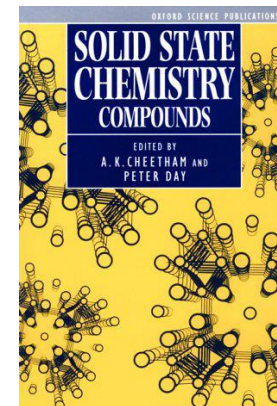
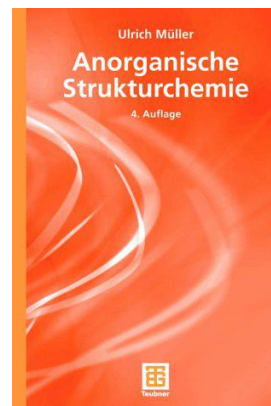
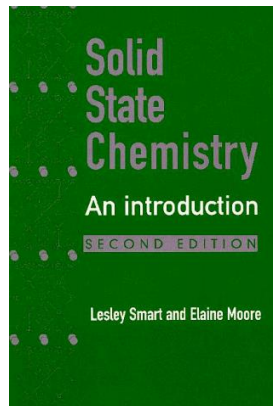
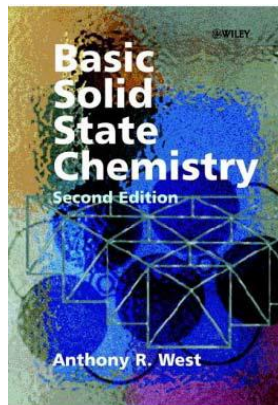
$\text{I}_2(\text{g})$



Plasmatypen
(TU Eindhoven)

Literaturhinweise

- **G. Buxbaum, G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Wiley-VCH, 2005**
- **W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, Industrial Inorganic Chemistry, Wiley-VCH, 1989**
- **A.R. West, Solid State Chemistry and its Application, Wiley-VCH, 1992**
- **A.R. West, Basics of Solid State Chemistry, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1999**
- **N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1994**
- **F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Wiley Interscience, 5th Edition**
- **U. Schubert, N. Hüsing, Synthesis of Inorganic Materials, Wiley-VCH, 2000**
- **U. Müller, Anorganische Strukturchemie, Teubner, 4. Auflage**



1. Klassifizierung von Materialien

Nach ihrer Anwendung

- **Strukturmaterialien (Klassische Materialien)**
 - Baustoffe (Gips, Kalk, Mörtel, Zement)
 - Biomaterialien (Endoskelette von Vertebrata, Molluskschalen, Exoskelette von Echinodermata und Anthropoda)
 - Gläser
 - Keramiken (Baukeramik, Gefäßkeramik, Porzellan)
- **Funktionsmaterialien (Moderne Materialien)**
 - Bioersatzmaterialien (Zahnimplantate, Knochenersatzkeramik)
 - Elektrische Materialien (Piezokeramiken, Halbleiter, Supraleiter)
 - Hochtemperaturkeramik (Lager, Ventile, Kolben)
 - Katalysatoren
 - Magnetische Materialien (Permanentmagnete, Tonträgerbeschichtungen)
 - Optische Materialien (Pigmente, Glasfasern, Leuchtstoffe, Laserkristalle)

1. Klassifizierung von Materialien

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung

- **Anorganische Materialien**
 - Elemente (Si, Cu, Al)
 - Legierungen (Stahl: Fe-C, Messing: Cu-Zn, Bronze: Cu-Sn)
 - Verbindungen (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2)
 - Gläser (Quarzglas, Natrium-Kalk-Glas, Bleiglas)
 - Keramiken (Oxid-, Nitrid-, Karbidkeramiken)
- **Organische Materialien**
 - Polymere (Polyethylen PE, Polystyrol PS, Teflon PTFE)
- **Hybridmaterialien**
 - Silikone
 - Ormosil (organic modified silica = organisch modifiziertes SiO_2)
 - Faserverstärkte Kunststoffe

1. Klassifizierung von Materialien

Anorganische Festkörperverbindungen

Nach Art der Anionen und Anzahl der Kationen

<u>Anionen</u>	<u>Binär</u>	<u>Ternär</u>	<u>Quaternär</u>
Halogenide	NaF	Na ₃ AlF ₆	LiCaAlF ₆
Oxide	MgO	MgAl ₂ O ₄	BaMgAl ₁₀ O ₁₇
Sulfide	SrS	SrGa ₂ S ₄	Na ₂ SrTiS ₄
Nitride	Si ₃ N ₄	Sr ₂ Si ₅ N ₈	SrYbSi ₄ N ₇
Carbide	SiC		
Oxyhalogenide	LaOBr		
Oxysulfide	Y ₂ O ₂ S		
Oxynitride	Si ₂ N ₂ O	SrSi ₂ N ₂ O ₂	
Carbonitride		Y ₂ Si ₄ N ₆ C (Lit.: Ceramics Int. 39 (2005) 1097)	

2. Synthesetechniken der Materialtechnologie

2.1. Festkörpersynthesemethoden

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

Grundlegende Prozessschritte

2.1.2 Precursormethoden

Co-Präzipitation

Andere Precursormethoden

2.1.3 Technische Ausrüstung

Container

Öfen

Syntheseatmosphäre

2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Flussmittelzusatz

Schmelzsalmethode

Karbothermische Reduktion

Verbrennungsmethoden

Interkalationsreaktionen

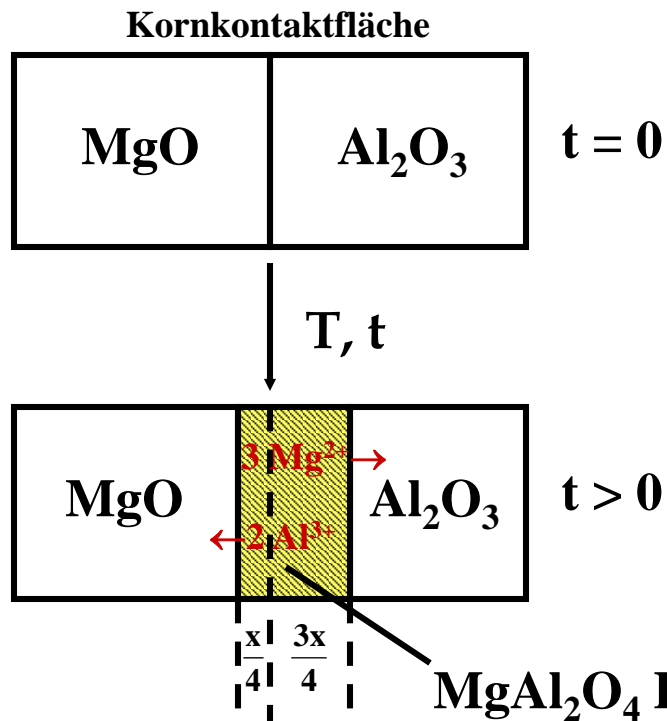
2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

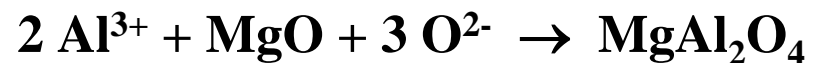
Reaktionen zwischen Festkörpern basieren grundsätzlich auf Diffusionsprozessen

Beispiel: $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$

Teilreaktionen:



Grenzschicht: $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$



Grenzschicht: $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$



Die Wachstumsraten der beiden Grenzflächen stehen im Verhältnis 1:3

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

**Reaktionsgeschwindigkeit
von Festkörperreaktionen**

$$\frac{dx}{dt} = kx^{-1}$$

bzw.

$$x = (k' t)^{1/2}$$

mit

x = Reaktionsumsatz

t = Zeit

k, k' = Geschwindigkeitskonst.
= f(a, b, c, ...)

Wovon hängt die effektive Geschwindigkeit ab?

- 1. Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern
⇒ Spezifische Oberfläche bzw. Teilchengröße**
- 2. Keimbildungsgeschwindigkeit des Produkts
(Strukturtyp der Edukte und des Produkts)**
- 3. Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch
beteiligte Phasen, insbesondere der Produktphase
(Ionenladung, Strukturtyp)**

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

1. Die spezifische Oberfläche bzw. die Teilchengröße bestimmt die Kontaktfläche

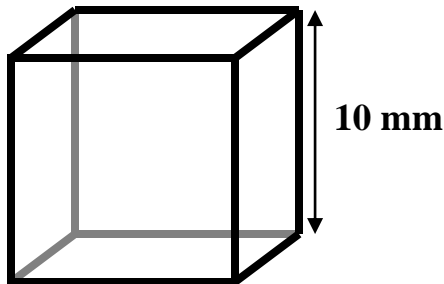
Beispiel: MgO mit $\rho = 3,58 \text{ g/cm}^3$, $M = 40,31 \text{ g/mol}$

Einkristall (d = 10 mm)

$1 \text{ cm}^3 \Rightarrow 1 \text{ Teilchen}$

$\sim 1 \cdot 10^{23} \text{ Ionen}$

$\sim 1 \cdot 10^{-50}\%$



$$O = 6 \cdot 1 \text{ cm}^2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

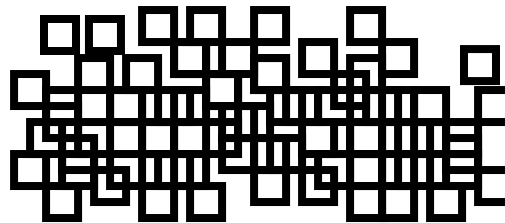
$$O = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$$

Mikropulver (d = 10 μm)

$1000 \mu\text{m}^3 \Rightarrow 10^9 \text{ Teilchen}$

$\sim 10^{14} \text{ Ionen}$

$\sim 1 \cdot 10^{-20}\%$



$$= 10^9 \cdot 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 = 6 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2$$

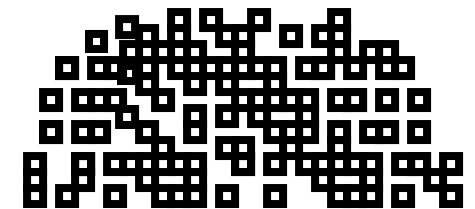
$$= 0,168 \text{ m}^2/\text{g}$$

Nanopulver (d = 10 nm)

$1000 \text{ nm}^3 \Rightarrow 10^{18} \text{ Teilchen}$

$\sim 10^5 \text{ Ionen}$

$\sim 10\%$ an der Oberfläche



$$= 10^{18} \cdot 6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 = 6 \cdot 10^2 \text{ m}^2$$

$$= 168 \text{ m}^2/\text{g}$$

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

2. Die Keimbildungsgeschwindigkeit des Produkts hängt von dem Grad der Ähnlichkeiten der Kristallstruktur der Edukt- und Produktphase ab.



MgO (Kochsalzstruktur)

Kubisch dichte Packung der O^{2-} Ionen

Mg^{2+} -Ionen besetzen Oktaederlücken

MgAl₂O₄ (normaler Spinell)

Kubisch dichte Packung der O^{2-} Ionen

Mg^{2+} -Ionen besetzen Tetraederlücken

Al^{3+} -Ionen besetzen Oktaederlücken

⇒ Einfache Keimbildung der Produktphase an der Oberfläche von MgO

- Epitaktische Reaktionen: Strukturelle Ähnlichkeit an der Oberfläche
- Topotaktische Reaktionen: 3-dimensionale strukturelle Ähnlichkeit

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

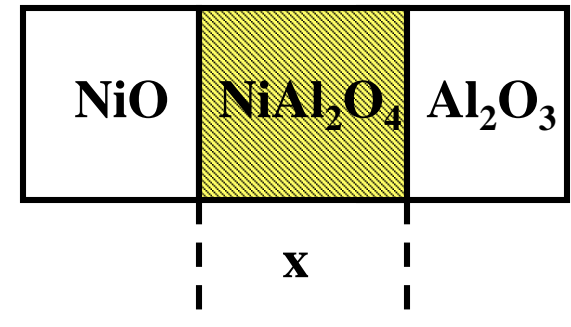
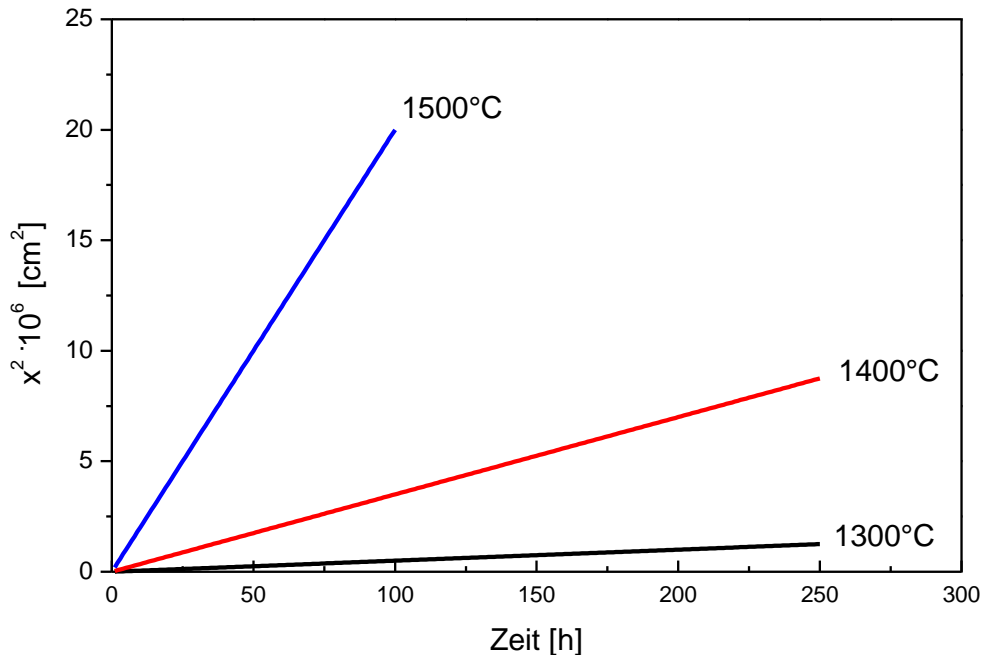
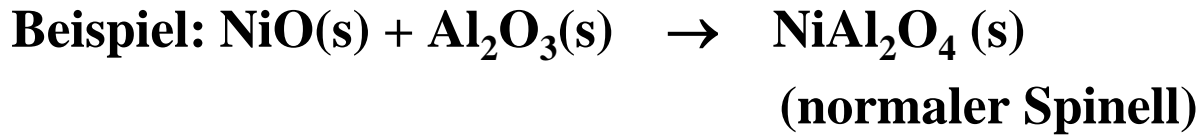
3. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch an der Reaktion beteiligte Phasen und damit die Produktbildungsrate hängt von folgenden Faktoren ab:

- **Sintertemperatur bzw. Temperaturdifferenz zum Schmelzpunkt**
- **Ionenleitfähigkeit der beteiligten Phasen (Produktphase)**
 - Fluoride > Oxide > Nitride > Carbide
 - $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) \gg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- **Bildung von Eutektika (Schmelzpunkterniedrigung)**
- **Bildung volatiler Zwischenstufen**
$$\text{SiO}_2(\text{g}) + 4 \text{NH}_4\text{F}(\text{s}) \rightarrow \text{SiF}_4(\text{g})\uparrow + 4 \text{NH}_3(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

Einfluss der Sinteremperatur



$$x = (k' t)^{1/2}$$

$$x^2 = (k' t)$$

Mit $x =$ Dicke der Produktschicht
 $t =$ Zeit
 $k' =$ Geschwindigkeitskonstante

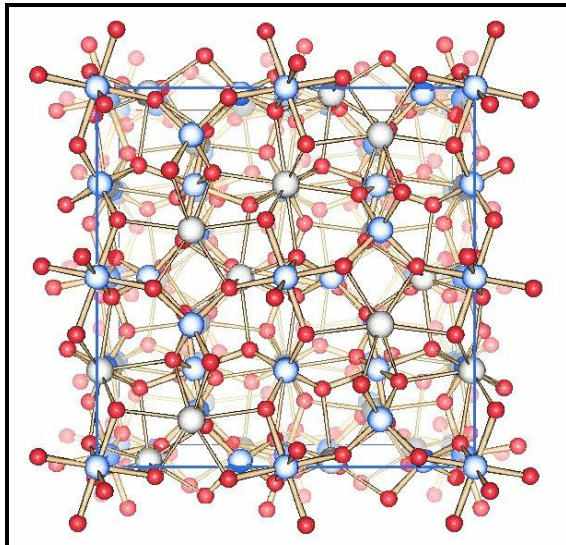
2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Allgemeine Prinzipien

Einfluss der Ionenleitfähigkeit der Produktphase



Produkt: Granatstruktur

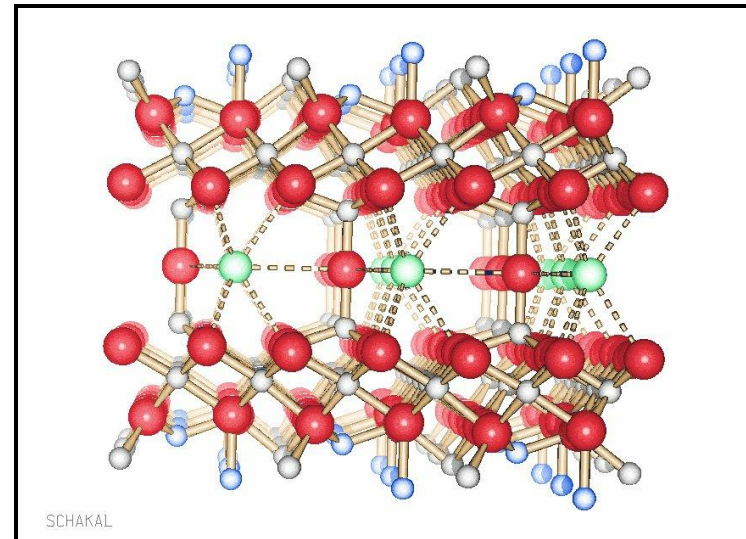


Stark vernetzte Struktur

Synthesetemperatur 1600 – 1700 °C



Produkt: β -Al₂O₃ Struktur



Spinellblock

Leitungsschicht

Spinellblock

SCHAKAL

Schichtstruktur mit Leitungsschichten

Synthesetemperatur 1200 – 1300 °C

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Grundlegende Prozessschritte

1. Eduktvorbereitung
 - Reinigung
 - Gehaltsbestimmung
2. Homogenisierung der Eduktmischung
3. Sintern
4. Nachbehandlung
 - Waschen
 - Mahlen
 - Auftrennung

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Grundlegende Prozessschritte

1. Eduktvorbereitung – Reinigung

Beispiel: Entfernung von Übergangsmetallionen aus den Erdalkalikarbonaten

MeCO_3 (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)

- Lösung von $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Wasser
- Zugabe einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Lösung \Rightarrow Fällung von Fe_2S_3 , Co_2S_3 ,
- Abtrennen des Niederschlags durch Filtration
- Filtrat mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzen \Rightarrow Fällung von.....



600 – 900 °C



1000 – 1200 °C

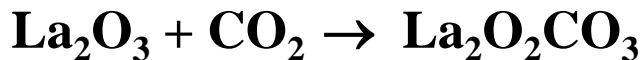
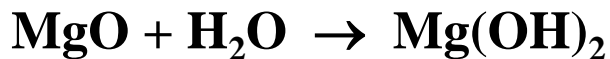


2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Grundlegende Prozessschritte

1. Eduktvorbereitung – Gehaltsbestimmung

Viele Ausgangsmaterialien reagieren (zumindest oberflächlich) mit H_2O oder CO_2 , wie z.B.



⇒ Effektive Abnahme des Metallgehaltes der Edukte

⇒ Gehaltsbestimmung notwendig:

1. Einwiegen

2. Glühen bei der anvisierten Reaktionstemperatur, z.B. bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$

3. Auswiegen

$$F_{\text{Edukt}} = m_{\text{Auswaage}} / m_{\text{Einwaage}}$$

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Grundlegende Prozessschritte

2. Homogenisierung der Eduktmischung

- in einem Mörser aus Achat oder Porzellan
- in einer Kugelmühle mit Mahlkugeln
- in einer mit Mahlkugeln gefüllten PE-Flasche auf der Rollenbank

Mahlkörperkeramik: Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , Achat

Weitere „Tricks“

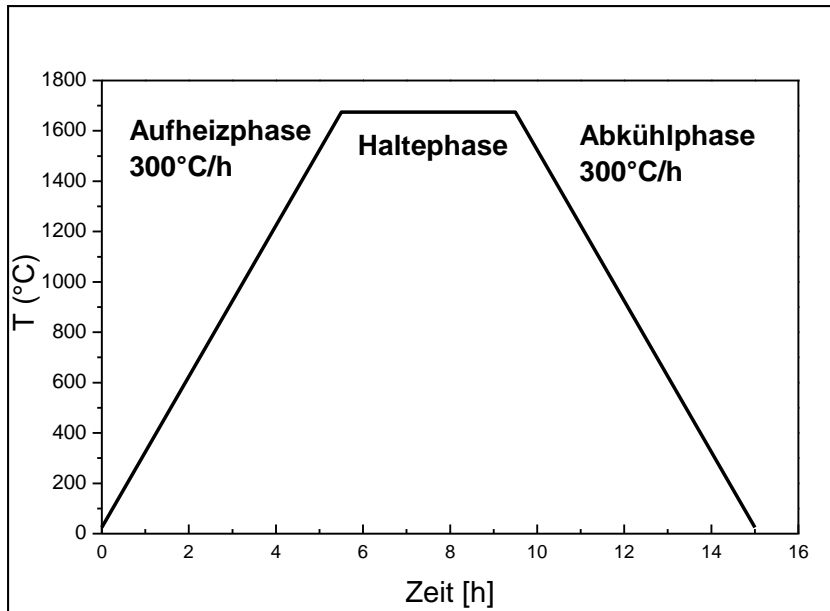
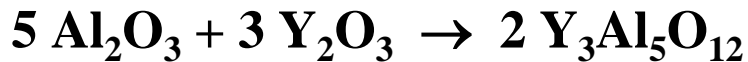
- Zugabe eines organischen Lösungsmittels (Aceton, Ethanol) zur Bildung einer Paste, wobei beim Mahlen das LM langsam verdampft
- Anwendung von Ultraschall zur Zerstörung von Agglomeraten
- Precursormethoden → Kapitel 2.1.3

2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

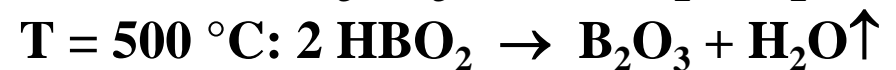
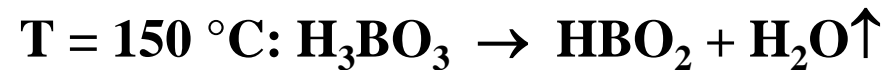
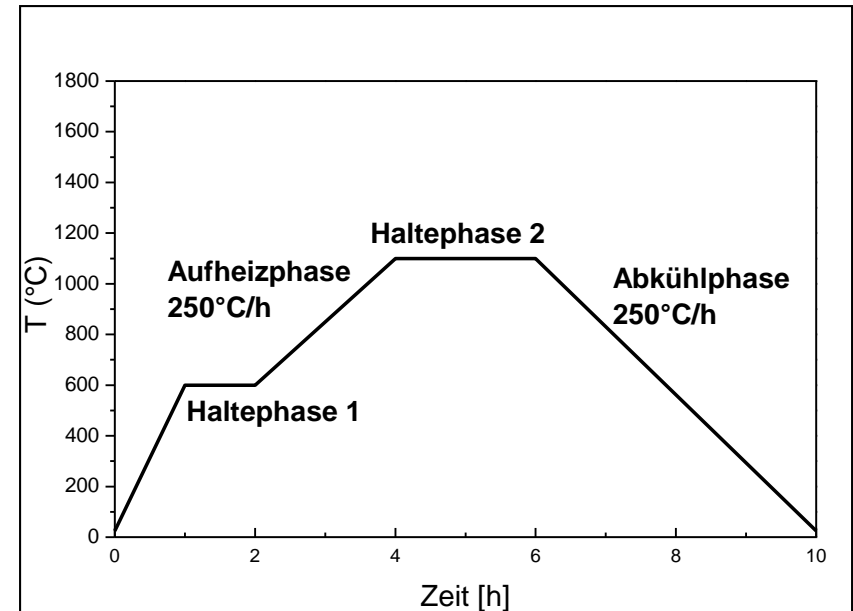
Grundlegende Prozessschritte

3. Sintern

Temperaturprofil ohne reaktive Edukte



Temperaturprofil mit reaktivem Edukt



2.1.1 Grundlagen der Festkörperreaktionen

Grundlegende Prozessschritte

4. Nachbehandlung

Waschen

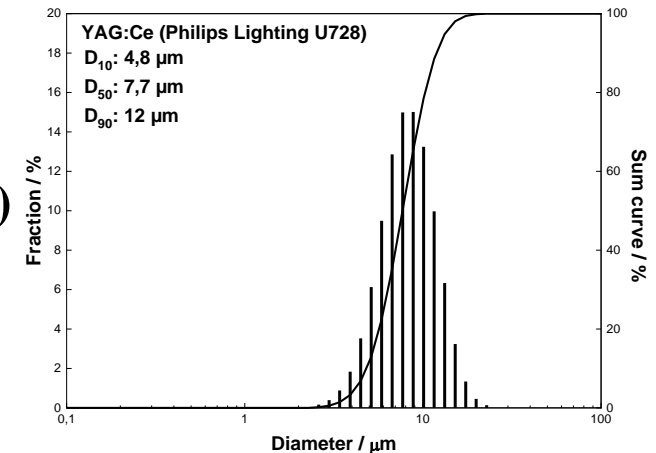
- Entfernen von Flussmittelresten (Fluoride)
- Entfernen von Überschuskomponenten (B_2O_3 , P_2O_5)

Mahlen

- Zerkleinerung des Sinterkuchens
- Reduktion der mittleren Teilchengröße (Zerkleinerung von Agglomeraten)

Auftrennung

- Sieben zur Abtrennung von großen Partikeln bzw. Agglomeraten
- Sedimentation zum Abtrennen von Nanoteilchen
- Zentrifugation zur Isolierung von Nanoteilchen

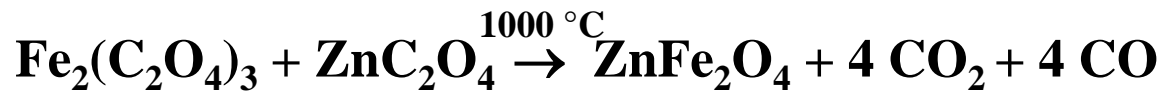
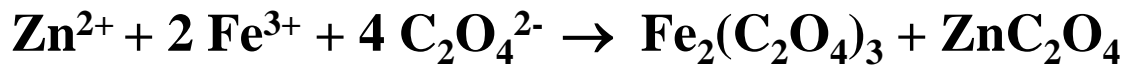


2.1.2 Precursormethoden

Co-Präzipitation

- Auflösung der Metallnitratsalze in Wasser (Übergangsmetalle, Lanthanide)
- Fällung als Oxalate durch Zugabe von Natriumoxalat
- Umsetzung zu den Oxiden bei $T = 1000 - 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$

1. Beispiel: Synthese von Zinkeisenspinell



2. Beispiel: Synthese des roten Leuchtstoffes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$



$$x = 0,03 - 0,05$$

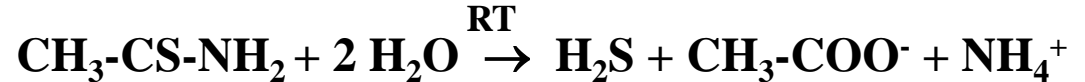
Salz	$k_L [\text{mol}^n\text{l}^{-n}]$
FeC_2O_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$
ZnC_2O_4	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$5,3 \cdot 10^{-29}$
$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$5,0 \cdot 10^{-28}$

2.1.2 Precursormethoden

Co-Präzipitation: Methoden zur Erzeugung der Fällungsreagenzien

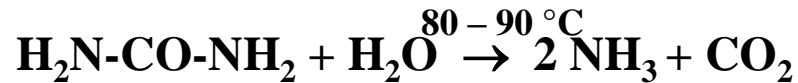
Fällung von Sulfiden

Hydrolyse von Thioacetamid



Fällung von Hydroxiden/Oxiden

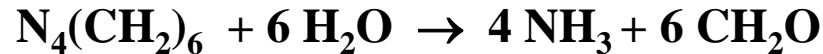
Hydrolyse von Harnstoff



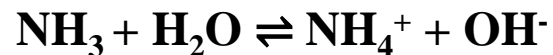
Hydrolyse von Kaliumcyanat



Hydrolyse von Urotropin

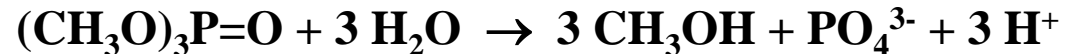


(keine Carbonate)



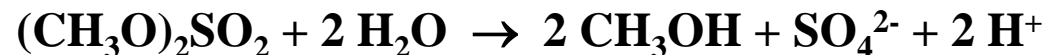
Fällung von Phosphaten

Hydrolyse von Trimethylphosphat



Fällung von Sulfaten

Hydrolyse von Dimethylsulfat

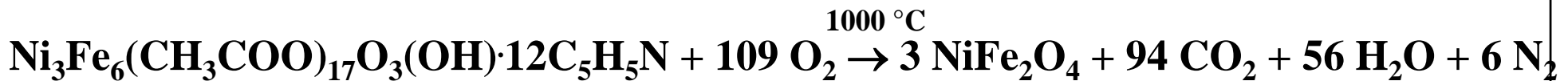
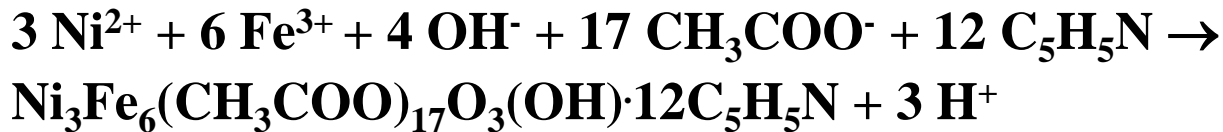


2.1.2 Precursormethoden

Andere Precursormethoden

Präzipitation von thermisch abbaubaren binären oder ternären Metallsalzen:

1. Beispiel: Synthese von Nickeleisenspinell



2. Beispiel: Synthese von ortho-Boraten

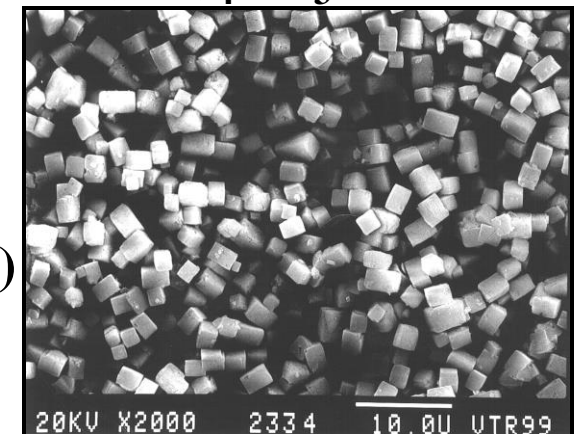


(Moydit, orthorhombisch)



(Ln = Sc, Y, La - Lu)

LnB(OH)₄CO₃ Precursor

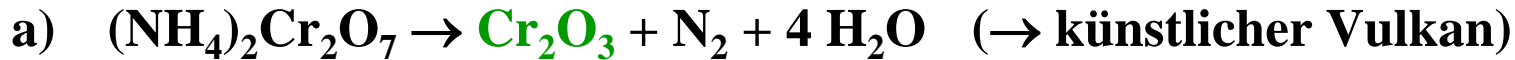


2.1.2 Precursormethoden

Andere Precursormethoden

Zersetzung redoxaktiver Precursor:

Synthese eines Cr_2O_3 Pigments (Viridian)



Thermische
Umsetzung
 \longrightarrow



Hydrolyse
 \longrightarrow



2.1.3 Technische Ausrüstung

Container

Form: Boote, Folien, Schiffchen, Tiegel

Betriebsmodus: offen

Reaktion mit Gasen, z.B. CO

abgedeckt

Verdampfen flüchtiger Komponenten, z.B. B₂O₃

Materialien: Auswahl gemäß chemischer Reaktivität gegenüber den Reaktanden

Keramik:

Al₂O₃ (Korund, Degussit)

SiO₂ (Quarz)

ZrO₂ (Zirkon)

SiC (Siliciumcarbid)

BN (Boronitrid)

Geringer Stabilität
gegenüber Alkalioxide

Edelmetalle:

Ni T_m = 1453 °C

Nb T_m = 2469 °C

Pt T_m = 1772 °C

Ta T_m = 2996 °C

Ir T_m = 2430 °C

Re T_m = 3186 °C

Mo T_m = 2620 °C

W T_m = 3410 °C

→ Synthese von Nitriden und Carbiden

2.1.3 Technische Ausrüstung

Öfen - Labor

Kammeröfen

- „MgO“ Kammeröfen bis 1750 °C
- Graphitöfen bis 3000 °C (reduktive Atmosphäre)
- Atmosphäre schwierig zu kontrollieren



Rohröfen

- Quarzrohre < 1200 °C
- Al-Sint (Korund)rohr < 1800 °C
- Mehrzonenbetrieb möglich
- Kontrollierte Syntheseatmosphäre
 - N₂, N₂/H₂, Ar, H₂S, NH₃.....



2.1.3 Technische Ausrüstung

Öfen – Technikum/Produktion

Hochdrucköfen (→ mehrere 1000 bar)

- **Isostatische Heißpressen (Hot isostatic presses HIP)**
- **Uniaxialpressen**
- **Multianvilpressen (Diamantsynthese)**

Durchschuböfen

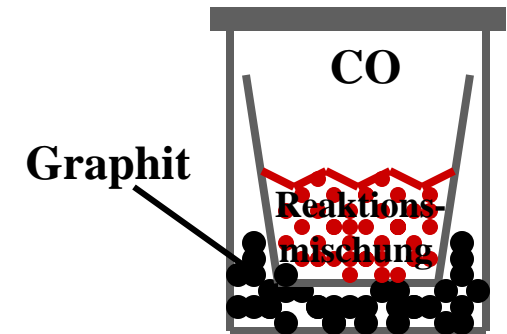
- **Massenproduktion**
- **Temperaturprofil wird über die Durchschubgeschwindigkeit gesteuert**
- **Oxidierendes oder reduzierendes Heizen möglich**



2.1.3 Technische Ausrüstung

Syntheseatmosphäre

Art	Gas	Anwendung zur Synthese von
• Inert	N_2 , Ar	Zn-, Ga-, In-Verbindungen
• Oxidierend	Luft, O_2	Oxiden
• Reduzierend	N_2/H_2 $NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$ H_2S CO ($C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$) (Boudouard Gleichgewicht)	Mn^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} Leuchtstoffen Nitriden Sulfiden Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} Leuchtstoffen
• Fluorierend	NH_4F , CF_4 , NF_3	Fluoride
• Hochdruck	N_2 , Ar	Nitriden
• Vakuum		Keramik



2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Flussmittelzusatz

Flussmittel erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit, indem sie den Schmelzpunkt senken oder indem sie reaktive Zwischenprodukte bilden

Die Auswahl richtet sich nach der erforderlichen Synthesetemperatur (Sublimation) und der Reaktivität gegenüber den Reaktanden und gegenüber dem Tiegelmaterial

<u>Beispiel</u>	<u>Schmelzpunkt [°C]</u>	<u>Anwendung zur Synthese von</u>
• NH_4Cl	340 (sublimiert)	$\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$
• NH_4I	551 (Zersetzung)	$\text{SrS}:\text{Eu}$
• NaCl	801	CaWO_4
• Li_2SO_4	845	$\text{GdTao}_4:\text{Tb}$
• $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	930	$\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$
• MgF_2	1261	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$
• AlF_3	1291 (sublimiert)	$(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Schmelzsalmethode (zur Kristallzucht)

Die Zusammensetzung einer geeigneten Schmelzmischung muss folgende Kriterien erfüllen

- Hohe Löslichkeit der zu kristallisierenden Komponente
- Hoher Temperaturkoeffizient der Löslichkeit
- Keine Mischkristallbildung mit der zu kristallisierenden Verbindung
- Keine oder geringe Reaktivität gegenüber dem Tiegelmaterial

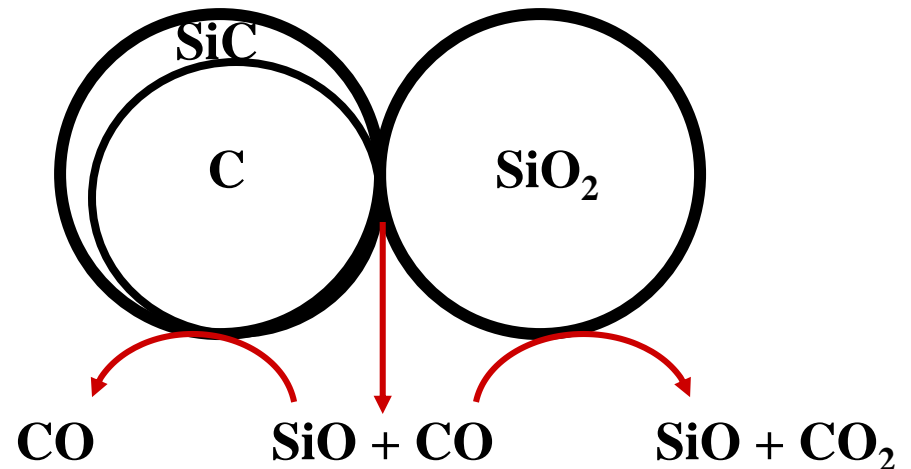
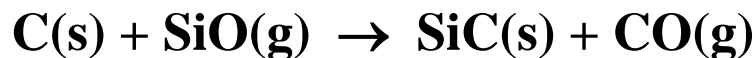
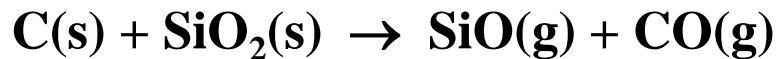
<u>Beispiel</u>	<u>Schmelzpunkt (Eutektikum) [°C]</u>	<u>Anwendung zur Kristallisation von</u>
BaO/B ₂ O ₃	870	BaZn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
BaO/B ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₃	600	NiFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄
Na ₂ B ₄ O ₇	740	NiFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃
PbF ₂	840	MgAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃
PbO/B ₂ O ₃	500	YFeO ₃ , In ₂ O ₃
PbO/PbF ₂	494	GdAlO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
PbO/PbF ₂ /B ₂ O ₃	494	Al ₂ O ₃ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂
Pb ₂ P ₂ O ₇	824	Fe ₂ O ₃ , GdPO ₄
Pb ₂ V ₂ O ₇	720	Fe ₂ TiO ₅ , YVO ₄

2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Karbothermische Reduktion

Reduktion von Oxiden durch Kohlenstoff (oder Kohlenwasserstoffen), durch Reaktionen zwischen Festkörper und gasförmigen Zwischenprodukten

Beispiel: Synthese von Siliciumcarbid



Überschuss von Kohlenstoff \Rightarrow Produkt mit Kohlenstoff verunreinigt

2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Karbothermische Reduktion

Die karbothermische Reduktion wird zur Synthese von Carbiden, Boriden und Nitriden eingesetzt, wobei CO als Nebenprodukt entsteht und reduzierend wirkt

<u>Reaktion</u>	<u>Minimale Reaktionstemperatur [°C]</u>	
$\text{SiO}_2 + 3 \text{ C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{ CO}$	1500	
$\text{TiO}_2 + 3 \text{ C} \rightarrow \text{TiC} + 2 \text{ CO}$	1300	
$\text{WO}_3 + 4 \text{ C} \rightarrow \text{WC} + 3 \text{ CO}$	700	
$\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 5 \text{ C} \rightarrow \text{TiB}_2 + 5 \text{ CO}$	1300	
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{ AlN} + 3 \text{ CO}$	1700	„karbothermische Nitridierung“
$3 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ C} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO}$	1550	
$2 \text{ TiO}_2 + 4 \text{ C} + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{ TiN} + 4 \text{ CO}$	1200	

2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

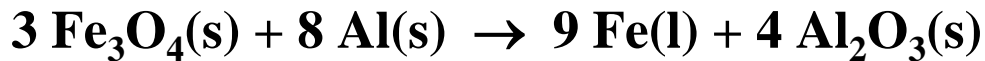
Verbrennungsmethoden

Thermitverfahren

Allgemeines Vorgehen:

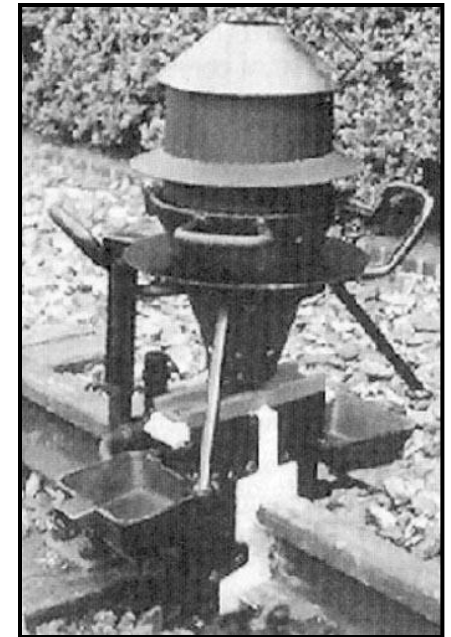
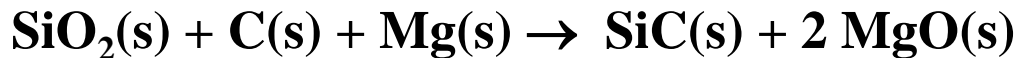
Reduktion von Metalloxiden mit Mg oder Al (stark exotherm)

Erstes Beispiel (Goldschmidt-Verfahren: Aluminothermisch)



Anwendung: Nahtloses Verschweißen von Schienen (siehe Abb.)

Weitere Beispiele:

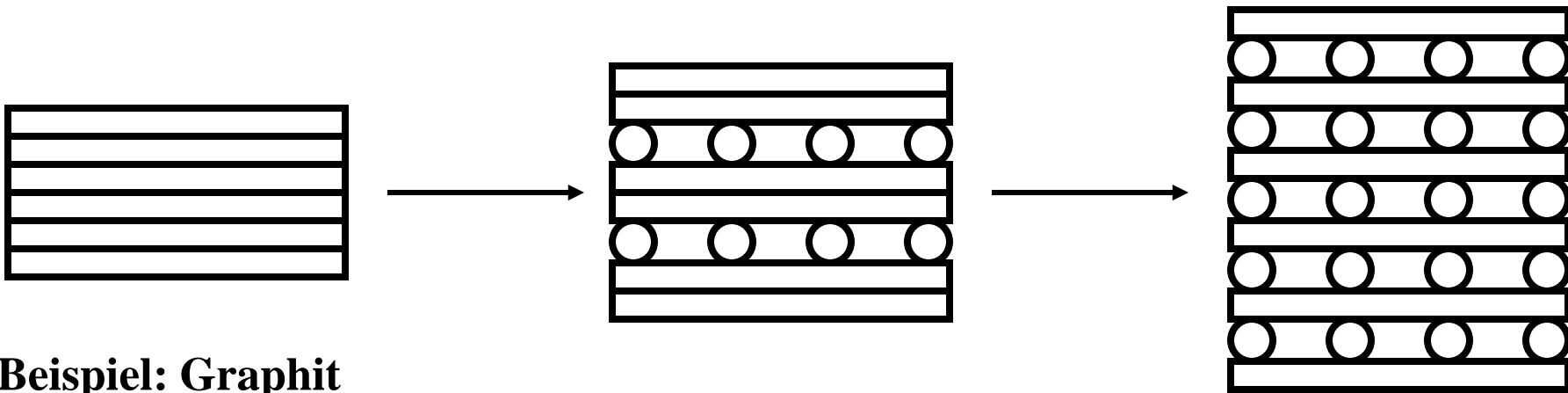


Shortcut to [thermit.mpg.Ink](#)

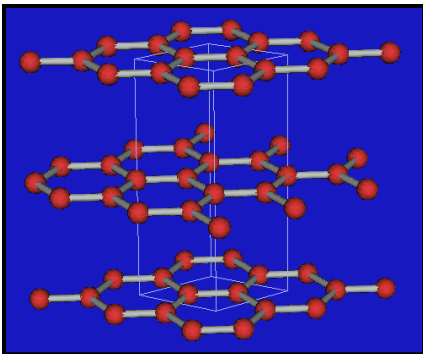
2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Interkalationsreaktionen

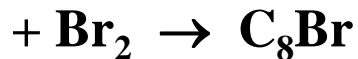
Modifikation einer existierenden Struktur durch Einlagerung von Ionen/Atomen
⇒ in Schichtstrukturen: Graphit, TiS_2 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeOCl , LiCoO_2



Beispiel: Graphit



Reversible Einlagerung von Atomen oder kleinen Molekülen



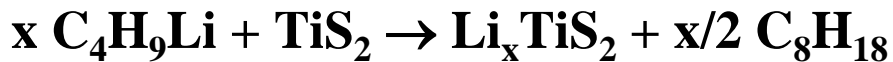
2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Interkalationsreaktionen

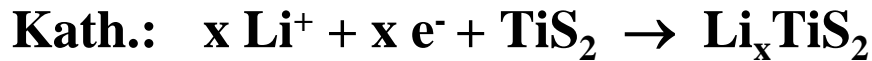
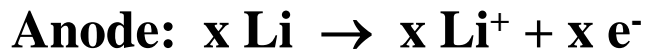
Weitere Beispiele:

- Na in WO_3 : $\text{Na} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Na}_x\text{WO}_3$ (Wolframbronzen)
- Li in TiS_2 (CdI_2 -Typ mit Schichtstruktur):

a) Darstellung mit n-Butyllithium

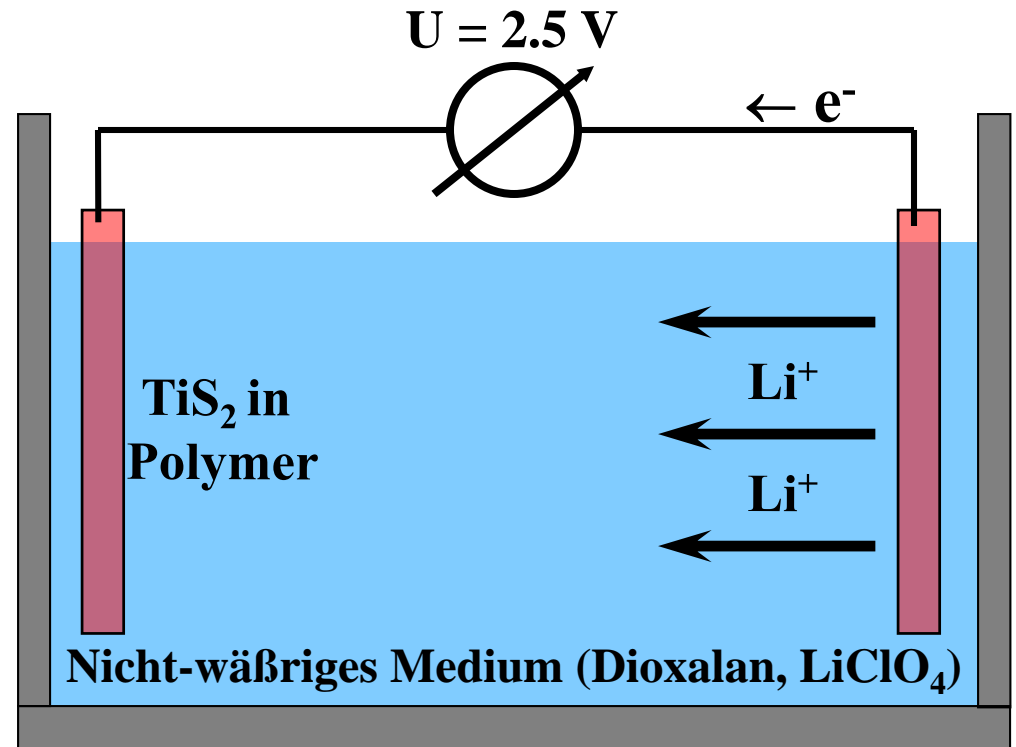


b) Elektrochemische Synthese



⇒ Energiespeicherung

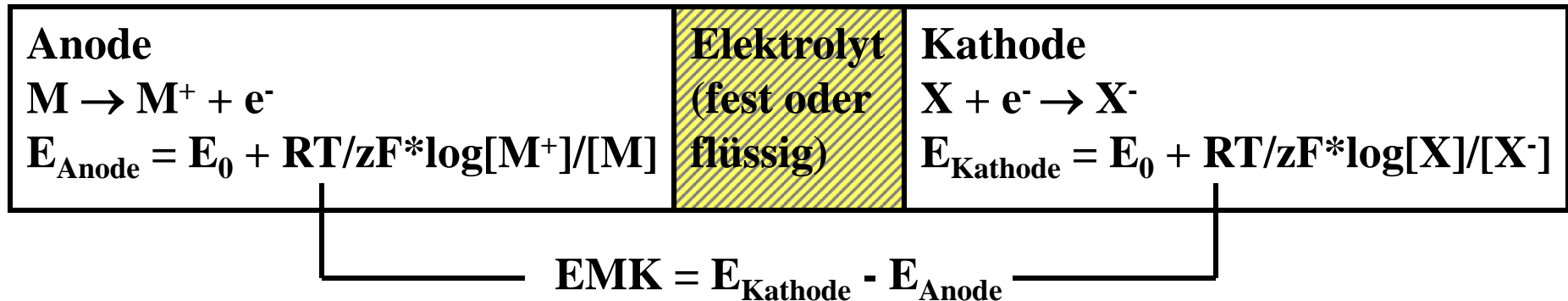
⇒ Anwendung: Li- TiS_2 -Batterien



2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Exkurs: Elektrochemische Zellen (Batterien)

Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle



Anforderungen an Batterien

- Hohe Ladungsdichte und geringes Gewicht
- Ausreichend hohe Zellspannung
⇒ Pb-Akkumulator: $Pb + PbO_2 + 2 H_2SO_4 \rightleftharpoons 2 PbSO_4 + 2 H_2O$: $EMK = 2.04 \text{ V}$
⇒ Na-S-Zelle: $2 Na + 5 S \rightleftharpoons Na_2S_5$: $EMK = 2,08 \text{ V}$, Ladungsdichte: 720 Whkg^{-1}
- Langlebigkeit
⇒ $2 Li + I_2 \rightleftharpoons 2 LiI$: $EMK = 2,8 \text{ V}$ (Herzschrittmacher)

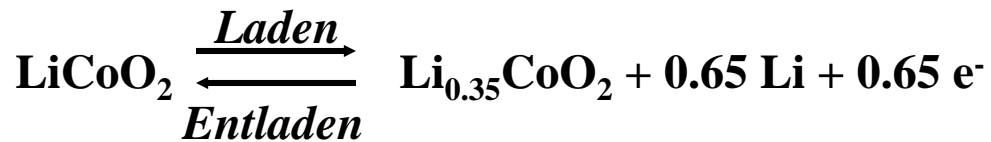
2.1.4 Spezielle Synthesetechniken

Exkurs: Lithium-Ionenbatterien

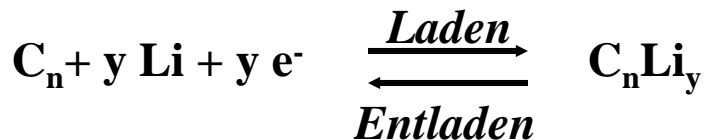
Vorteile

- Hohe Ladungsdichte
- Hohe Lebensdauer
- Geringes Gewicht (mobile elektr. Geräte)

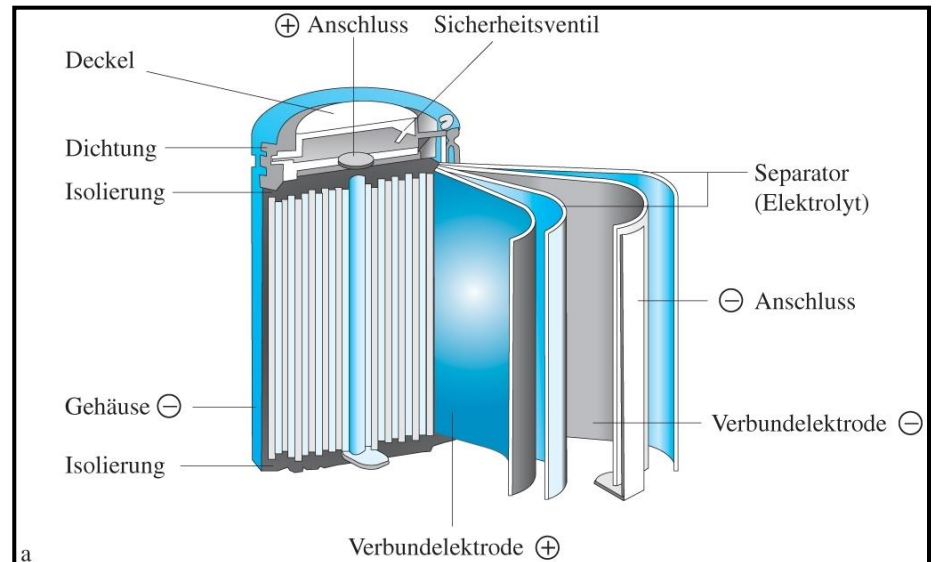
Anodenreaktion:



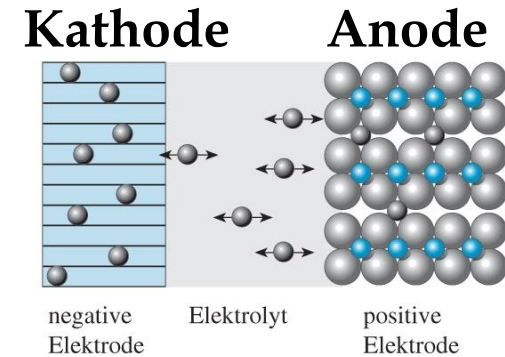
Kathodenreaktion:



⇒ Interkalation von Li in Graphitstruktur



a



b

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung15-06.jpg

2. Synthesetechniken der Materialtechnologie

2.2. Gasphasenprozesse

2.2.1 Chemische Transportreaktionen

Grundlagen

Anwendung in Reinigung und Präparation

Exkurs: Halogen- und Halogenidlampen

2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Allgemeine Aspekte

Diamant CVD

Abscheidung von Metallen

Abscheidung von Metalloxiden

Abscheidung von III-V Halbleitern

2.2.3 Aerosolprozesse

Definition und Vorteile

Synthese von Aerosil[®]

Gas-Partikel-Konversion

Sprüh-Pyrolyse

2.2.1 Chemische Transportreaktionen

Grundlagen

Definition:

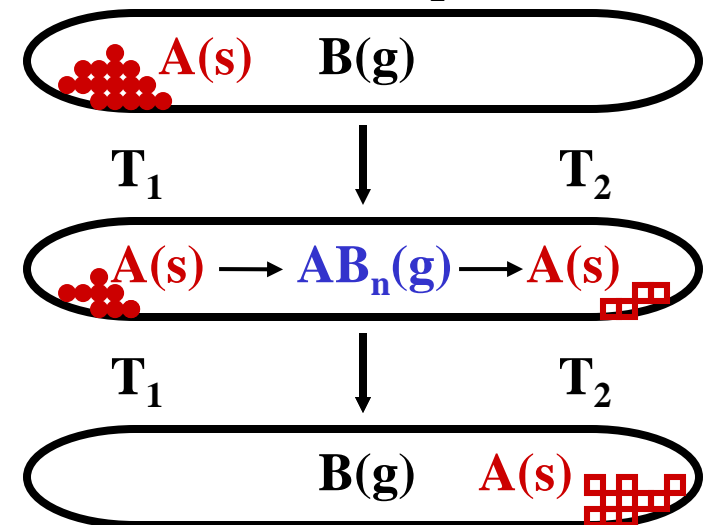
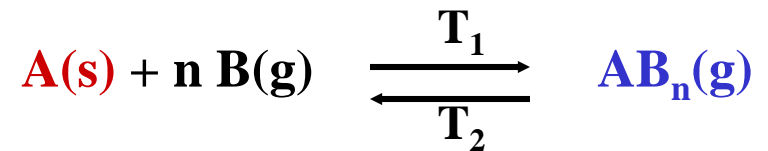
Reaktionen, bei denen mit Hilfe reversibler fest/gas-Reaktionen feste Substanzen über die Gasphase transportiert werden, wobei man die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts ausnutzt.

Prinzipeller Ablauf:

1. Reaktion zwischen Gasphase + Festkörper
2. Stofftransport in der Gasphase
3. Abscheidung aus der Gasphase

Anwendungen:

Präparation, Reinigung, Einkristallzucht



2.2.1 Chemische Transportreaktionen

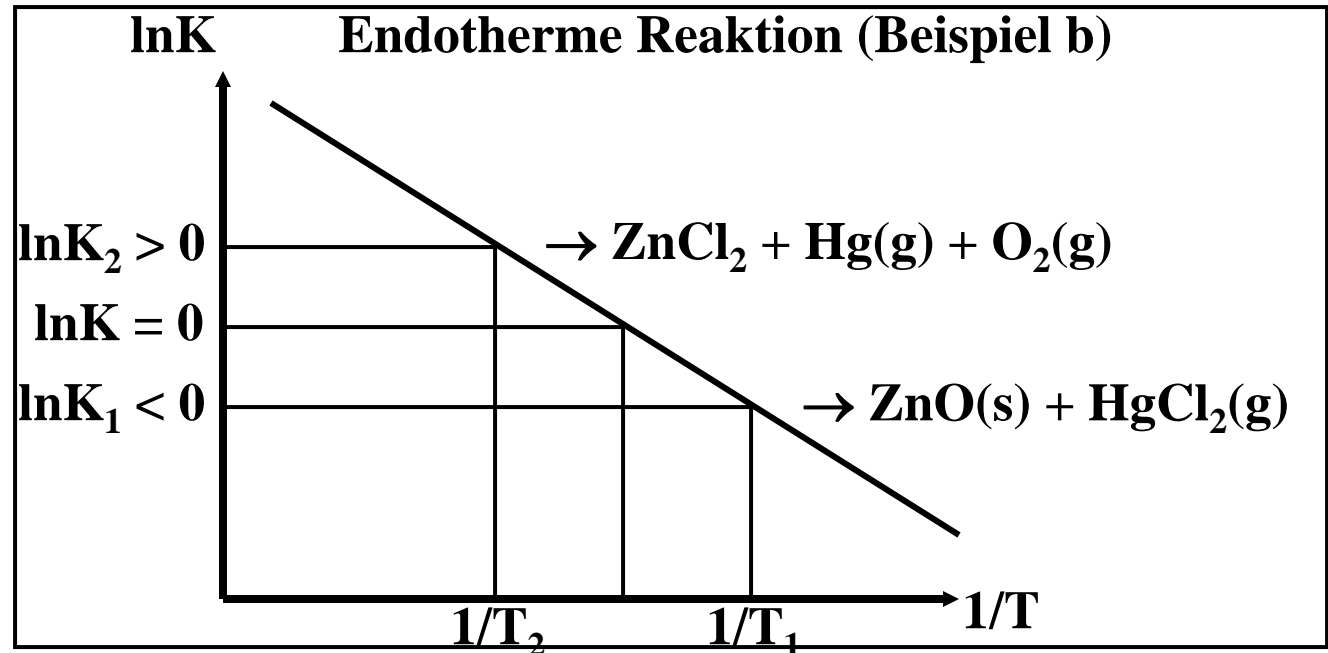
Thermodynamik

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante (van't Hoff Gleichung):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Integration ergibt

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$



Beispiele

- a) $3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{FeCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Rightarrow$ in Vulkanen
- b) $2 \text{ZnO}(\text{s}) + 2 \text{HgCl}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[800^\circ\text{C}]{900^\circ\text{C}} 2 \text{ZnCl}_2(\text{s}) + 2 \text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow$ Kristallzucht
- c) $\text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \xrightleftharpoons[230^\circ\text{C}]{50^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) \Rightarrow$ Mondverfahren zur Reinigung von Nickel

2.2.1 Chemische Transportreaktion

Anwendung in Reinigung und Präparation

Reinigung von Metallen (Arkel de-Boer Prozess)



Präparation durch Kopplung der Transport- mit einer Folgereaktion

a) Synthese von Calciumstannat



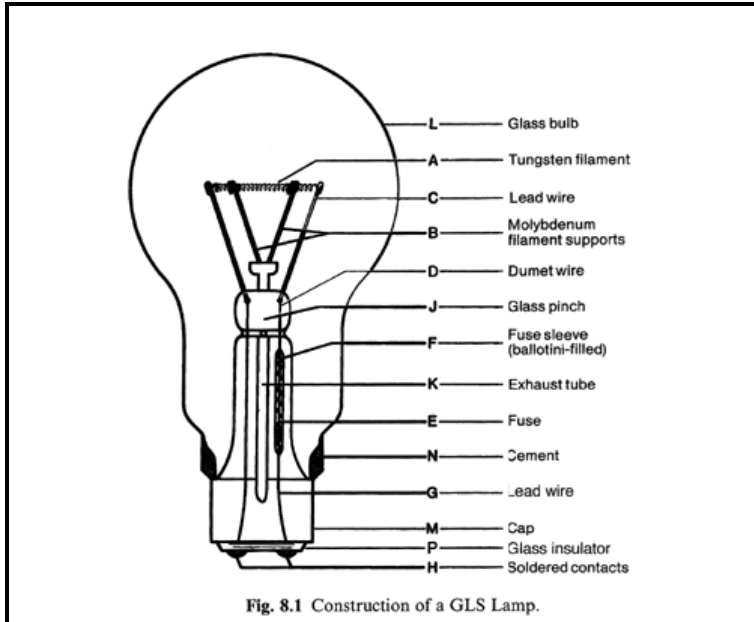
b) Synthese von Niobsilizid



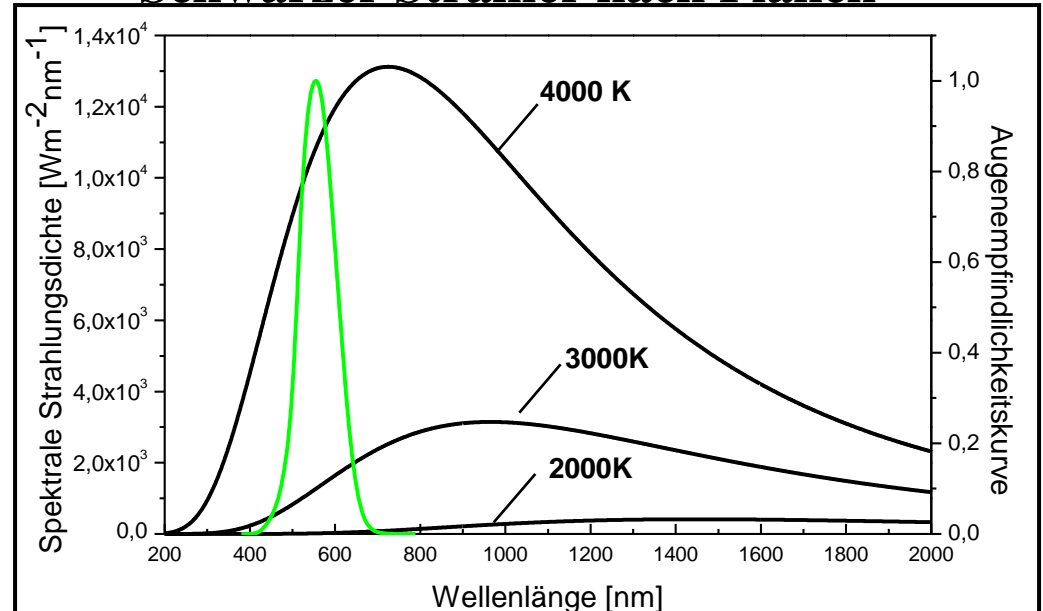
2.2.1 Chemische Transportreaktionen

Exkurs: Chemischer Transport in Glühlampen

Aufbau einer Glühlampe



Spektrum eines Temperaturstrahlers ~ Schwarzer Strahler nach Planck



Füllung von Glühlampen: Ar, Kr, N₂

W-Transport von der Wendel zum Glaskolben (Schwärzung)

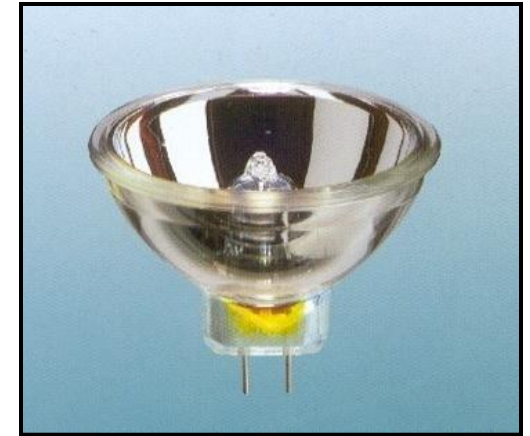
Wendeltemperatur T	sichtbares Licht	Lebensdauer
2600 K	7%	1000 h
3400 K	18%	10 h

2.2.1 Chemische Transportreaktionen

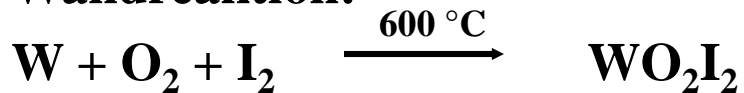
Exkurs: Chemischer Transport in Halogenglühlampen

Füllung:

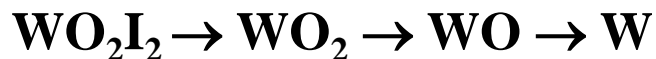
- Inertgas: Ar, N₂
- Halogenidverbindungen: I₂, CH₃Br oder HBr



Wandreaktion:

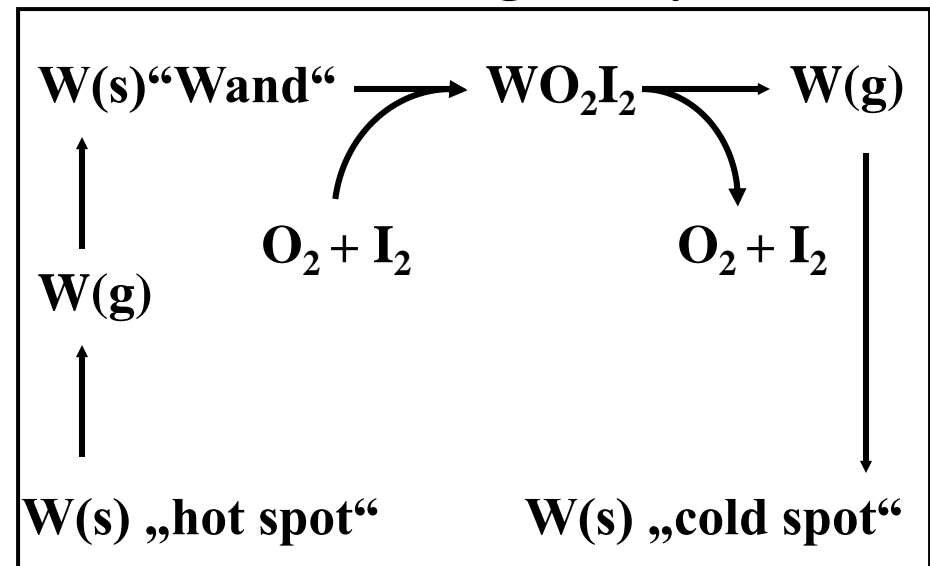


Reaktion am W-Filament (3000 °C):



W kondensiert an der kältesten Stelle des W-Filaments (cold spot), es verdampft aber von der heißesten Stelle (hot spot)

Wolfram-Halogenid Zyklus



2.2.1 Chemische Transportreaktion

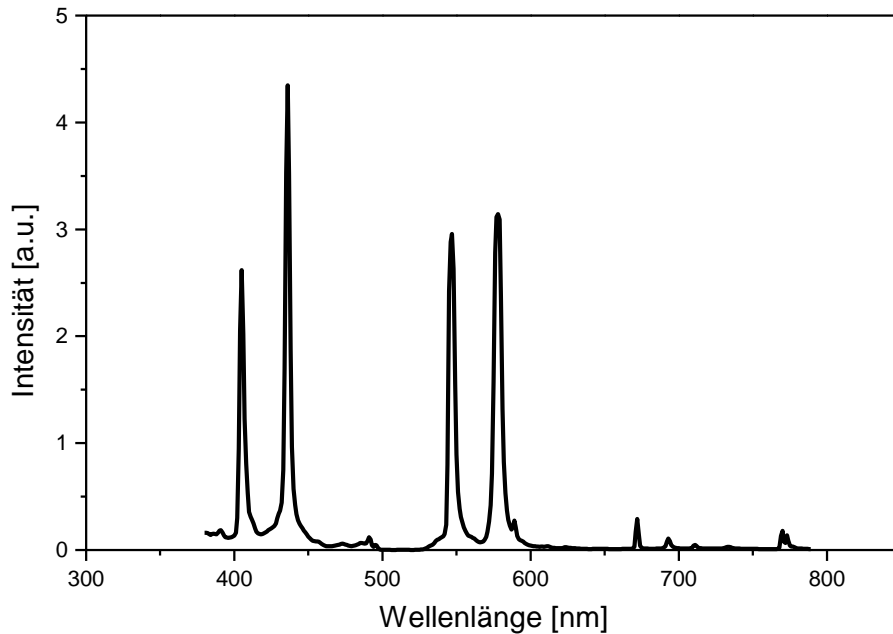
Exkurs: Chemischer Transport in Hg-Hochdrucklampen

Brenner: Polykristallines Al_2O_3 oder Quarz (SiO_2)

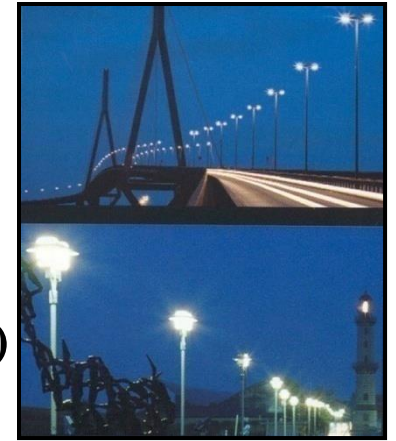
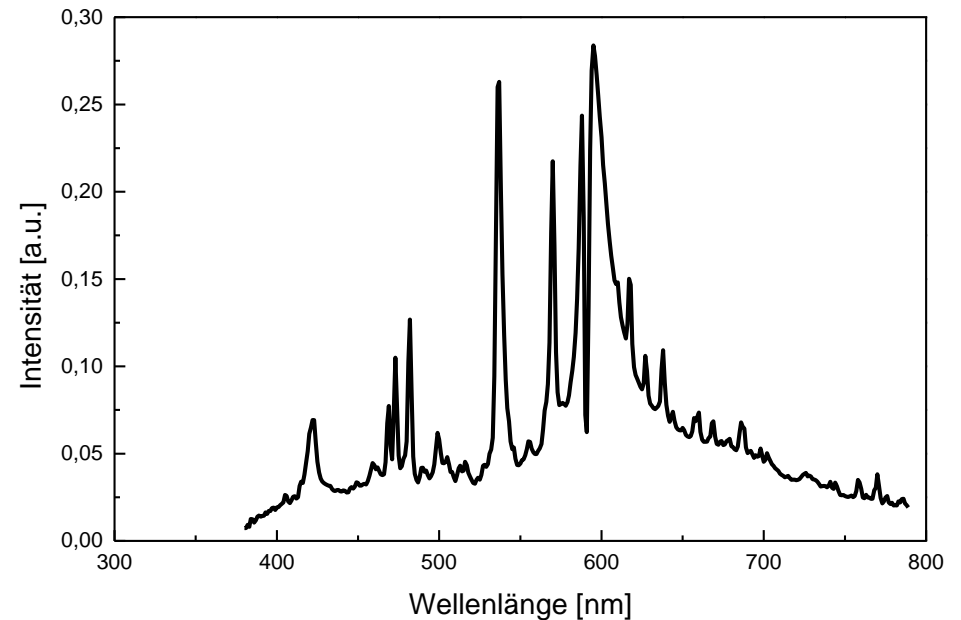
Füllung:

- Hg und Ar \Rightarrow bläulich-weißes Spektrum (Hg Linien)
- Iodide: NaI, DyI₃, TmI₃, HoI₃ \Rightarrow weißes Spektrum (Ln^{3+} Linien)

Reine Hg-Entladung



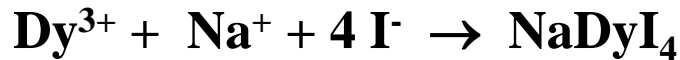
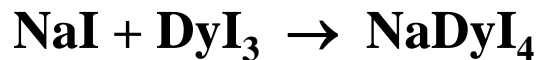
Hg + Metallhalogenide



2.2.1 Chemische Transportreaktion

Exkurs: Chemischer Transport in Hg-Hochdrucklampen

Ln^{3+} Ionen emittieren eine Vielzahl von Linien im sichtbaren Spektralbereich

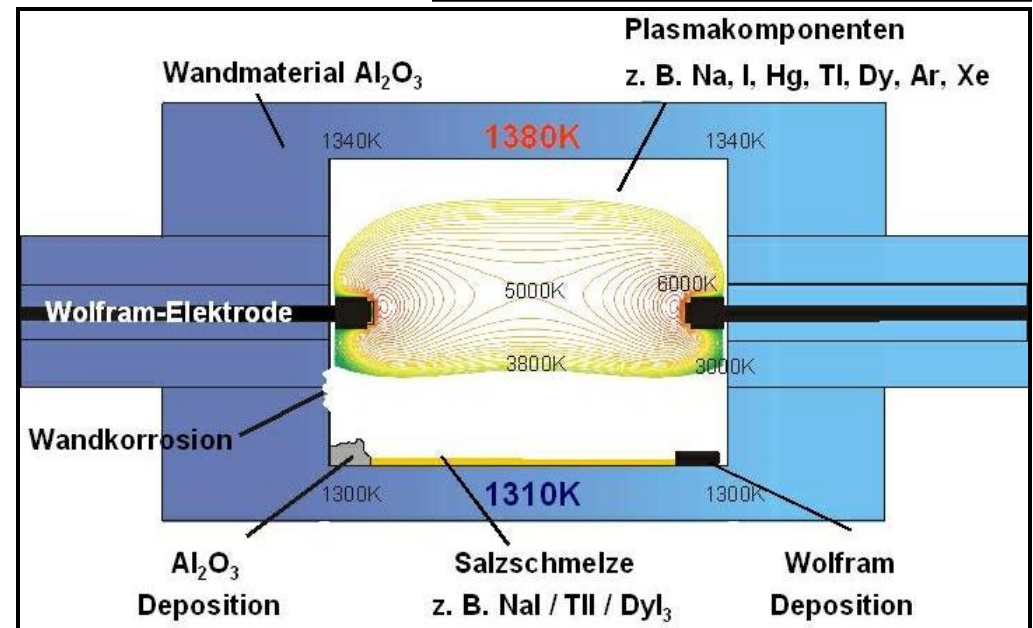
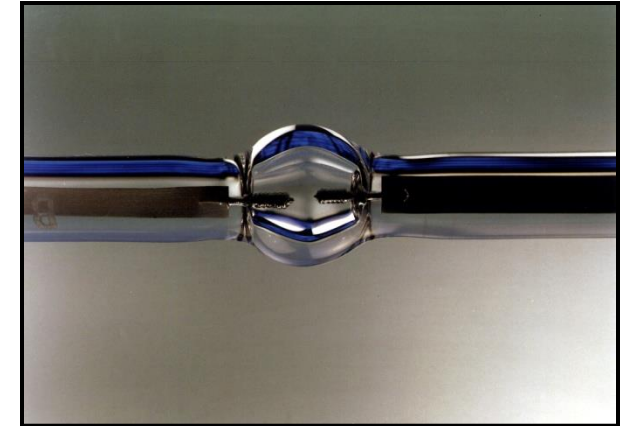


Nebenreaktion

Bildung von Wolfram(oxy)halogeniden

⇒ Transport von W ⇌ Elektroden

⇒ Umbau der Elektrodenstruktur



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

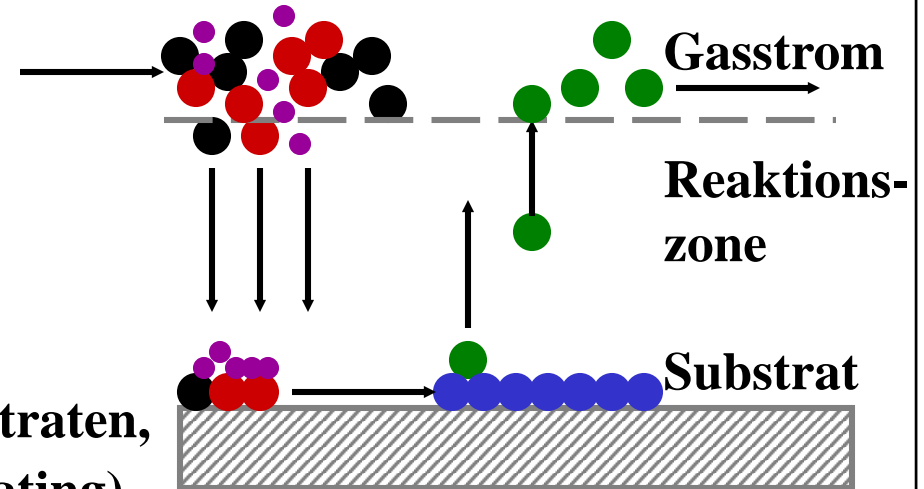
Allgemeine Aspekte (Chemical Vapour Deposition CVD)

Definition:

CVD ist ein chemischer Prozess, bei dem eine oder mehrere gasförmige Edukte in eine Reaktionskammer geführt werden, wo sie sich zersetzen und auf einem geheiztem Substrat abgeschieden werden.

Anwendungen:

- Synthese von sehr hochschmelzenden oder schwer zugänglichen Verbindungen, z.B. Diamant oder TiB_2
- Präparation von dünnen Filmen auf Substraten, z.B. Beschichtung von Glas mit SnO_2 (Coating)



Beispiel:



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

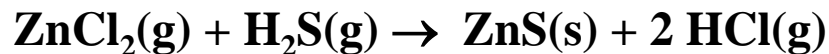
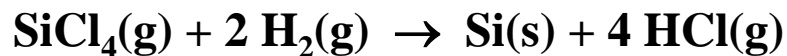
Precursormaterialien

Voraussetzung: Leichte Verdampfbarkeit, d.h. ausreichend hoher Dampfdruck bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur

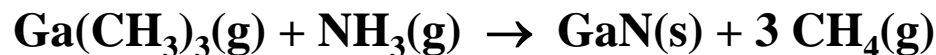
Metallhydride:



Metallhalogenide:



Organometallverbindungen (MOCVD):

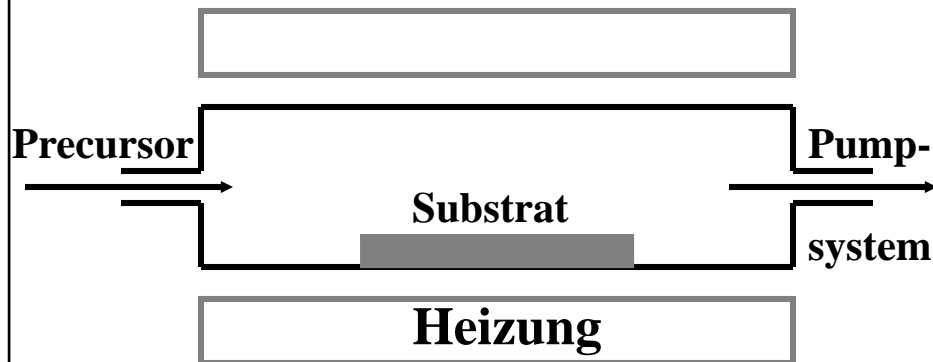


2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

CVD Ausrüstung

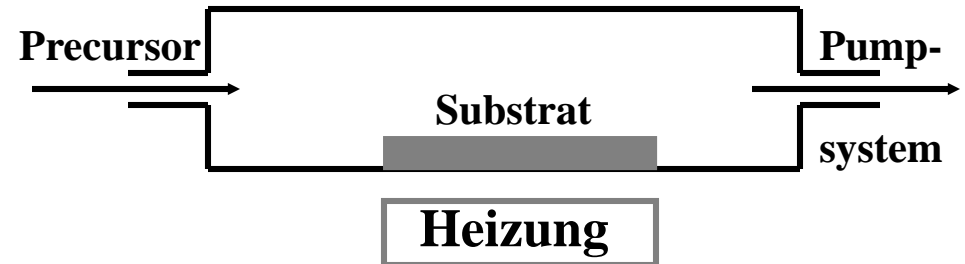
Komponenten: Precursor-Injektionssystem + Reaktor + Pumpsystem

„Hot-wall“ Reaktor



Homogenere Substrattemperatur

„Cold wall“ Reaktor



Höhere Abscheiderate, da die Abscheidung nur auf dem Substrat stattfindet

2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Exkurs: Fluidised Bed Chemical Vapour Deposition (FB-CVD)

Abscheidung von Oxiden auf einem Pulversubstrat
im fluidisierten Zustand (Wirbelschichtreaktor)

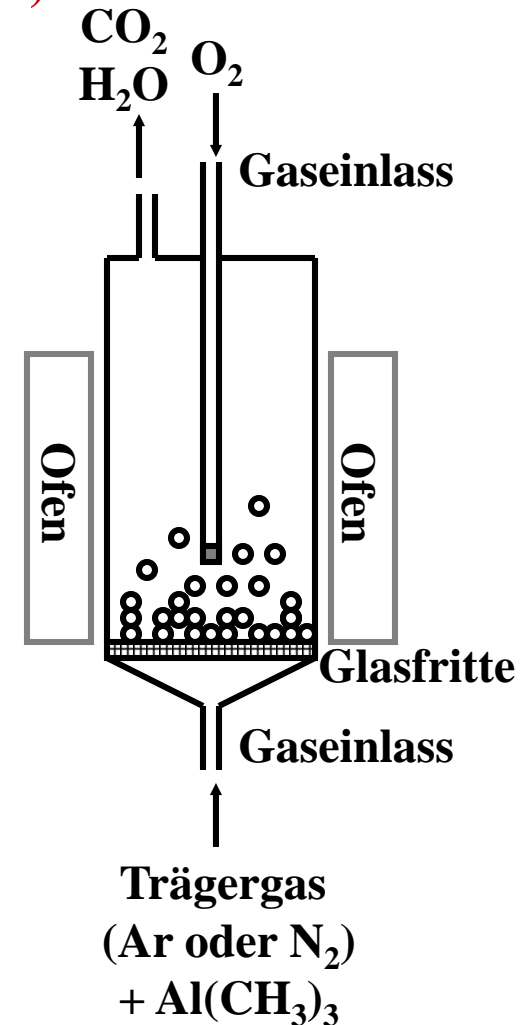
Beispiel:

Abscheidung von Al_2O_3 auf Leuchtstoffpulvern
als Schutzcoating



Homogene Beschichtung von Mikropartikeln zur
Erhöhung der mechanischen und chemischen Stabilität:

- QDots $\text{Cd}(\text{S,Se}), \text{Ga}(\text{P,As})$
- Oxide $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}, \text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$
- Nitride $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}, \text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Exkurs: Fluidised bed chemical vapour deposition (FB-CVD)

Beschichtung mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ bzw. AlR_3

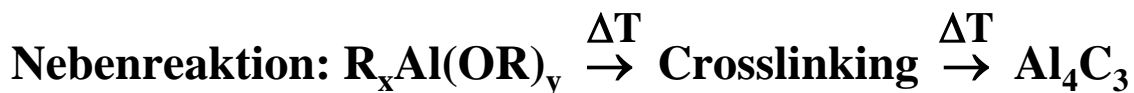
→ Oxidation

→ Pyrolyse

Polymerisation durch Pyrolyse führt zu brauen (polymeren) Nebenprodukten im Prozess

- Verstopfung der Fritte
- Vergrauung des (Leuchtstoff)Pigments

Reaktion	Relative Rate
$2 \text{R}_3\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{R}_2\text{AlOR}$	100
$2 \text{R}_2\text{AlOR} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{RAl}(\text{OR})_2$	25
$2 \text{RAl}(\text{OR})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OR})_3$	1



Heizung



Heizung

2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Varianten der CVD

- a) **Thermische CVD (siehe oben)**
⇒ **Beschichtung von Oberflächen oder Pulverpartikeln**

- b) **Molekularstrahl CVD**
Molecular Beam CVD (MBCVD)

- c) **LASER oder Licht aktivierte CVD**
LASER Assisted CVD (LACVD)

- d) **Plasma aktivierte CVD**
Plasma Assisted CVD (PACVD)
⇒ **Herstellung von Diamantfilmen**
(P. Bachmann, U. Linz, Spektrum der Wissenschaft 9/1992, 30)

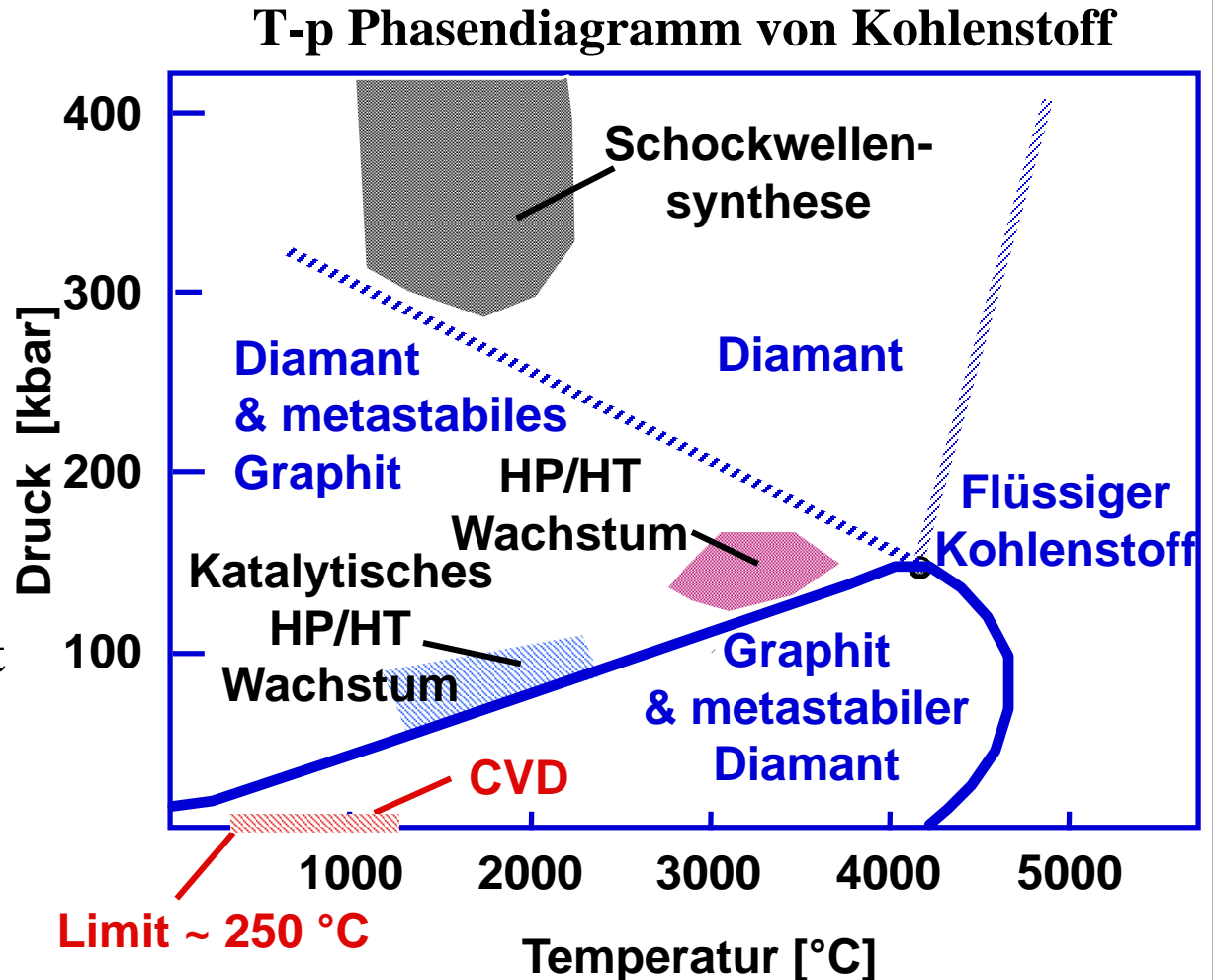
Epitaxie ⇒ **Abscheidung von einkristallinen Filmen**

2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Plasma Assisted CVD für Diamantschichten

Eigenschaften von Diamant

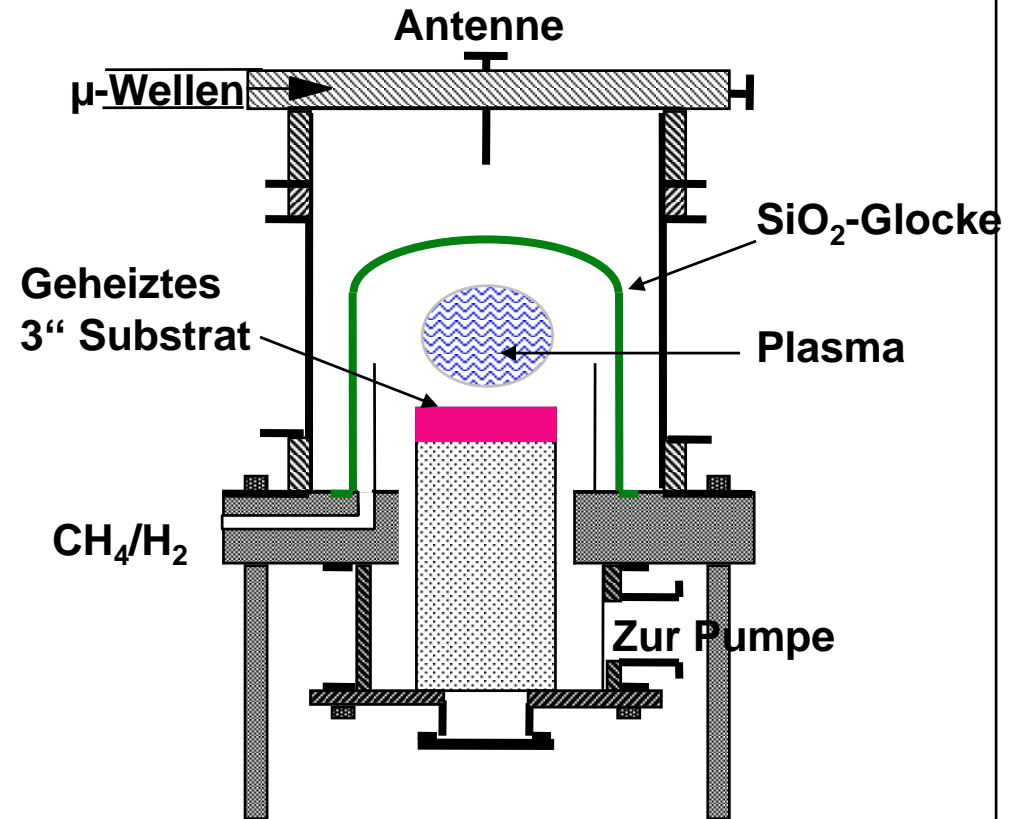
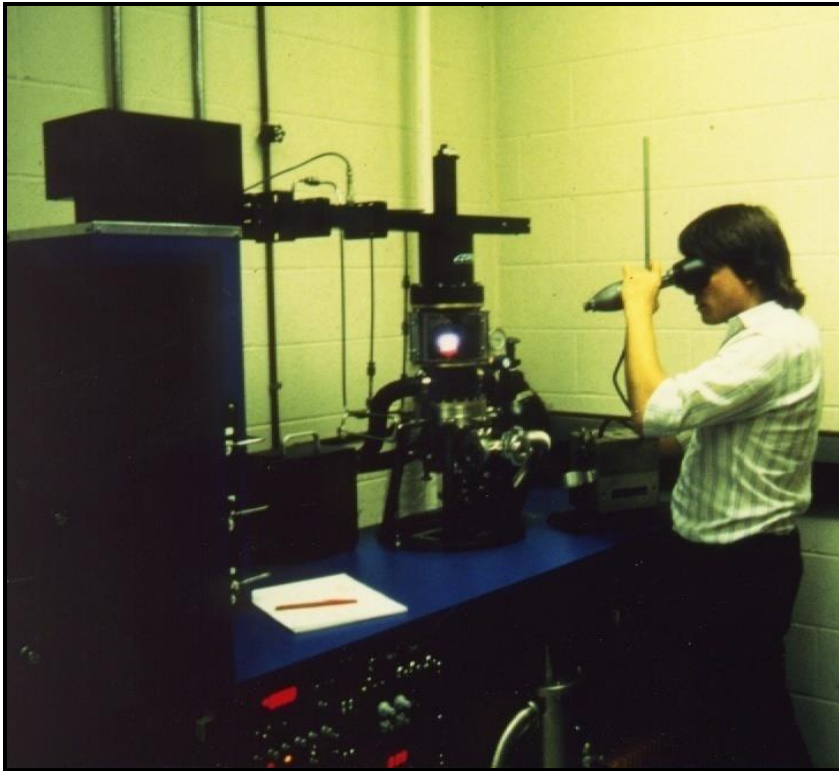
- C-Atome sp^3 -hybridisiert
- C-C Abstand = 155 pm
- $\nu(\text{C-C}) = 1332 \text{ cm}^{-1}$
- Große Bandlücke
- $E_g = 5,4 \text{ eV}$
- Extreme Härte
- Geringe Kompressibilität
- $8,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$
- Hohe Schallgeschwindigkeit
- $18,2 \text{ kms}^{-1}$
- Hohe Wärmeleitfähigkeit
- $2,0 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Plasma Assisted CVD für Diamantschichten

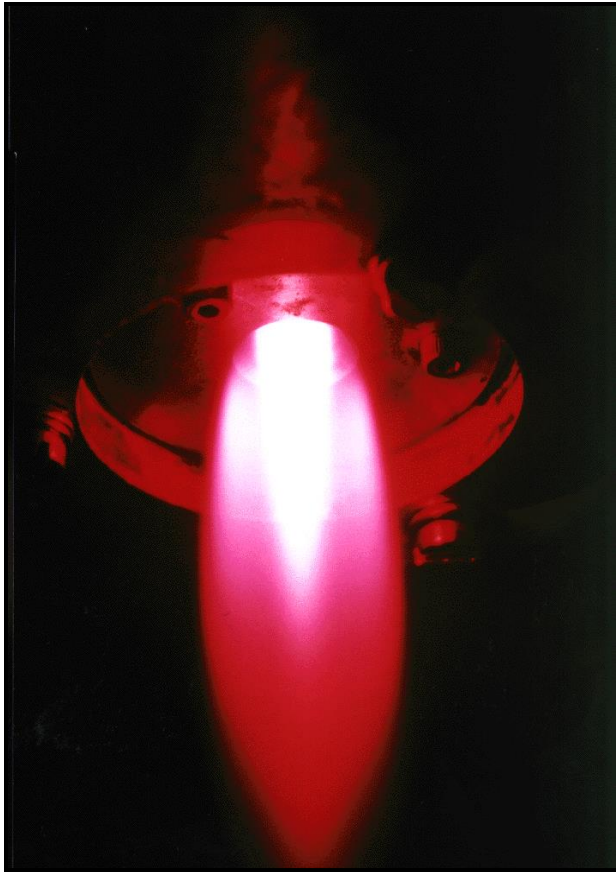
a) Energiequelle: Mikrowellen



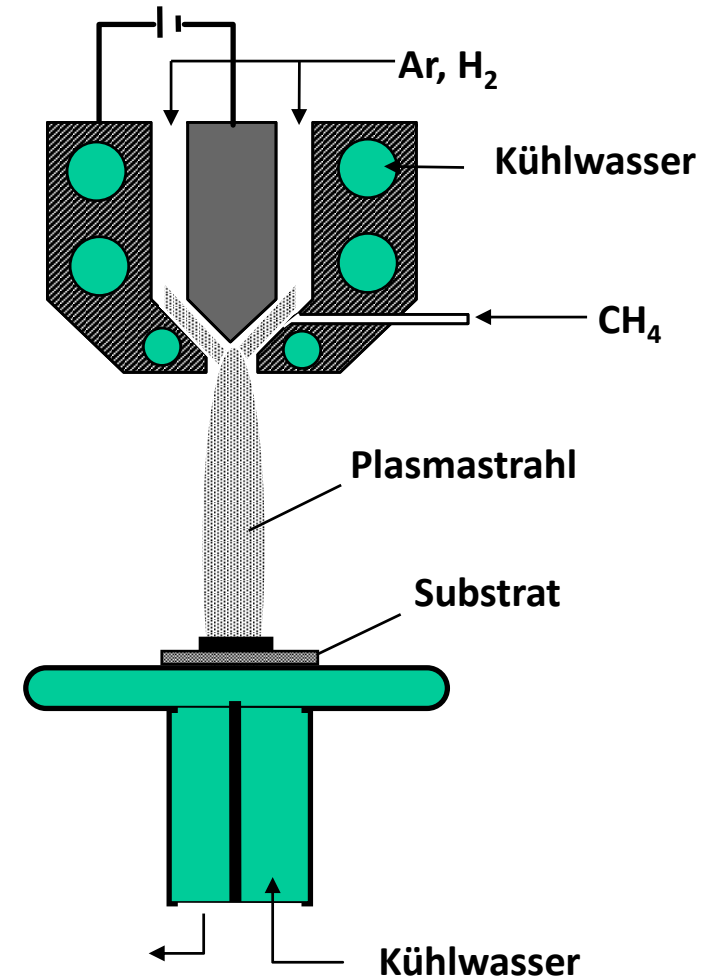
2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Plasma Assisted CVD für Diamantschichten

b) Energiequelle: Gleichstrom-Bogenentladung



Gleichstromversorgung

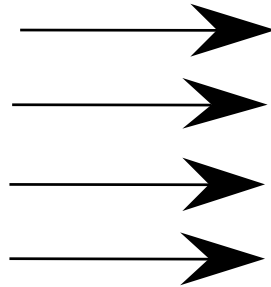


2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Plasma Assisted CVD für Diamantschichten - Grundlegendes Prinzip

Gaszufuhr

Precursor
 $\text{CH}_4, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2$
Trägergase
Ar
Dotiergase
 NH_3, BH_3



Anregungs- bereich

2000 °C

bis

10000 °C

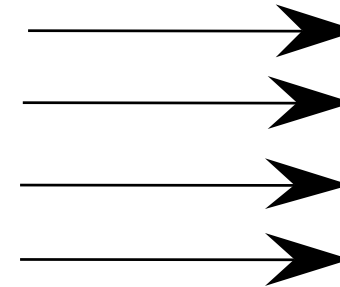


Energiequelle

Mikrowellen
Radiowellen
Bogenentladung
Flammen

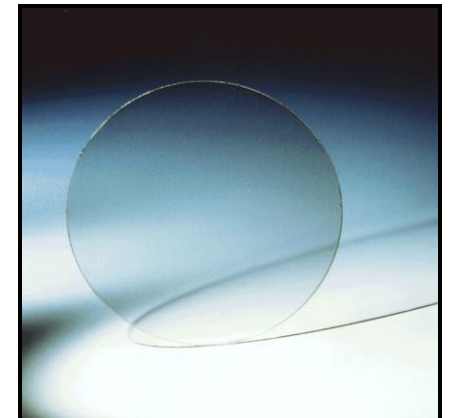
Depositions- bereich

500 °C
bis
1200 °C



Transport
der Wachs-
tumsspezies
($\text{C}\cdot, \text{CH}\cdot, \text{CH}_3\cdot$)

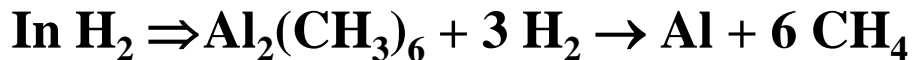
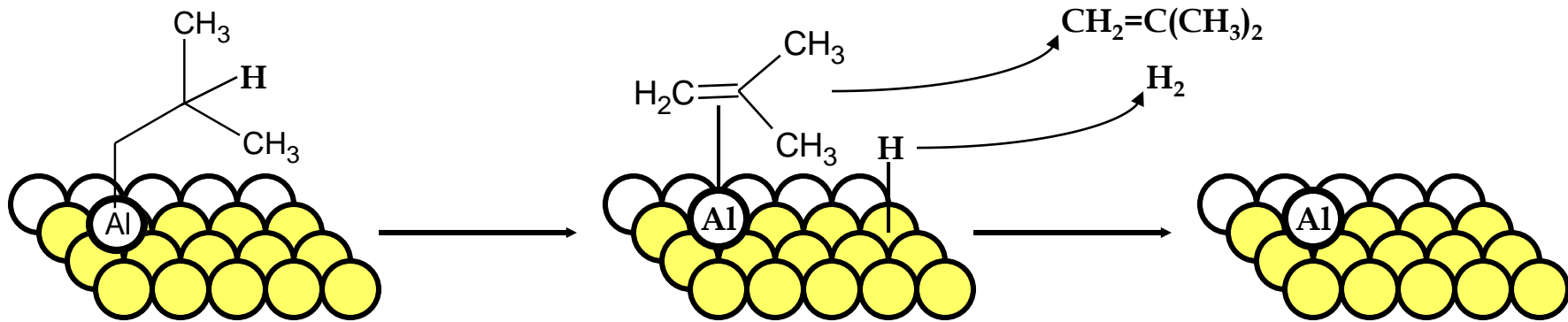
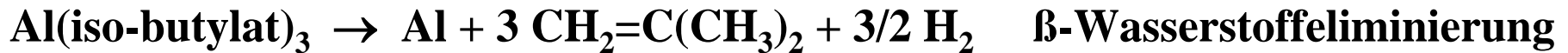
Metalle, Glas,
Halbleiter



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Metallen

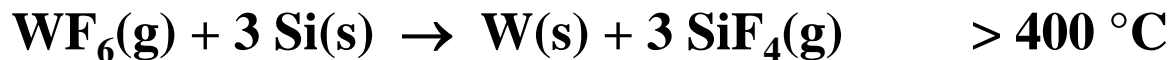
Aluminium: Metallisierung von Polymeren (Verpackungen), Metallkontakte



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

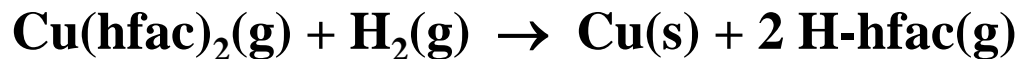
Abscheidung von Metallen

Wolfram: Beschichtung von Schneide- und Mahlwerkzeugen
Metallkontakte auf Silizium (ICs)

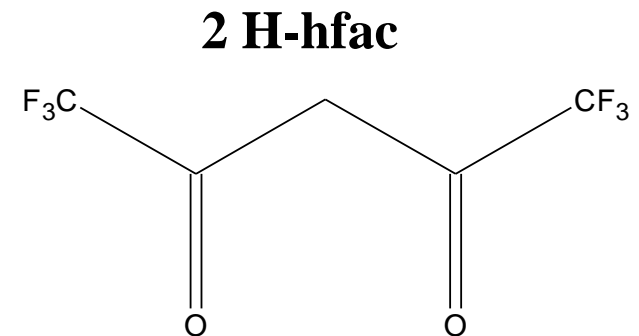
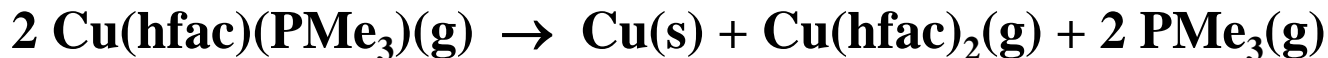


Kupfer: Metallkontakte auf Silizium (ICs)

Cu²⁺ Precursor (β-Diketonatkomplexe)



Cu⁺ Precursor (Komplexe mit β-Diketonat + co-Ligand)

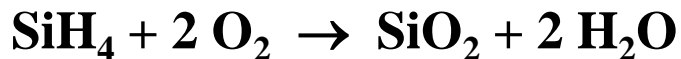
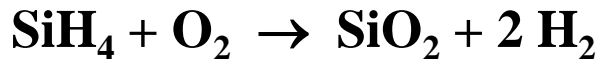


2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Metalloxiden

SiO₂: Elektrische Isolationsschichten, Oberflächenpassivierung

Ausgehend von gasförmigen Silan



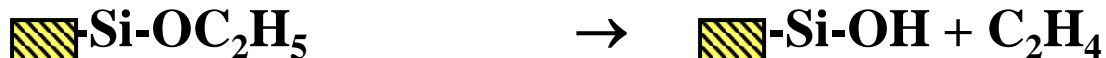
Sauerstoffüberschuss notwendig

Keine Bildung von Wasser

Ausgehend von Tetraalkoxysilanen, z. B. Tetraethoxysilan (TEOS)



Reaktionsmechanismus



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Halbleitermaterialien

Optische Bandlücke von III-V Halbleitern

AlN 6,2 eV (200 nm)

AlP 2,5 eV (500 nm)

AlAs 2,2 eV (570 nm)

GaN 3,5 eV (370 nm)

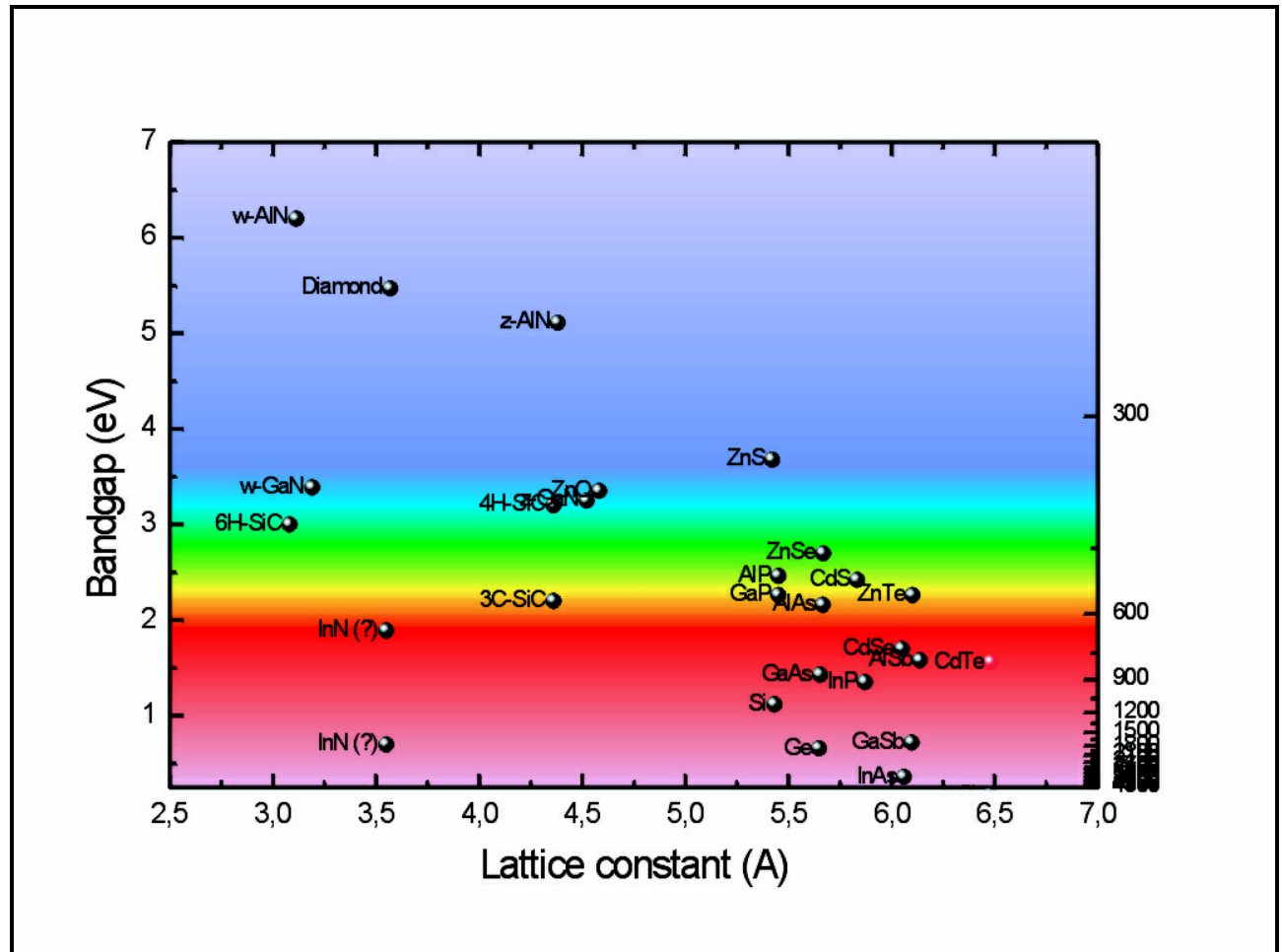
GaP 2,3 eV (520 nm)

GaAs 1,5 eV (830 nm)

InN 0,8 eV (1.55 μm)

InP 1,3 eV (0.96 μm)

InAs 0,35 eV (3.5 μm)

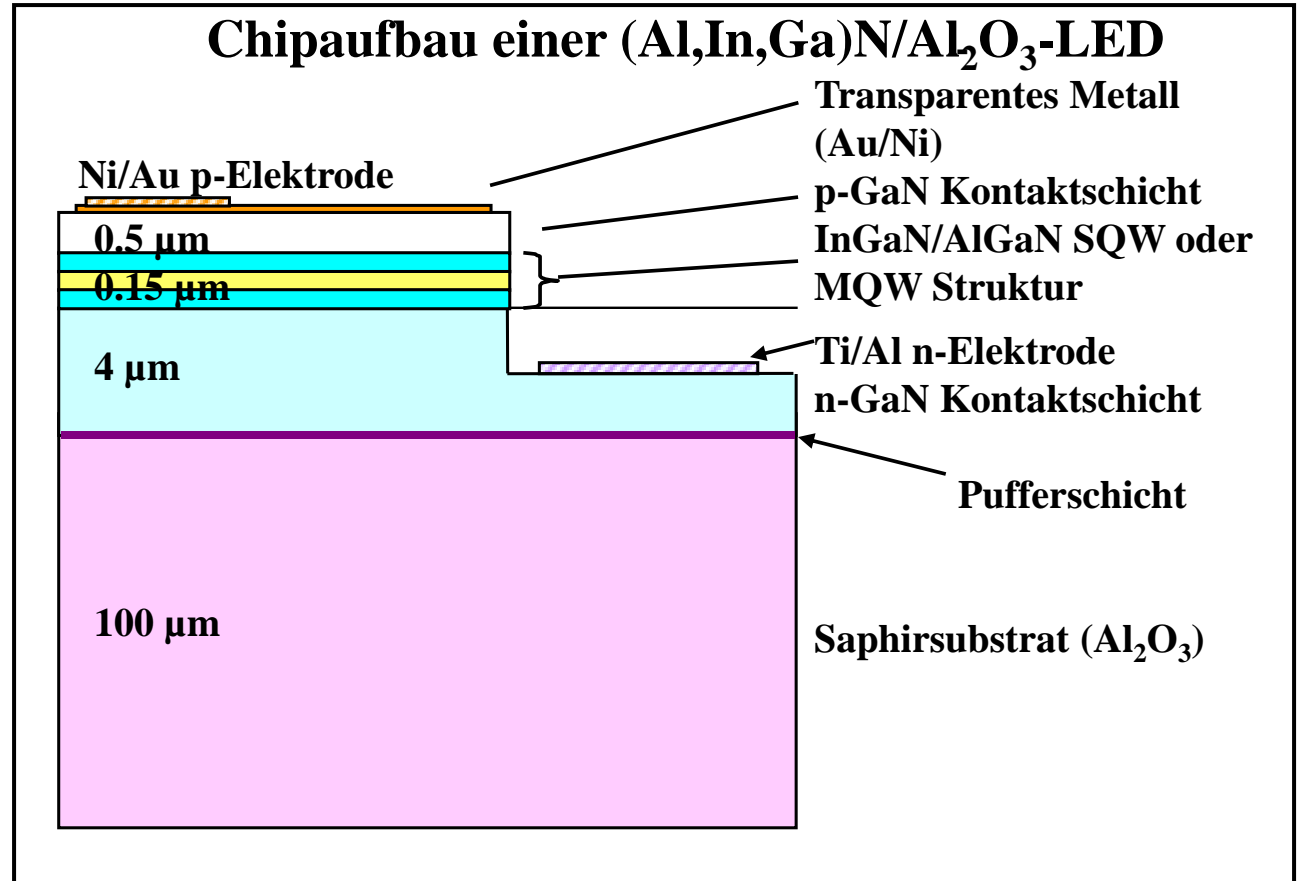


2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Halbleitermaterialien

Herstellung von

- Solarzellen
Si, GaAs
- Leuchtdioden
(Al,Ga,In)As
(Al,Ga,In)P
(Al,Ga,In)N
- Festkörperlaser
(Al,Ga,In)(N,P,As,Sb)
(Laserpointer, Blue-ray,
4K-, DVD-, CD-Player)
- High-speed ICs
GaAs



(S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, Springer, Berlin, 1997)

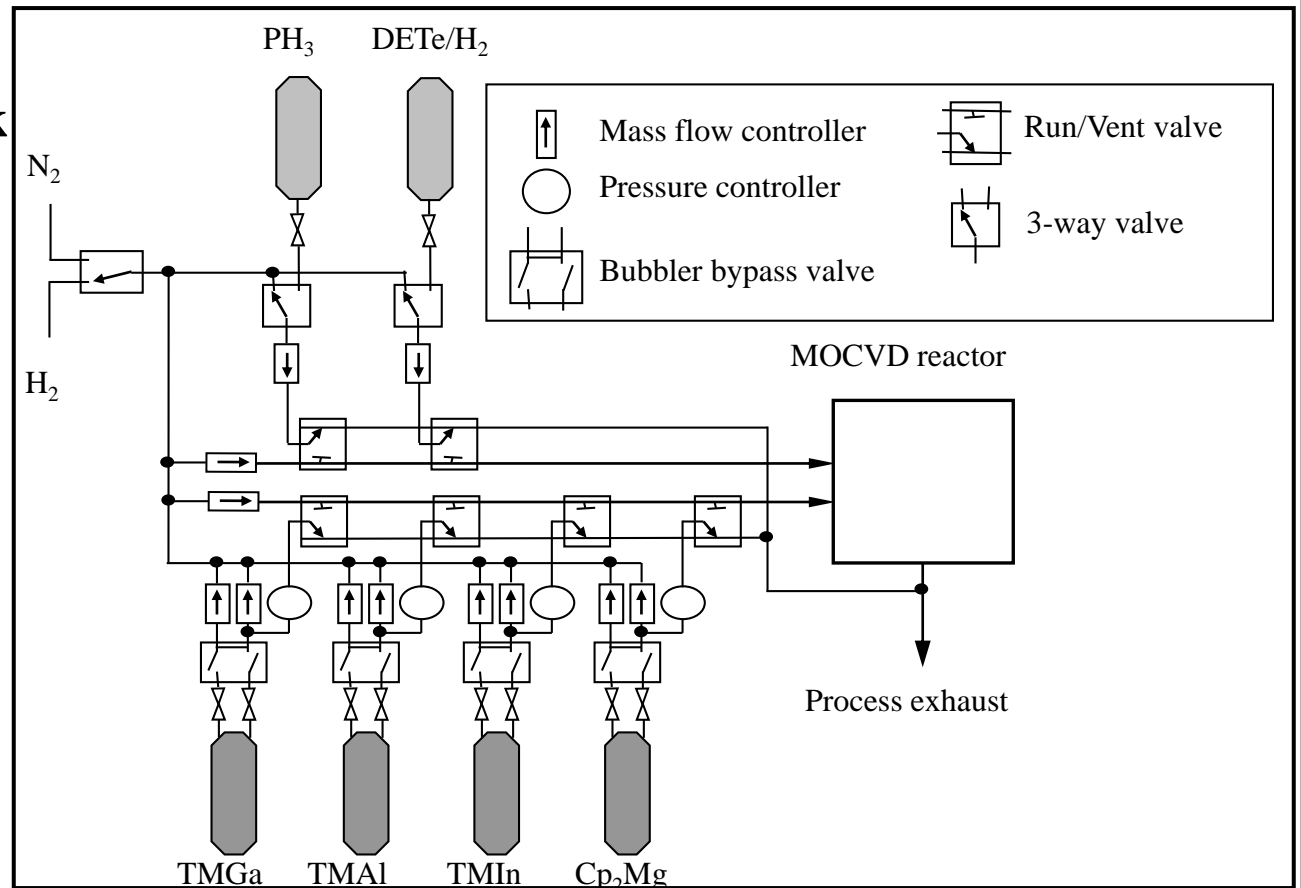
2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Halbleitermaterialien durch Metal Organic CVD (MOCVD)

Herstellung von Halbleitern für LEDs

Precursormaterialien

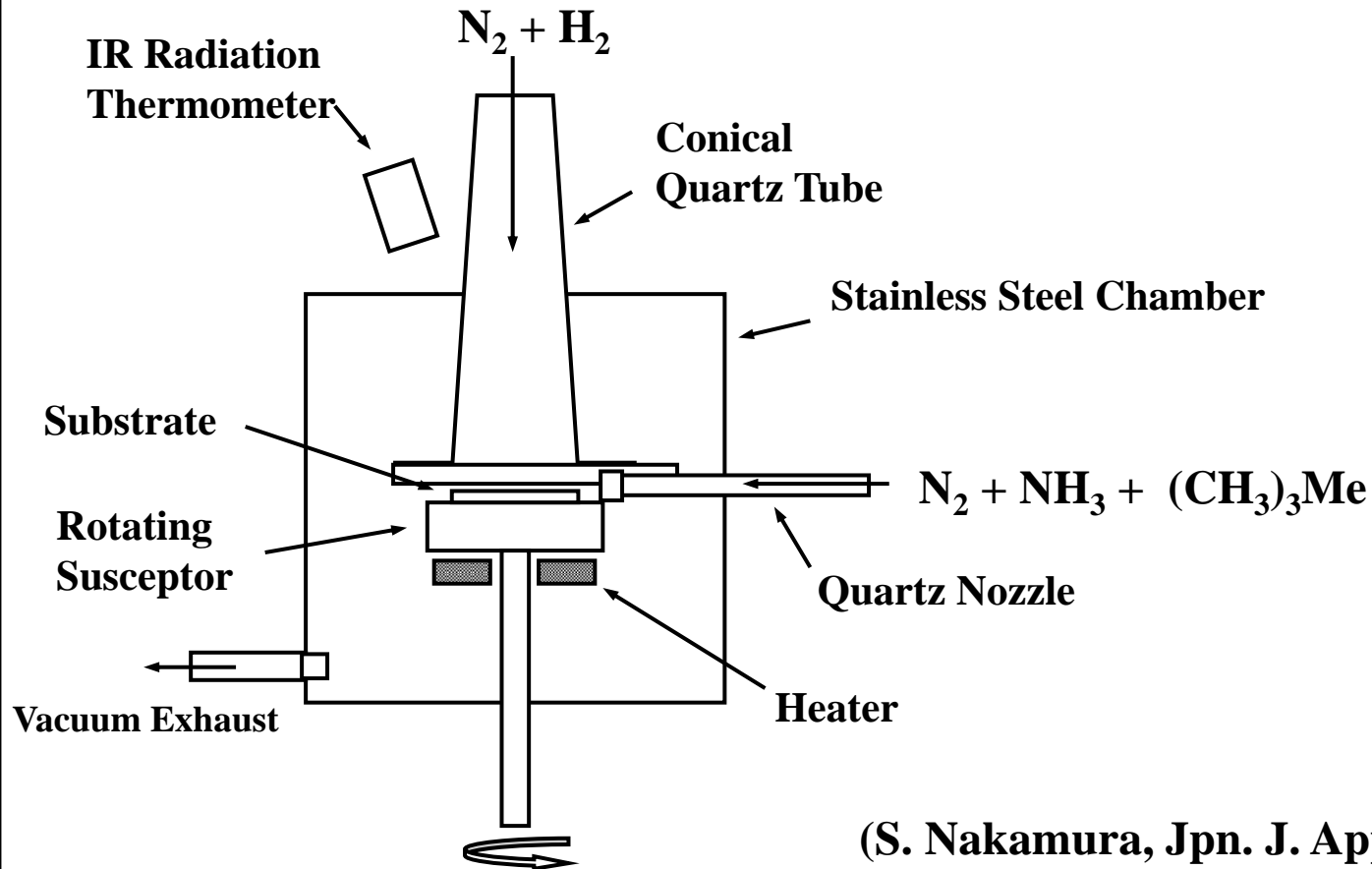
NH_3	Ammoniak
PH_3	Phosphan
AsH_3	Arsan
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	TMAI
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$	TMGa
$(\text{CH}_3)_3\text{In}$	TMIIn
$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$	Cp_2Mg
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$	DETe
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$	DMZn
SiH_4	Silan
Si_2H_6	Disilan



2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Halbleitermaterialien durch MOCVD

Schematischer Aufbau eines MOCVD Reaktors



(S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1705, 1991)

2.2.2 Chemische Gasphasendeposition

Abscheidung von Halbleitermaterialien durch MOCVD



p-dotierte Schichten

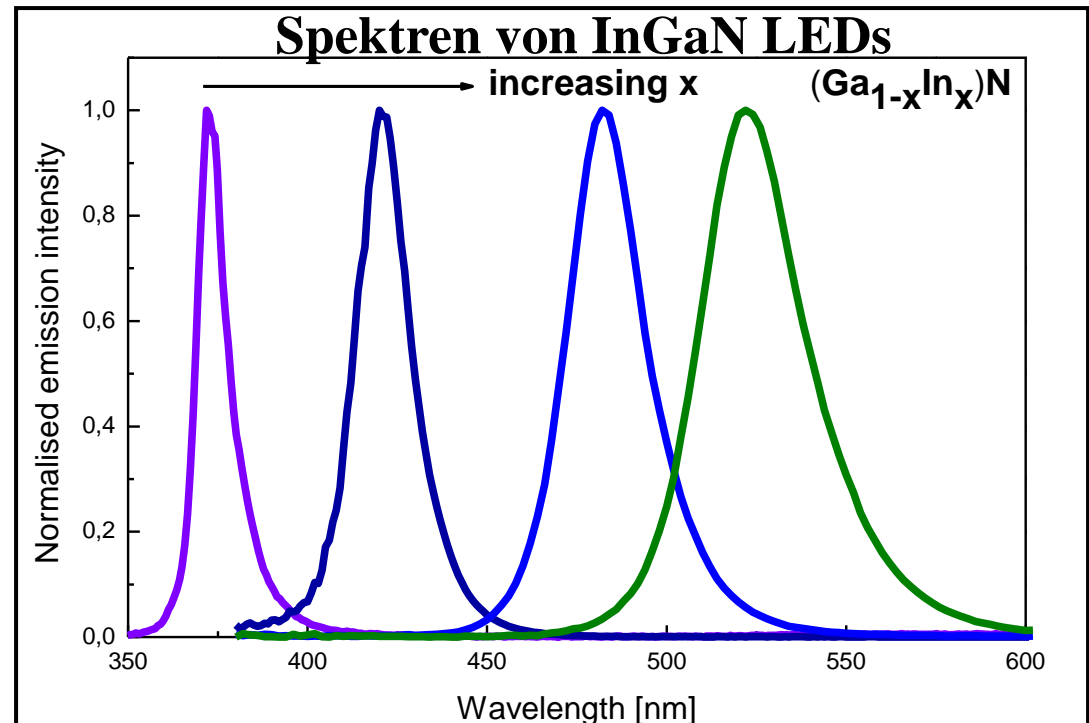
MeN:Mg

MeP:Mg

n-dotierte Schichten

MeN:Si

MeP:Si



2.2.3 Aerosolprozesse

Definitionen und Vorteile

Aerosol

Suspension von Tröpfchen oder Nanopartikeln in einem gasförmigen Medium

Aerosolprozess (Gasphasenpulversynthese)

Syntheseverfahren, bei dem Pulverpartikel durch physikalische oder chemische Prozesse in der Gasphase hergestellt werden

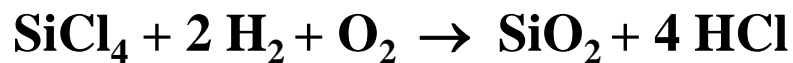
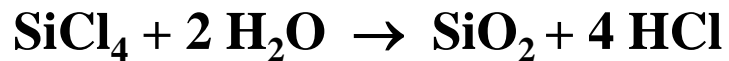
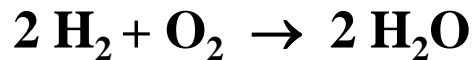
Vorteile (gegenüber Flüssigphasensynthesen)

- **Lösungsmittelfrei**
- **Hoher Reaktionsumsatz möglich**
- **Produkte mit hoher Reinheit möglich**
- **Einfache Synthese von Nanopartikeln**

2.2.3 Aerosolprozesse

Synthese von Aerosil®

Durch einen pyrolytischen Prozess, bei dem nanopartikuläres SiO₂-Pulver entsteht



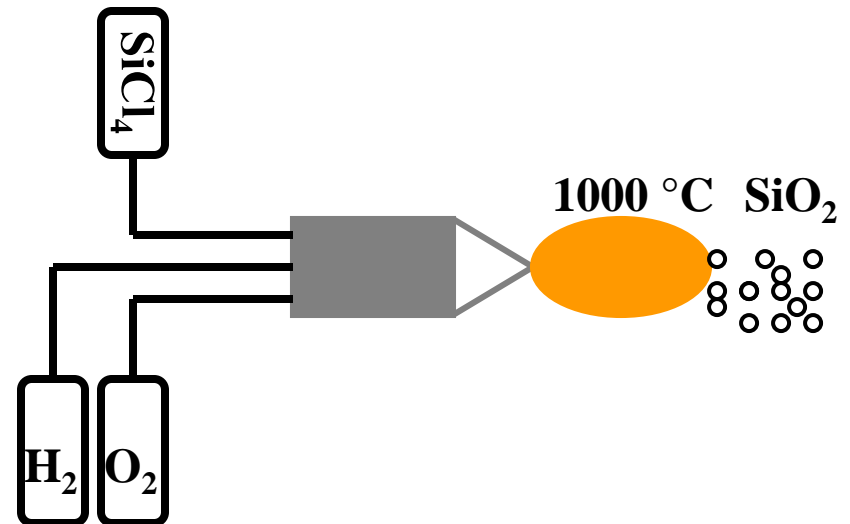
Produkt mit hoher spezifischer Oberfläche

Aerosil® 130 $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$

Aerosil® OX50 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$

Anwendungen: Thermische Isolation

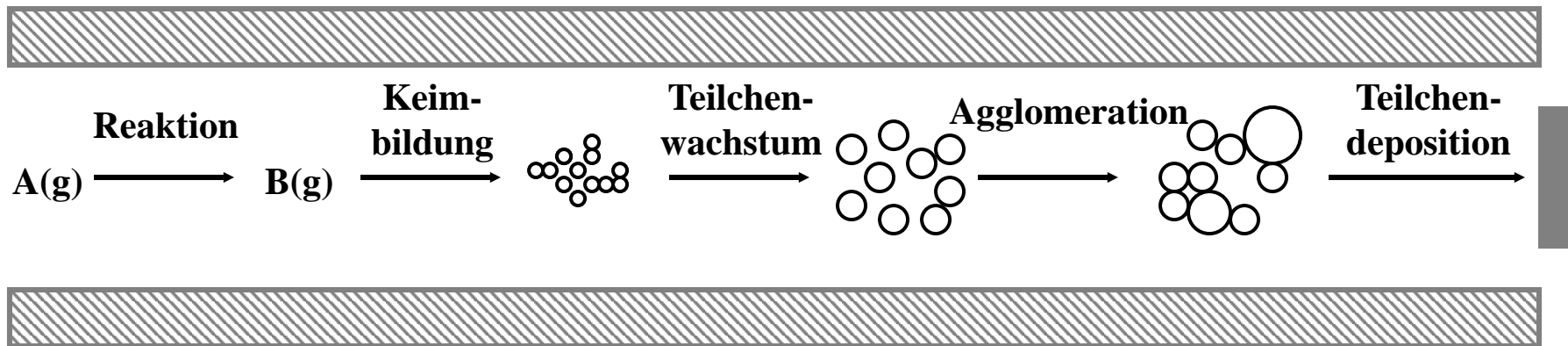
Ausgangsmaterial zur Synthese von Silikaten



2.2.3 Aerosolprozesse

Gas-Partikel-Konversion

Reaktion von gasförmigen Precursoren, wie z.B. SiCl_4 , AlCl_3 oder TiCl_4 , bei hohen Temperaturen

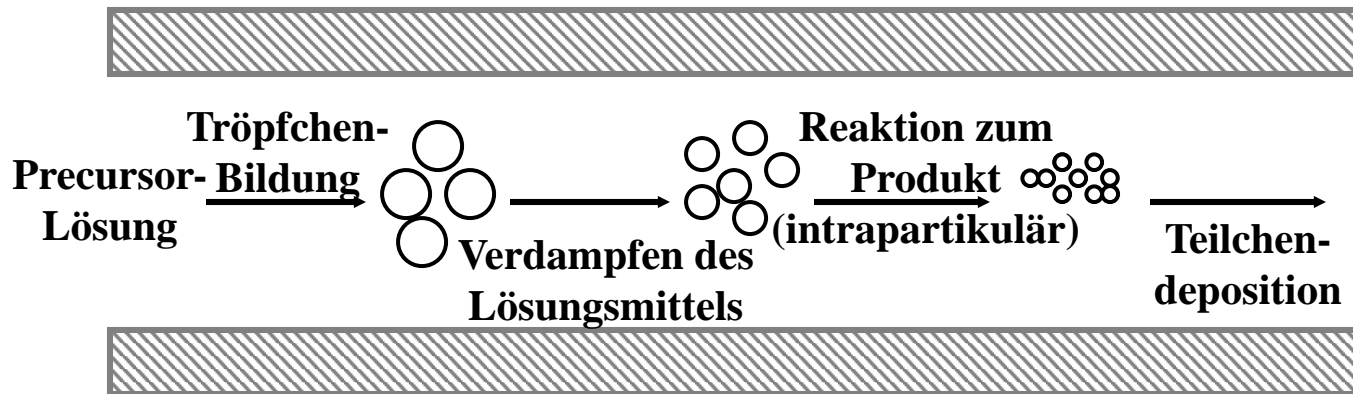


In der Regel ist das Produkt ein dichtes, nicht-poröses und nanopartikuläres Pulver
→ SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2

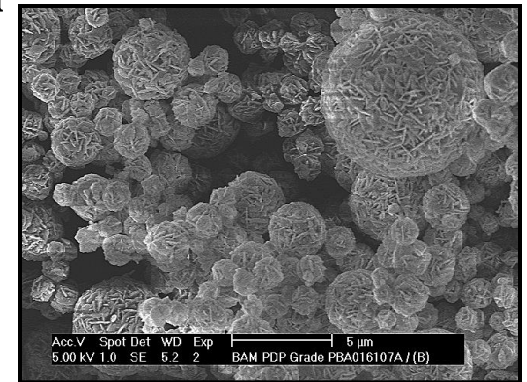
2.2.3 Aerosolprozesse

Sprüh-Pyrolyse

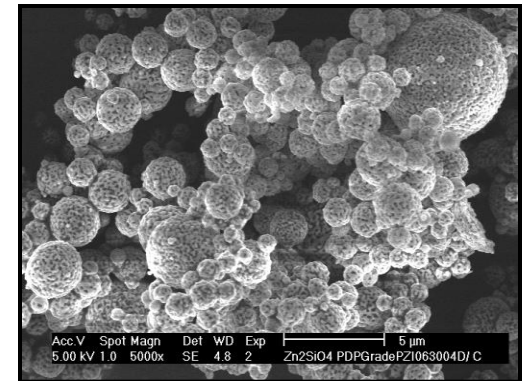
Versprühen einer Precursorlösung im Trägergasstrom, wobei das erhaltene Aerosol durch einen Rohrofen geführt wird



- Die Teilchengröße des erhaltenen Produkts ist proportional zu den Tröpfchengrößen
- Produkt ist häufig porös
- Sphärische Teilchen, die hohl sein können



$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$



$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

2. Synthesetechniken der Materialtechnologie

2.3. Synthesen in Lösungen

2.3.1 Solvothermalsynthesen

Definition und Anwendungen

Allgemeine Aspekte

Hydrothermale Einkristallzucht

Hydrothermale Synthese

Hydrothermales Auslaugen

Nicht wäßrige Lösungsmitteln

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Definition von Solen und Gelen

Der Sol-Gel Prozess

Exkurs: PZC von Oxiden

Physik der Sole

PZT Keramik

Sol-Gel Chemie von Silikaten

Sol-Gel Chemie von Metalloxiden

2.3.1 Solvothermalsynthesen

Definition und Anwendungen

Definition:

Allgemein wird mit Solvothermalsynthese eine Präparationstechnik bezeichnet, die zu einer Kristallisation der Produkte aus hochoverhitzten Lösungen führt (solvothermale Lösung = Temp. $> T_b$ (Lösungsmittel) und Druck > 1 bar)

Wichtigste Lösungsmittel:

H_2O (hydrothermal)

NH_3 (ammonothermal)

Anwendung hydrothermalen Verfahren:

- Kristallisation (geologische Prozesse) \rightarrow Edelsteine
- Synthese von Oxiden \rightarrow Zeolithe
- Auslaugen von Erzen \rightarrow Bauxit

Natürliche Quarzkristalle



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Allgemeine Aspekte

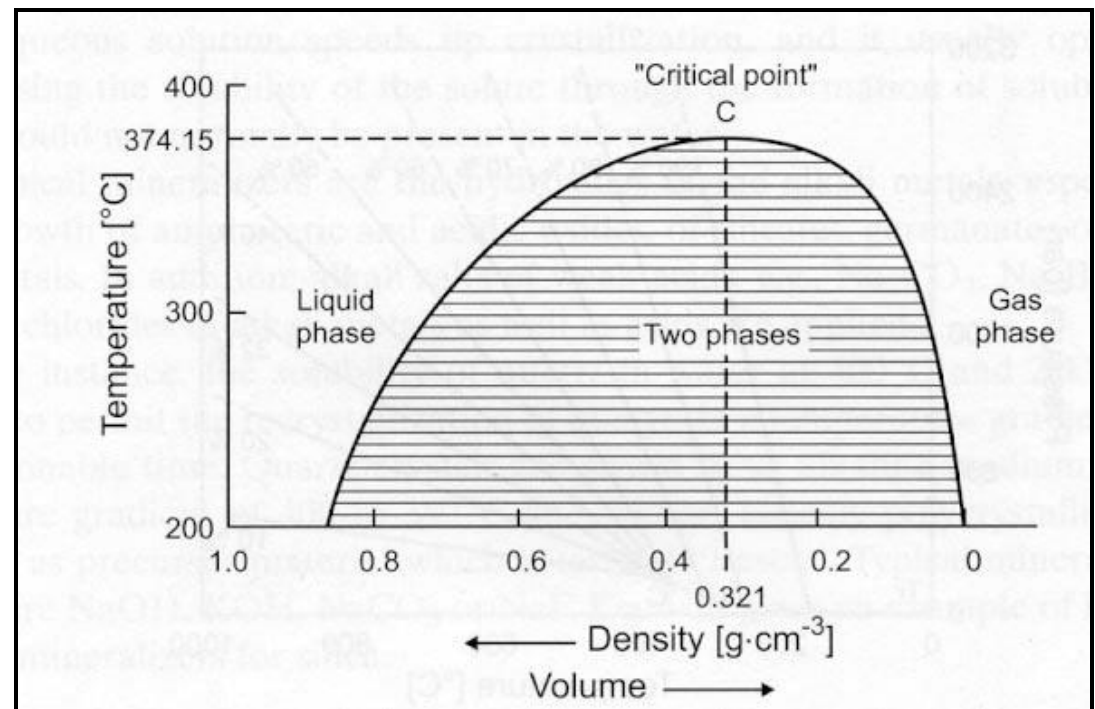
Vorteile solvothormaler Prozesse:

- Erhöhung der Löslichkeit der Edukte
- Erhöhung des Ionenproduktes des Solvens
- Herabsetzung der Viskosität des Lösungsmittels

Durchführung:

- In geschlossenem Quarz oder Teflongefäß, das in einem Druckbehältern (Stahlautoklav) positioniert wird
- Füllgrad des Lösungsmittels ca. 10 – 60%
- Reaktionsdauer: Einige Tage

Temperatur-Dichte-Diagramm von Wasser



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Allgemeine Aspekte

Der erreichte Druck in dem Druckgefäß hängt vom Füllgrad und von der Temperatur des Reaktionsgefäßes ab, wobei das Lösungsmittel oberhalb der kritischen Temperatur in den superkritischen Zustand übergeht.

Beispiel

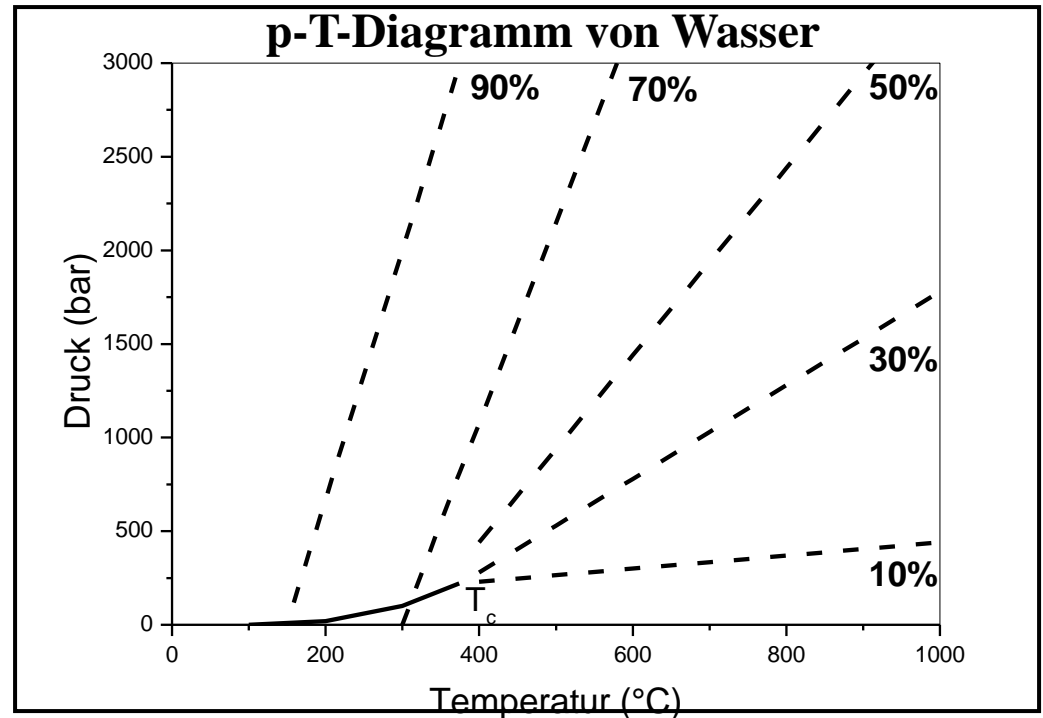
Lösungsmittel: H_2O

$T_c = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}$

Füllgrad = 30%

Temperatur = $600 \text{ }^\circ\text{C}$

\Rightarrow Druck = 800 bar



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Hydrothermale Einkristallzucht

Beispiel: Wachstum von Quarz-Einkristallen

Heiße Zone (T_2)

$\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{aq})$ Löslichkeit bei $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 0,1\text{ wt-}\%$

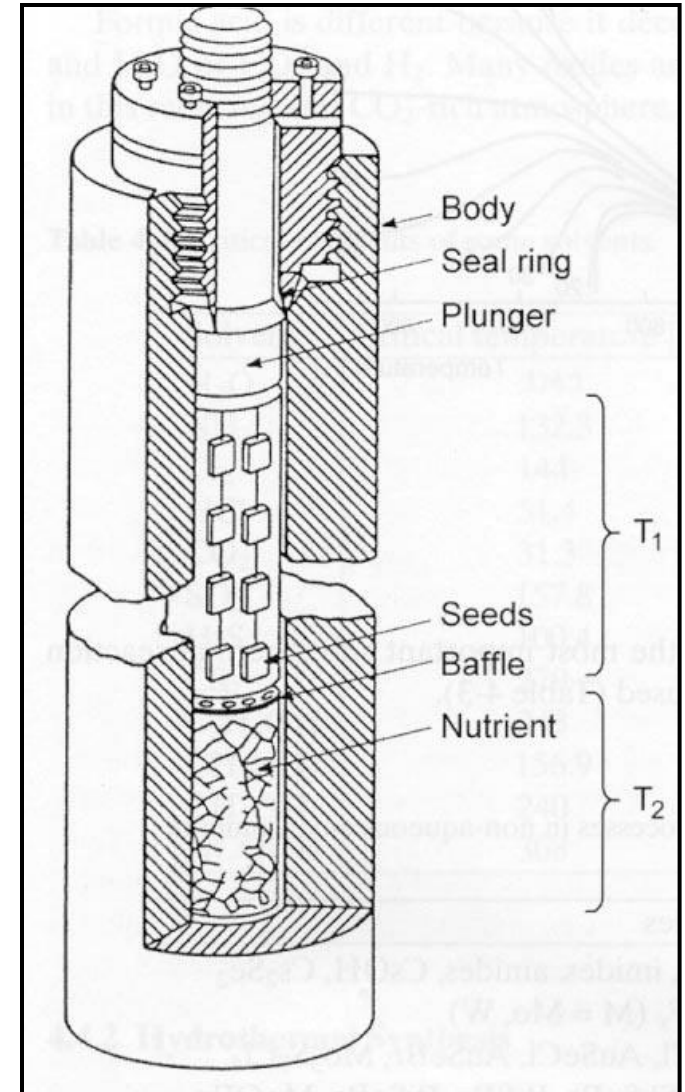
Kalte Zone (T_1)

$\text{SiO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$

Weltjahresproduktion 1985: 1500 t

Anwendung von Quarz-Einkristallen:

- Piezokristalle (Quarzuhren)
 - Optische Kristalle (Prismen, Fenstermaterialien)
- $\Rightarrow E_g = 8,4\text{ eV (148 nm)}$



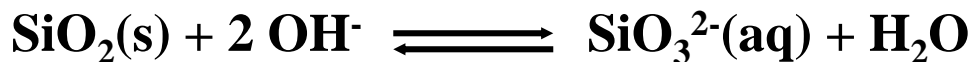
2.3.1 Solvothermalsynthesen

Hydrothermale Einkristallzucht

In vielen Fällen reicht das Lösungsvermögen selbst im superkritischen Zustand nicht aus, um eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen

- ⇒ Addition eines **Mineralisators**
- Hydroxide der Alkalimetalle
- Alkalisalze schwacher Säuren, wie Na_2CO_3

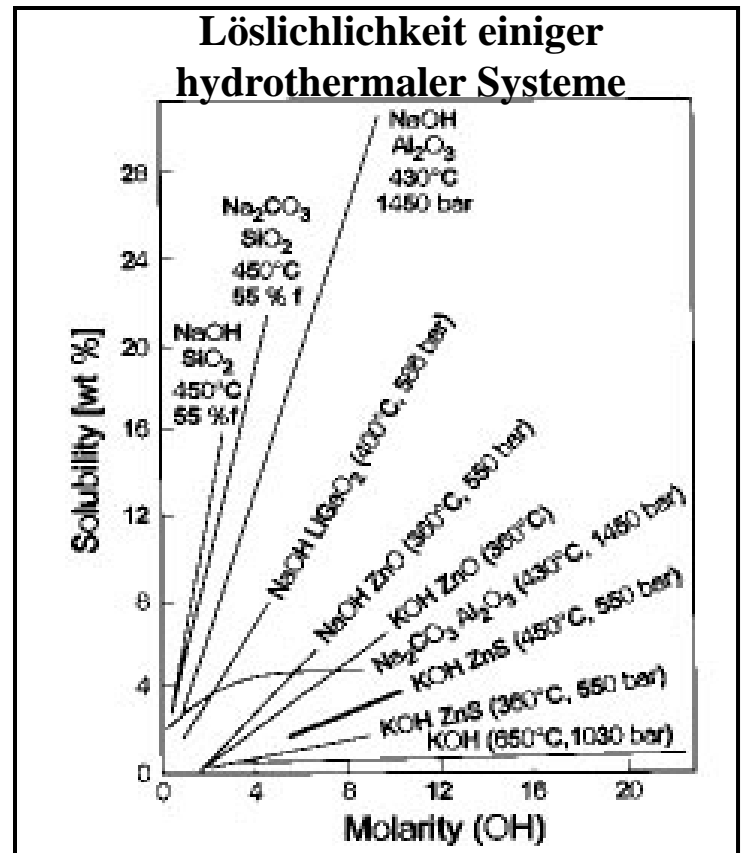
Für SiO_2 : NaOH , KOH , NaF



Für Al_2O_3 : NaOH , KOH



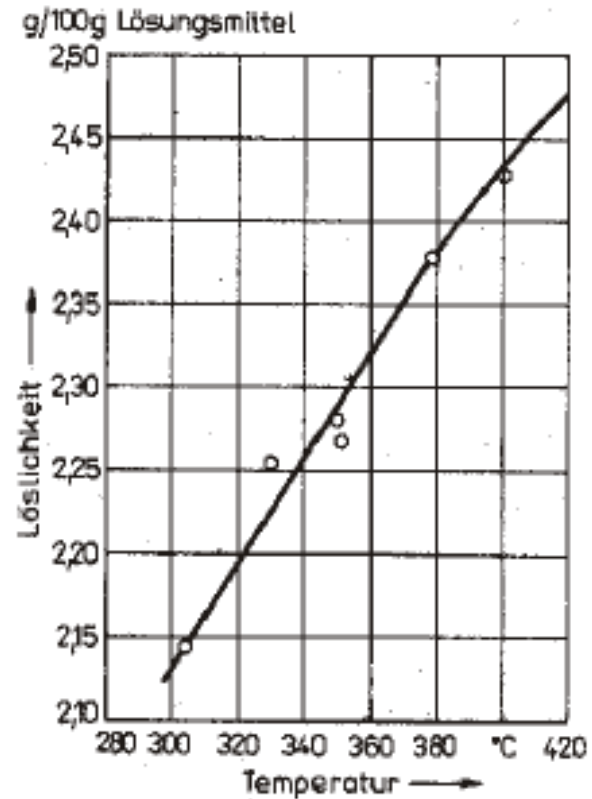
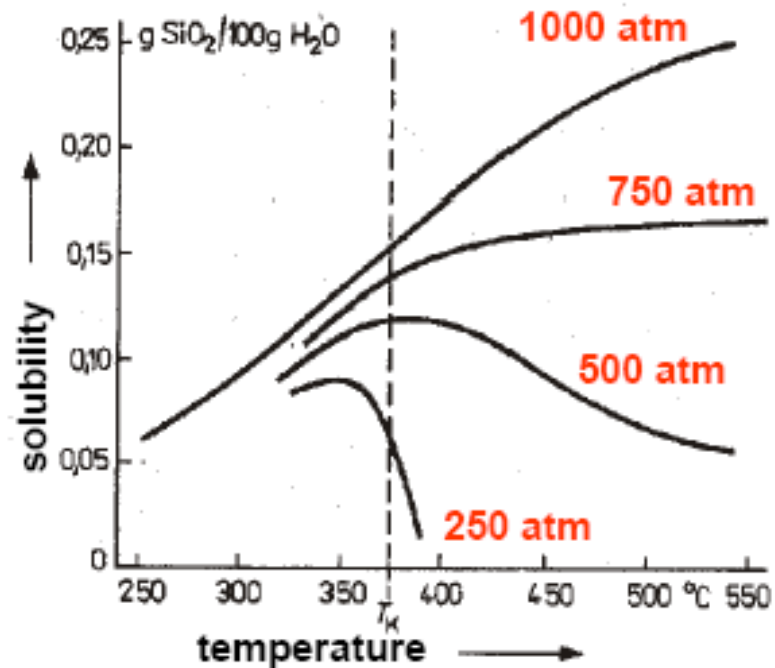
(Dotierung mit Cr^{3+} ergibt Rubin-
Kristalle $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}(0,2-0,3\%)$)



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Hydrothermale Einkristallzucht

Löslichkeit von SiO_2 in H_2O (links) und in 0,5 M NaOH-Lösung (rechts)



**0,5 M NaOH
(80% Füllung)**

A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, Wiley & Sons, 1984

Exkurs: Rubin-LASER

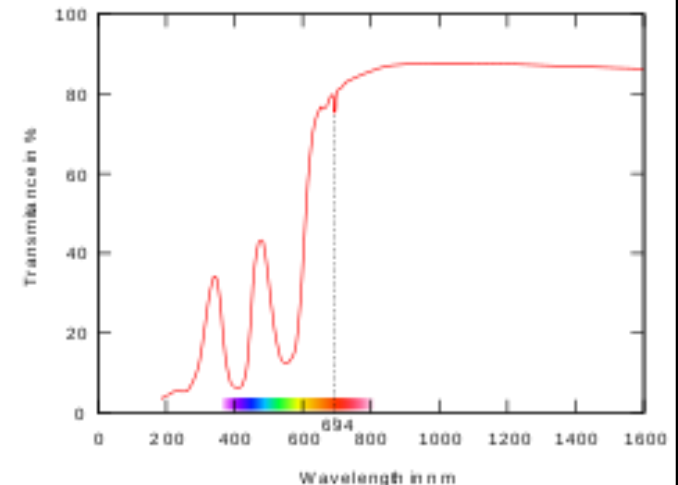
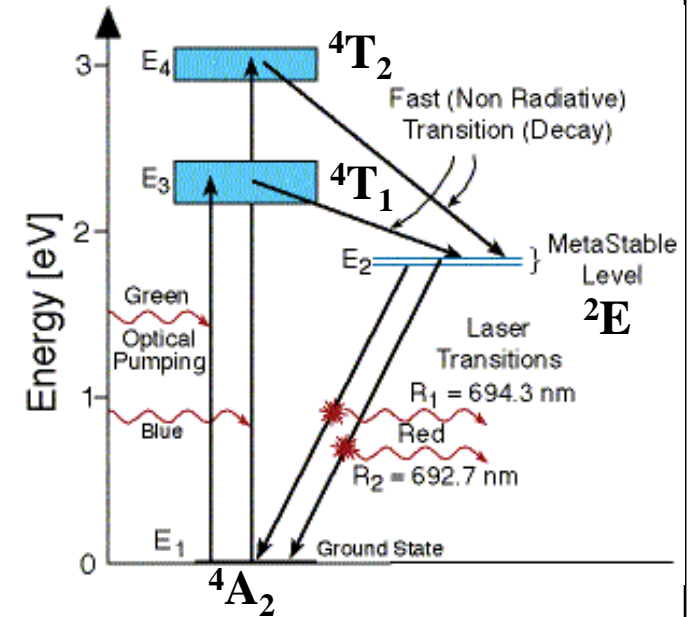
Rubin $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$

Pumpen durch Blitzlichtanregung im blauen und grünen Spektralbereich ergibt die Anregung des Cr^{3+} [Ar]3d³ (RS Grundterm: $^4\text{F}_J \rightarrow$ Spalterme: ^2E , $^4\text{T}_1$, $^4\text{T}_2$)

Die Lebensdauer der $^4\text{F}_J$ Zustände ist sehr kurz, wobei Relaxation in das metastabile E-Niveau stattfindet

Auf dem E-Niveau reichern sich die Elektronen an, wodurch eine Besetzungsinversion entsteht

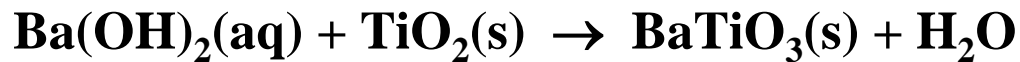
Weitere Einstrahlung eines Photons führt zur stimulierten Emission und zur vollständigen Entleerung des E-Zustandes



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Hydrothermale Synthese

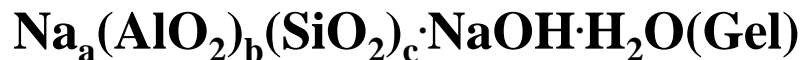
1. Synthese von BaTiO_3 (hohe Dielektrizitätskonstante: Kondensatoren, Piezokrist.)



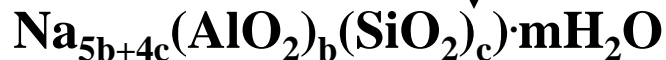
2. Synthese von Zeolithen (hohe spez. Oberfläche: Ionenaustauscher, Katalysatoren)



↓ 25 °C



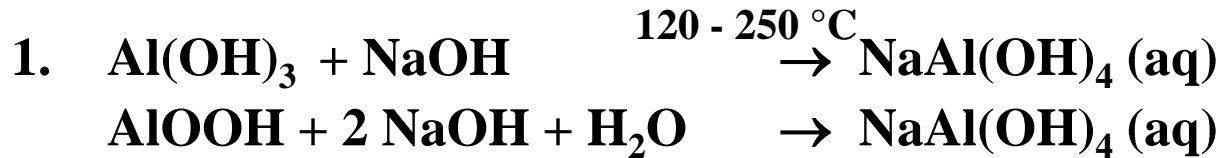
↓ 125 – 200 °C, 1 – 100 bar



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Hydrothermales Auslaugen

Gewinnung von Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxid aus Bauxit ($\text{AlOOH} + \text{Al}(\text{OH})_3$) durch den Bayer Prozess

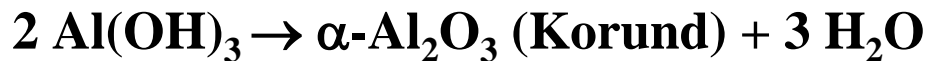


2. Filtration zur Abtrennung von SiO_2 und Fe_2O_3

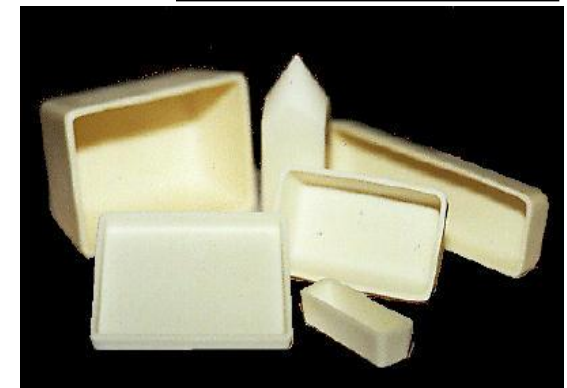
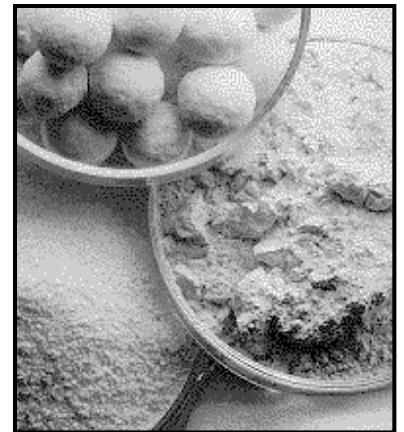
3. Abkühlen und Zugabe von $\text{Al}(\text{OH})_3$ Keimen



4. Sintern



\Rightarrow Al-Herstellung, Gläser, Keramiken, Fasern.....



2.3.1 Solvothermalsynthesen

Nicht-wässrige Lösungsmitteln

Lösungsmittel	krit. Temp. [°C]	krit. Druck [bar]	Einige Beispiele
H₂O	374	221	SiO₂, Al₂O₃, Fluoride
NH₃	132	111	Nitride, Amide, Imide
Cl₂	144	77	
HCl	51	83	AuTe₂Cl, Mo₃S₇Cl₄
CO₂	31	73	
SO₂	158	79	
H₂S	100	90	β-Ag₂S
CS₂	279	79	monoklines Se
C₂H₅OH	243	64	SbI₃, BiI₃
CH₃NH₂	157	41	CH₃NHLi
CH₃OH	240	81	

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Definition von Solen und Gelen

Sol

Ein Sol ist eine stabile Suspension von festen kolloidalen Partikeln in einem

Dispersionsmittel:

Gläser, Polymere

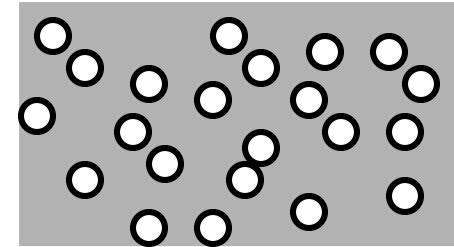
Wasser

Luft

Vitreosol (Goldrubinglas)

Lyosol (kolloidale Au-Lösung)

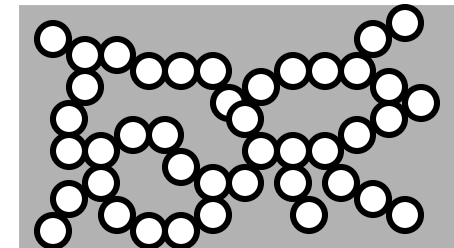
Aerosol (Nebel)



Gel

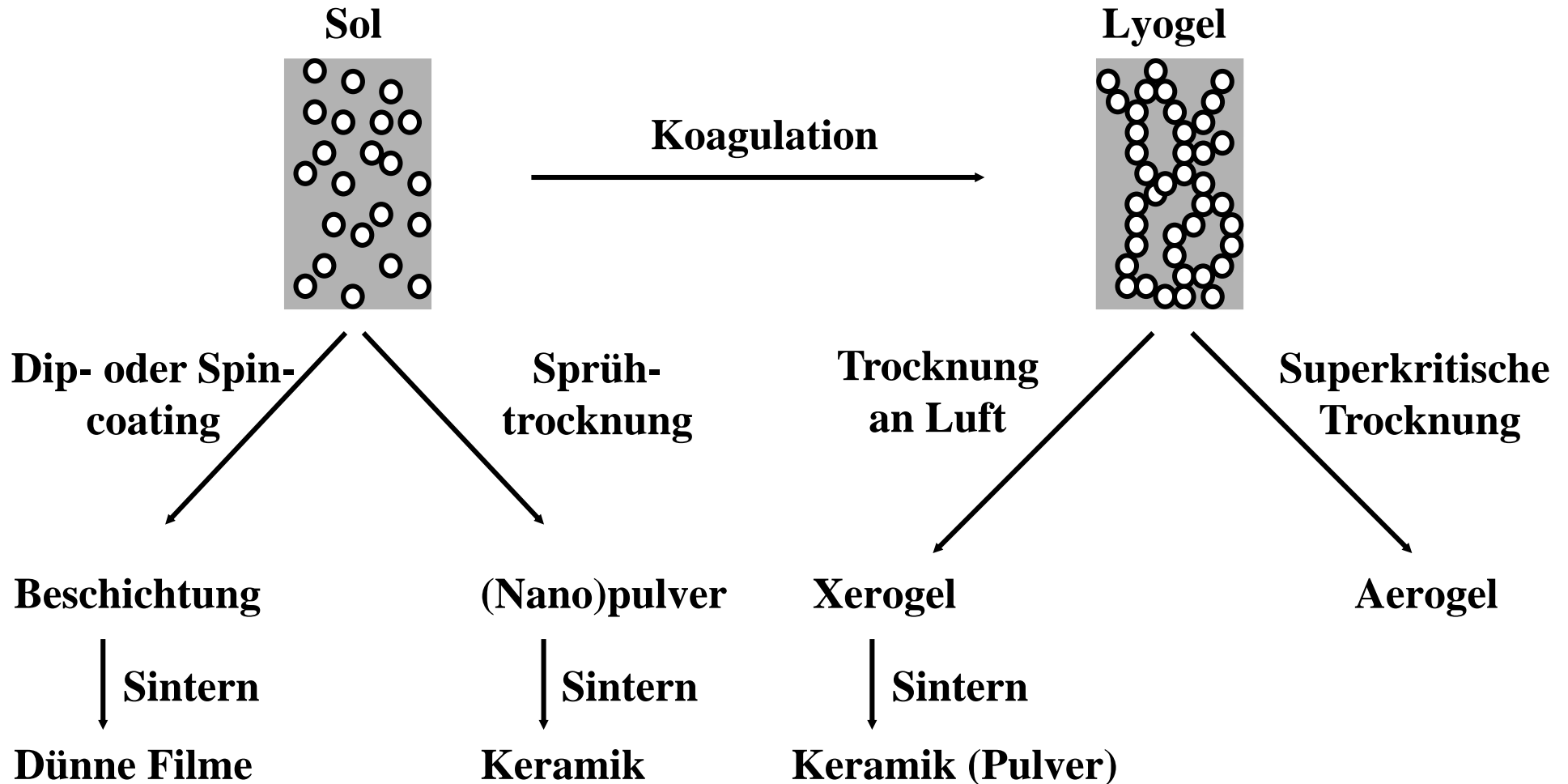
Eine Gel besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk von festen kolloidalen Partikeln, welches durch Koagulation eines kolloidalen Systems entsteht

Kolloidales System $\xrightleftharpoons[\text{Peptisation}]{\text{Koagulation}}$ Gel



2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Der Sol-Gel Process



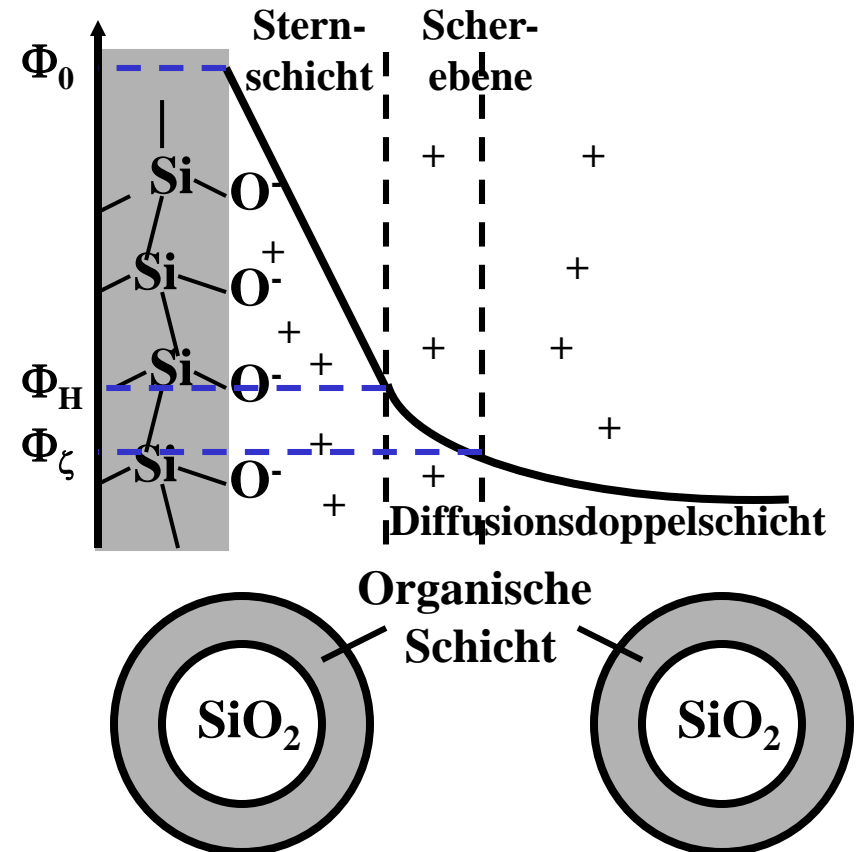
2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Physik der Sole

Die Koagulation der Kolloide wird durch Van der Waals Kräfte ausgelöst (Dipol-Dipol-WW). Diese sind schwach und haben nur eine geringe Reichweite (einige nm)

Stabilisierung von kolloidalen Suspensionen

1. **Elektrostatische Abstoßung:**
Stabilität ist proportional zur Größe des ζ -Potentials
2. **Sterische Hinderung:**
Adsorption einer organischen Schicht
Tenside: Na-Stearat, Na-Dodecylsulfat
Polymere: Gelatine, Polyvinylalkohol



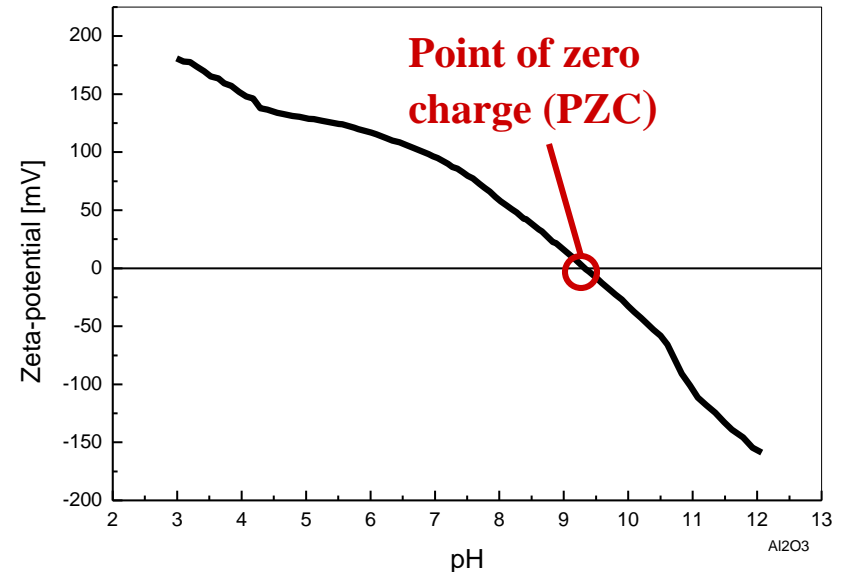
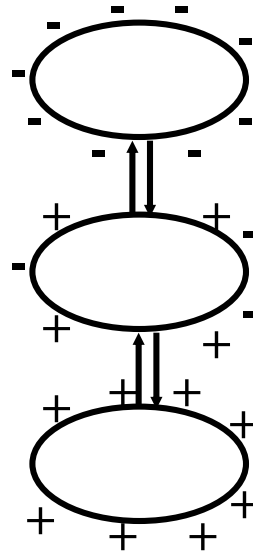
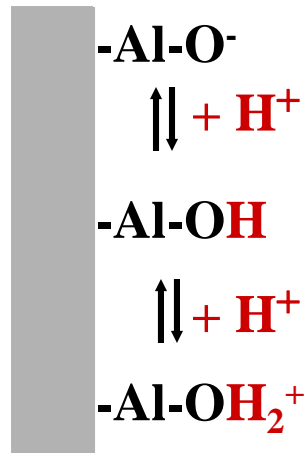
2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Physik der Sole

Koagulation findet statt, wenn die zwischen den Teilchen wirkende elektrostatische Abstoßung kleiner als die Van der Waals Wechselwirkung wird, d.h. das ζ -Potential gegen null geht also am **point of zero charge (PZC)**.

Möglichkeiten zur Reduktion des ζ -Potentials:

1. pH-Wert Einstellung



2. Erhöhung der Ionenstärke \Rightarrow Reduktion der Dicke der Diffusionsdoppelschicht

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Exkurs: PZC von Oxiden

Die elektrische Aufladung einer Festkörperoberfläche in Suspension hängt vom pH-Wert und von der Natur der chemischen Verbindungen ab.

Material	PZC [pH]
SiO ₂	2,5
SnO ₂	4,5
TiO ₂	6,0
Al ₂ O ₃	9,0
Y ₂ O ₃	9,0
La ₂ O ₃	10,5
MgO	12,0

Elektronendichte auf
den (O²⁻)-Anionen
~ Basizität des Oxids

Der PZC bestimmt somit das Agglomerationsverhalten und die Haftung auf Oberflächen bzw. die Adsorption von geladenen Spezies

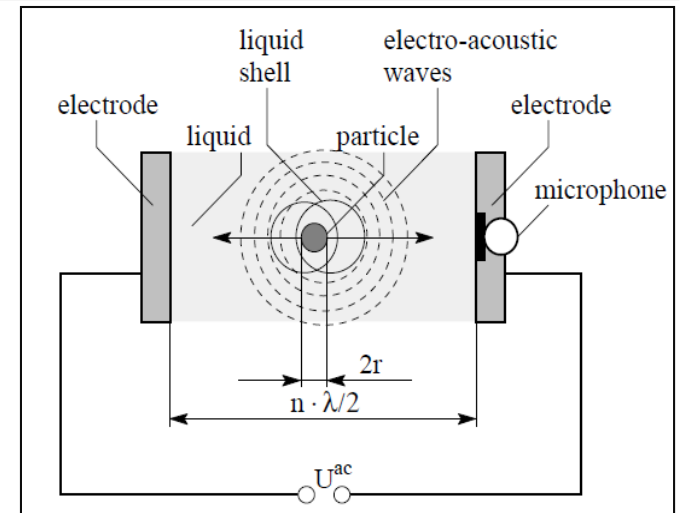
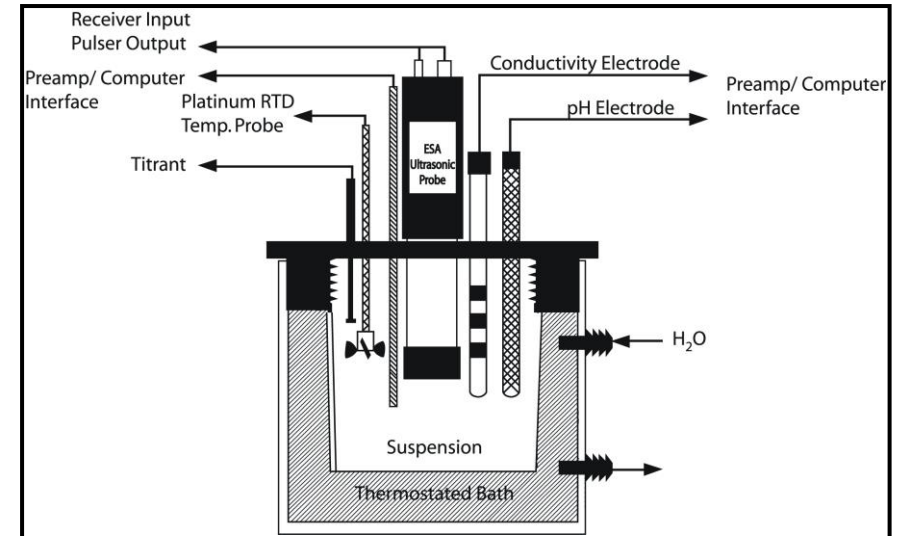
Beispiel: Adsorption (Verbrauch) von Hg⁺ in Hg-Niederdruckentladungslampen

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Exkurs: Bestimmung des IEPs mittels Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) Mess.

Vorgehen

1. Suspension der Probe in einer leitfähigen Lösung, z.B. in $\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3$
2. Anwendung von Hochspannungs AC-Pulsen
3. Oszillation der geladenen Partikel der Probe
4. Registrierung der ausgesendeten elektro-akustischen Wellenamplitude
⇒ ESA Signal $\sim \zeta$ -Potential
5. Durchführung einer oder mehrerer Säure-Base-Titrations zur Aufnahme des ESA-Signal als Funktion des pH-Wertes

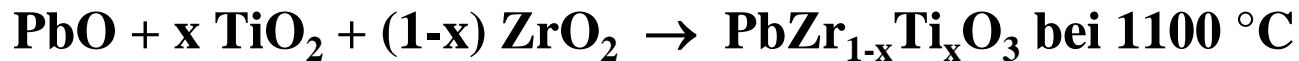


2.3.2 Sol-Gel Synthesen

PZT Keramik

Perowskite mit der Zusammensetzung $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT, $x_{\text{opt}} \sim 0,47$) finden breite Verwendung als ferro- und piezoelektrische Keramik

Keramische Synthese



Durch die hohe Flüchtigkeit von PbO ist die exakte Zusammensetzung schwer zu kontrollieren

Sol-Gel Synthese

1. $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ti}(\text{OPr})_4 + \text{Zr}(\text{OPr})_4 + \text{Acetylaceton} \Rightarrow$ Reaktionslösung
2. Eindampfen \Rightarrow PZT Precursor
3. Aufnehmen in Ethanol \Rightarrow PZT Coating Sol
4. Substratbeschichtung und Sintern bei $575 - 700 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow$ polykristalliner PZT Film

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Silikaten

Genereller Ablauf

1. Hydrolyse und Kondensation
molekularer Precursor \Rightarrow Sol
2. Gelbildung (Sol-Gel-Umwandlung)
3. Alterung
4. Trocknung

Typische Precursor

Na_2SiO_3 „Wasserglas“

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

$\text{Si}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$

$\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$

Fundamentelle Reaktionsschritte

Hydrolyse: $\equiv\text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{ROH}$ (saure oder basische Katalyse)

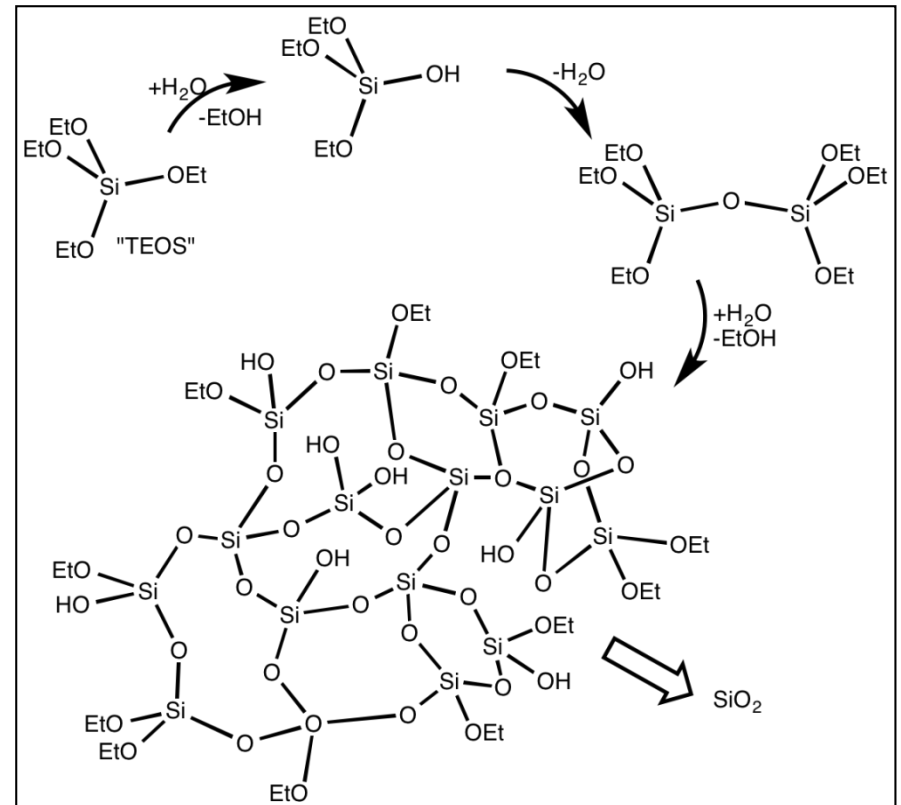
Kondensation: $\equiv\text{Si-OH} + \text{-Si-OR} \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si-} + \text{ROH}$
 $\equiv\text{Si-OH} + \text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Silikaten

Abhängigkeit von Reaktionsverlauf und Geschwindigkeit

- Art und Konzentration der Precursor
- Alkoxygruppen/ H_2O -Verhältnis (R_w)
- Art des Katalysators
- Art des Lösungsmittels
- pH-Wert
- Temperatur
- Komplexbildner (Liganden)
- Ionenstärke
- Rührgeschwindigkeit

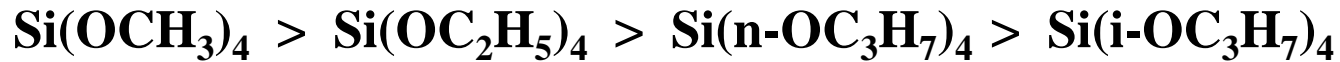


2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Silikaten

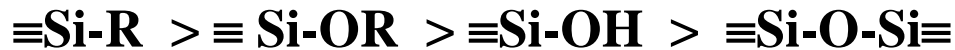
Art der Precursor

Sterischer Anspruch von R



⇒ Hydrolysegeschwindigkeit sinkt mit Größe und Verzweigung von R

Elektronendichte am Si-Atom



← Geschwindigkeit der sauren Katalyse

→ Geschwindigkeit der basischen Katalyse

⇒ saure Katalyse liefert kettenartige Netzwerke

⇒ basische Katalyse liefert hochverzweigte Netzwerke

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Silikaten

Alkoxygruppen/H₂O-Verhältnis (R_w)

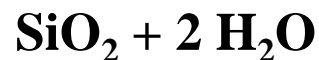
Vollständige Kondensation (wenig H₂O)

$$R_w = 2$$



Keine Kondensation, d.h. zunächst nur Hydrolyse (viel H₂O)

$$R_w = 1$$



Bevorzugung der Kondensationsreaktion von [SiO_x(OH)_y(OR)_z]_n

$$R_w \gg 2$$

Die Bildung von Silanolgruppen wird favorisiert, da die Kondensation zu SiO₂ prinzipiell reversibel ist.

$$R_w < 1$$

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Silikaten

Art des Katalysators

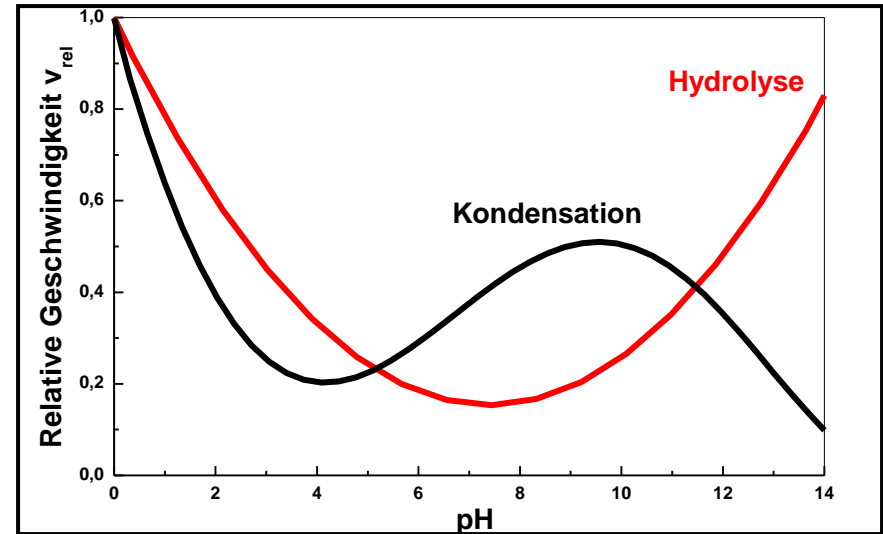
Die Hydrolyse der Alkoxide wird von H^+ und OH^- katalysiert, bzw. ist im neutralen pH Bereich langsam

pH < 2,5 „Säurekatalysiert“

Hydrolyse ist favorisiert und Kondensation ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt
⇒ Gleichzeitige Bildung vieler Silanolgruppen, die dann polymerisieren „Gel“

pH > 2,5 „Basenkatalysiert“

Kondensation ist favorisiert und Hydrolyse ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt
⇒ Bildung vieler agglomerierter Cluster



- Acid-catalyzed
 - yield primarily linear or randomly branched polymer
- Base-catalyzed
 - yield highly branched clusters



2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Silikaten

Synthese von monodispersen SiO_2 -Partikeln (Stöber-Prozess)

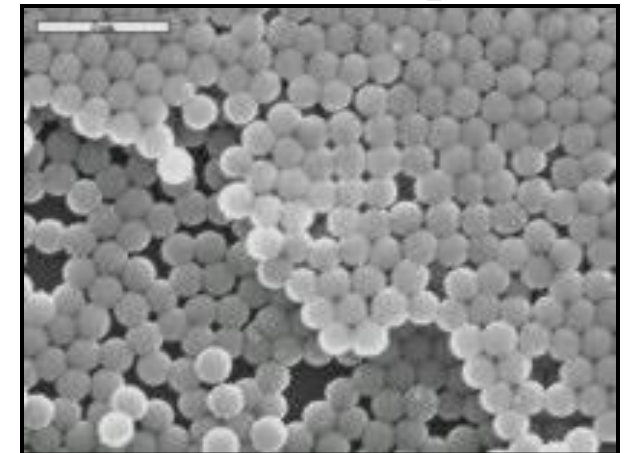
- Kleine kolloidale Teilchen haben eine größere Löslichkeit als große Teilchen
 - Große Teilchen wachsen auf Kosten der kleinen Teilchen, die sich auflösen, bis eine einheitliche Teilchengröße vorliegt
 - Bildung eines stabilen Kolloids
- ⇒ Ostwald-Reifung

Beispiel

Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bei hohem pH mit NH_3 als Katalysator und niedrigem R_w ($\sim 0,5 - 0,05$)

⇒ SiO_2 Partikel mit $0,1 - 1 \mu\text{m}$ Teilchendurchmesser

500 nm Monosphere



2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Metalloxiden

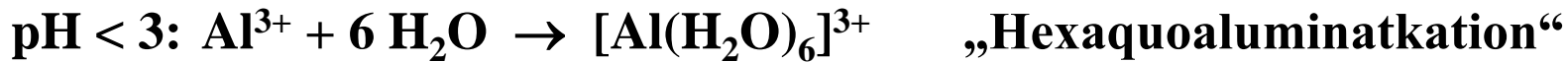
Prinzipiell kann die Sol-Gel Chemie auf alle Metalloxide übertragen werden, wobei die Reaktivität bzw. Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Elektronegativität und der bevorzugten Koordinationszahl KZ des Metallkations abhängt.

<u>Kation</u>	<u>EN (Allred-Rochow)</u>	<u>r [Å]</u>	<u>bevorzugte KZ</u>	
Si⁴⁺	1.74	0.40	4	↓ Reaktivität
Sn⁴⁺	1.72	0.69	6	
Ti⁴⁺	1.32	0.56	6	
Zr⁴⁺	1.22	0.73	7	
Ce⁴⁺	1.08	1.02	8	
Fe²⁺	1.83	0.92	6	Hydrolyse bei ca. pH 6
Fe³⁺	1.96	0.69	6	Hydrolyse bei ca. pH 3

2.3.2 Sol-Gel Synthesen

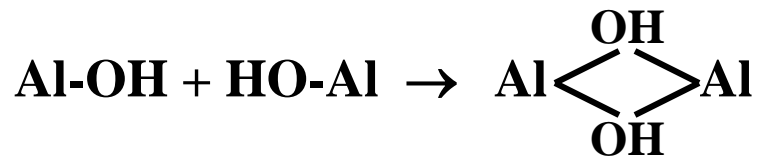
Sol-Gel Chemie von Metalloxiden

Hydrolyse von Al^{3+} Salzen in wässriger Lösung

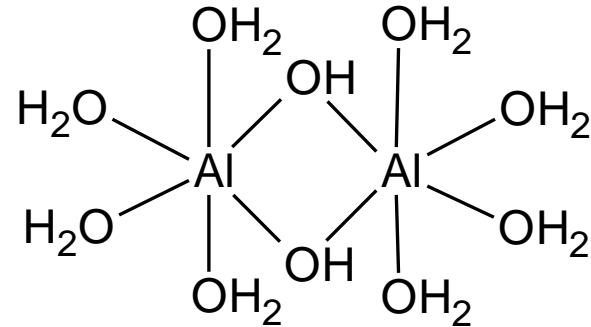
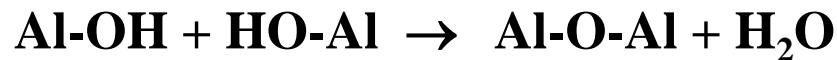


Kondensationsreaktionen von $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)+}$ in konzentrierter Lösung:

1. Olation: Bildung von μ -Hydroxobrücken



2. Oxolation: Bildung von μ -Oxobrücken



2.3.2 Sol-Gel Synthesen

Sol-Gel Chemie von Metalloxiden

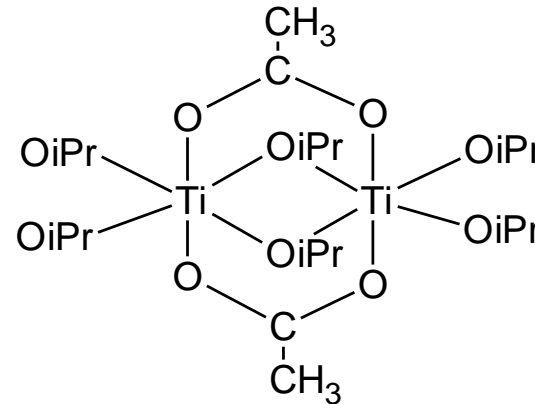
Reaktivität von Alkoxid-Precursorn:

- $\text{Si}(\text{O}^i\text{-Pr})_4 \lll \text{Sn}(\text{O}^i\text{-Pr})_4, \text{Ti}(\text{O}^i\text{-Pr})_4 < \text{Zr}(\text{O}^i\text{-Pr})_4 < \text{Ce}(\text{O}^i\text{-Pr})_4$
- Ganz allgemein sind Metallalkoxide stärkere Lewis-Säuren als Siliziumalkoxide und damit reaktiver (leichterer Angriff durch Nukleophile)

Moderation der hohen Reaktivität durch Komplexbildner, wie z.B. Carboxylate



oder Acetylaceton (H-acac)



Die neuen Precursor haben eine geringere Reaktivität gegenüber Hydrolyse und Kondensation

2. Synthesetechniken der Materialtechnologie

2.4. Nanopartikel

2.4.1 Abgrenzung von Nanopartikeln

2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften

Elektrische Eigenschaften

Thermodynamische Eigenschaften

Oberflächenchemie

2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Abscheidung aus der Gasphase

Reduktion von Metallsalzen

Polyolmethode

Sol-Gel chemische Synthese

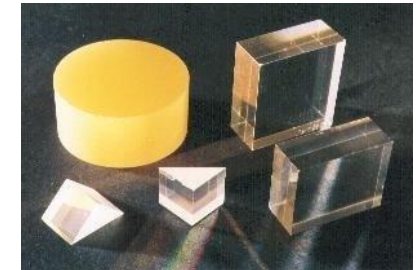
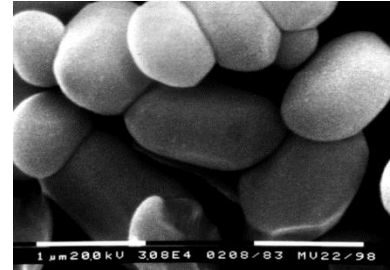
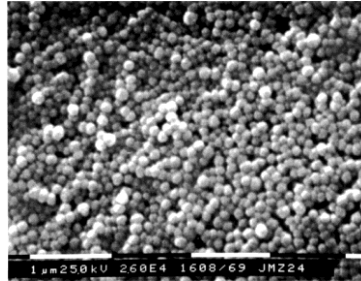
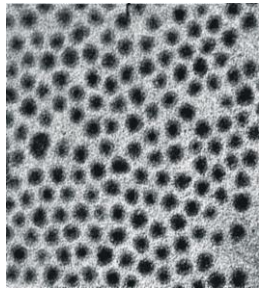
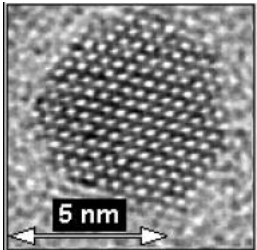
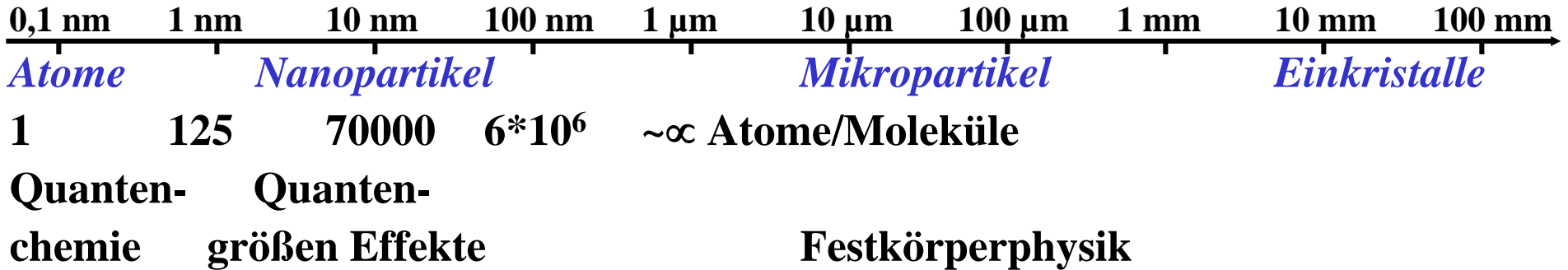
Mikroemulsionsmethoden

Exkurs: Nanoröhren

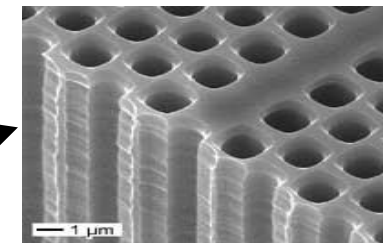
2.4.4 Anwendungen von Nanopartikeln

2.4.1 Abgrenzung von Nanopartikeln

Unter Nanopartikeln versteht man Teilchen mit einer mittleren Größe zwischen 1 und einigen 100 nm



- 0-dim. Quantum dots Lumineszenzmarker
- 1-dim. Quantum wires Feldemitter
- 2-dim. Quantum wells aktive Zone in LEDs
- 3-dim. Bulk Photonische Kristalle

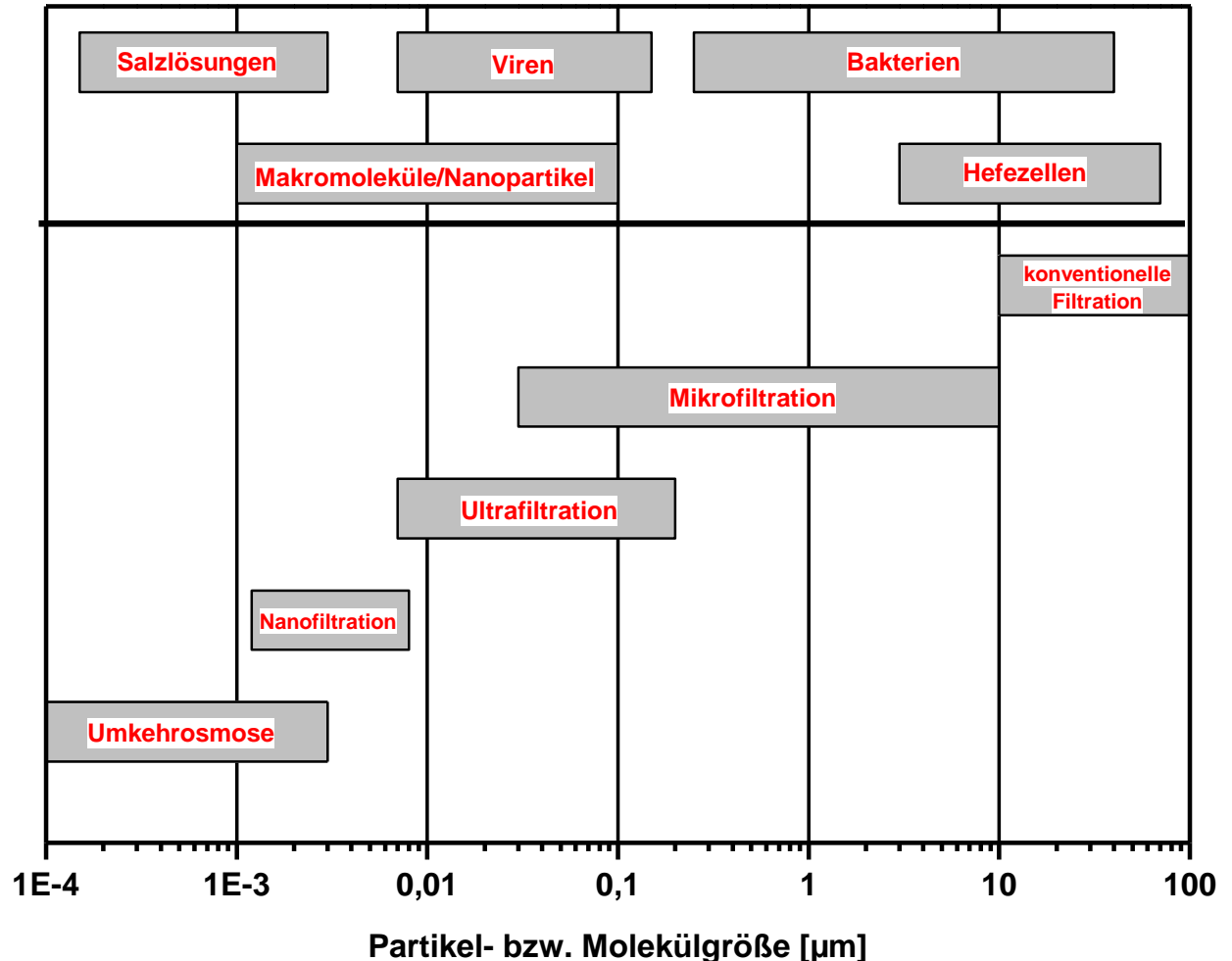


2.4.1 Abgrenzung von Nanopartikeln

Auch bei Viren und organischen Makromolekülen handelt es sich um Nanopartikel, die sich in Suspension ähnlich wie anorganische Nanopartikel verhalten

Isolierung und Trennung von Nanopartikeln:

- 1. Filtration**
- 2. (Ultra)zentrifugation**
- 3. Elektrophorese**
- 4. Affinitätschromatogr.**



2.4.1 Abgrenzung von Nanopartikeln

Nanopartikel können als Oberflächenmaterie in makroskopischer Menge betrachtet werden

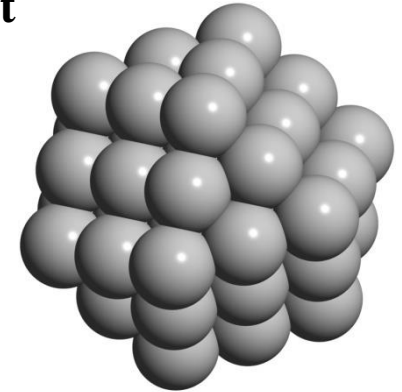
Beispiel:

Au-Partikel mit kubisch-dichter Kugelpackung (KOOZ = 12)

Kristallsystem: kubisch mit $a = 4,08 \text{ \AA}$ und $d(\text{Au-Au}) = 2,88 \text{ \AA}$

Anzahl Atome pro Schale = $10 \cdot n^2 + 2$ mit $n = \text{Schalenummer}$

**Au-Cluster mit
55 Atomen**



Aus "Mikro- und Nanogegenstände" (Brennow, Jochim, Wilke, Bayen-Gebhart), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 21.4.10c

n	Atome im Cluster		Oberflächenatome		Clustergröße
0	1		100 %		-
1	13		92 %	Lycurgus Becher 	0,58 nm
2	55	76 %	1,4 nm		
3	147	63 %	2,1 nm		
4	309	52 %	2,8 nm		
5	561	45 %	3,5 nm		
7	1415	35 %	5 nm		
9	2869	28 %	6,5 nm		

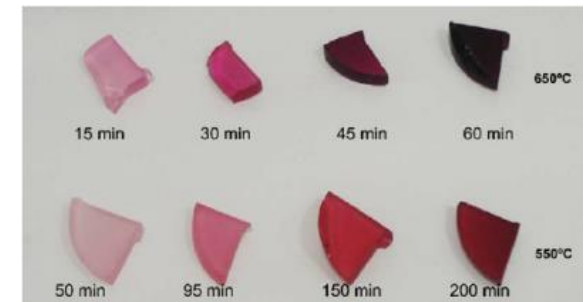
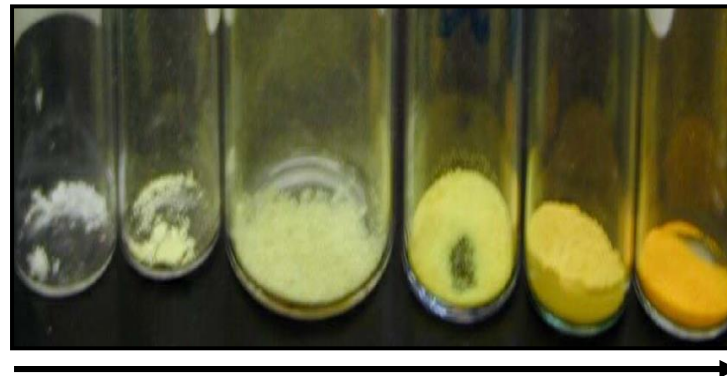
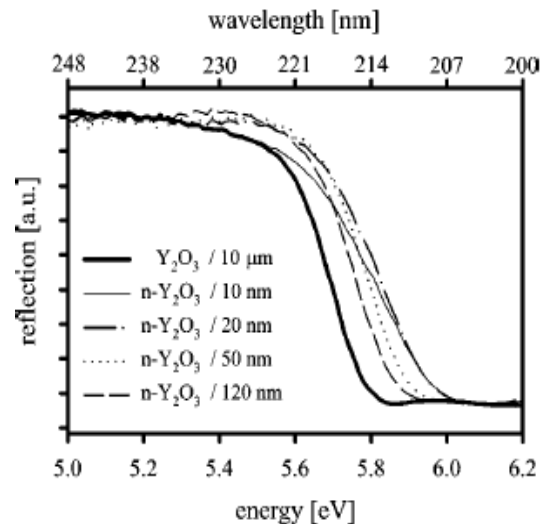
2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften

Mit abnehmender Teilchengröße zeigt die Absorptionskante eines Festkörpers eine Blauverschiebung (ΔE_g : Oxide < Sulfide)

Y_2O_3 (10 nm \rightarrow 10 μ m)

CdS (1 nm \rightarrow 1 μ m)

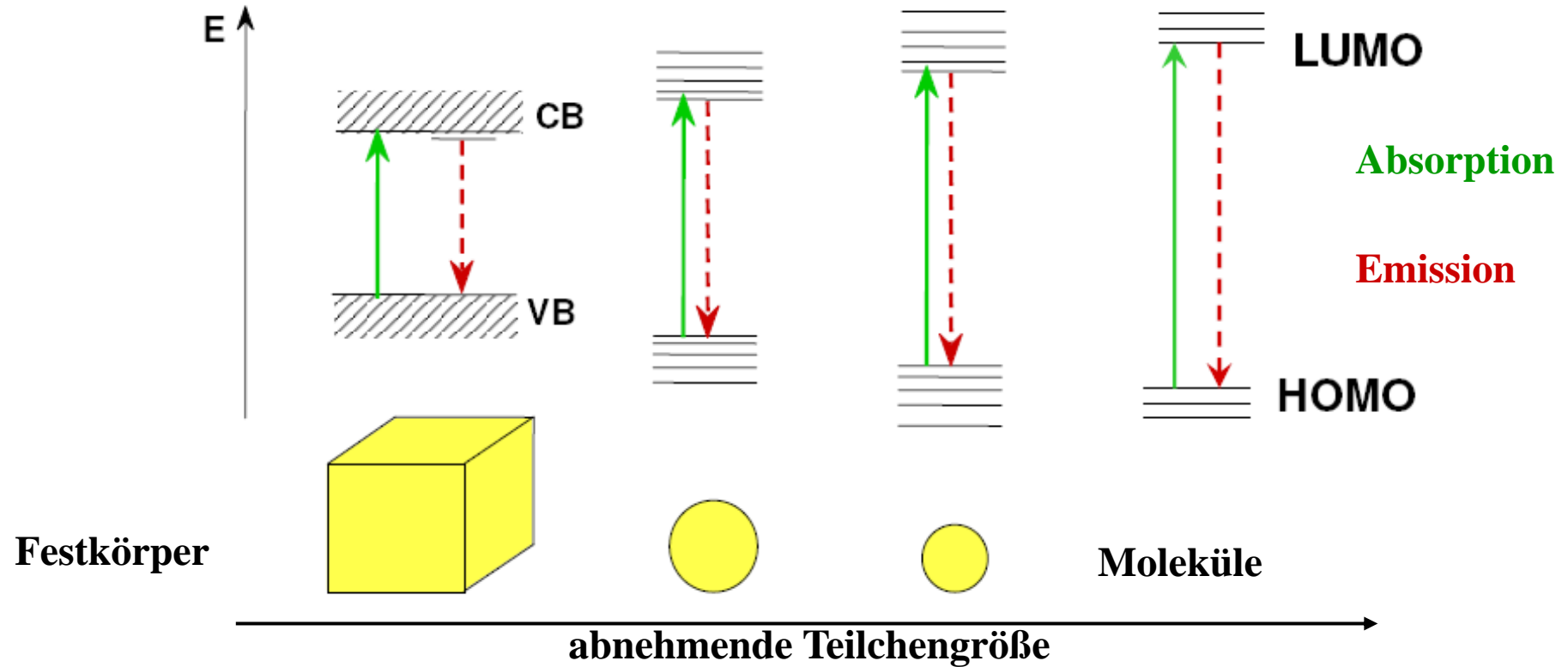


Beispiele:

- Farbe von gefällten HgS-Partikeln: Rot (frisch gefällt) bzw. schwarz (gealtert)
- Farbe von Au-Kolloiden in Gläsern (Goldrubinglas „Gold Ruby Glass“)

2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften

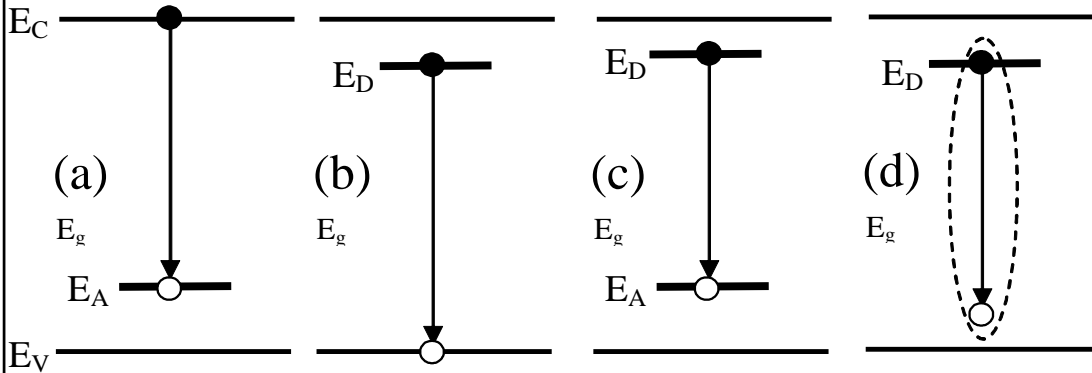


→ Verursacht durch Quantengrößeneffekte

2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften – InP QDots

Lumineszenzmechanismen und Energie

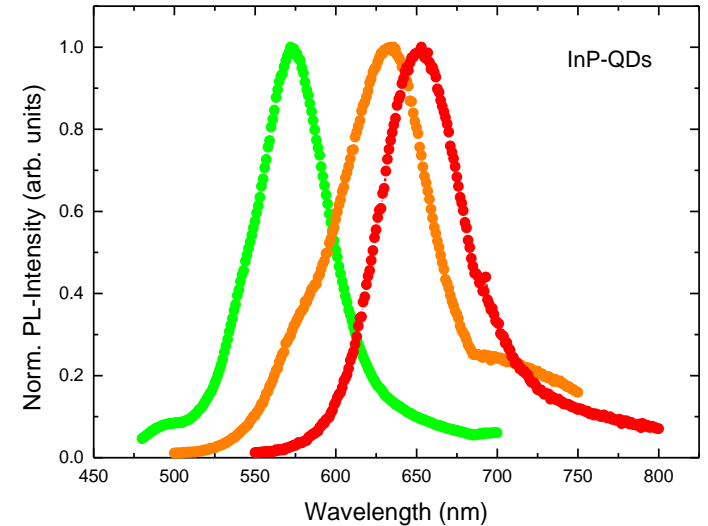


Strahlende Rekombination via Defektzustände:

- (a) Leitungsband-Akzeptorzustand Übergang
- (b) Donorzustand-Valenzband Übergang
- (c) Donor-Akzeptor Rekombination
- (d) “Bound Exciton” Rekombination

Die Energie des Überganges hängt wesentlich von der Bandlücke des Materials ab

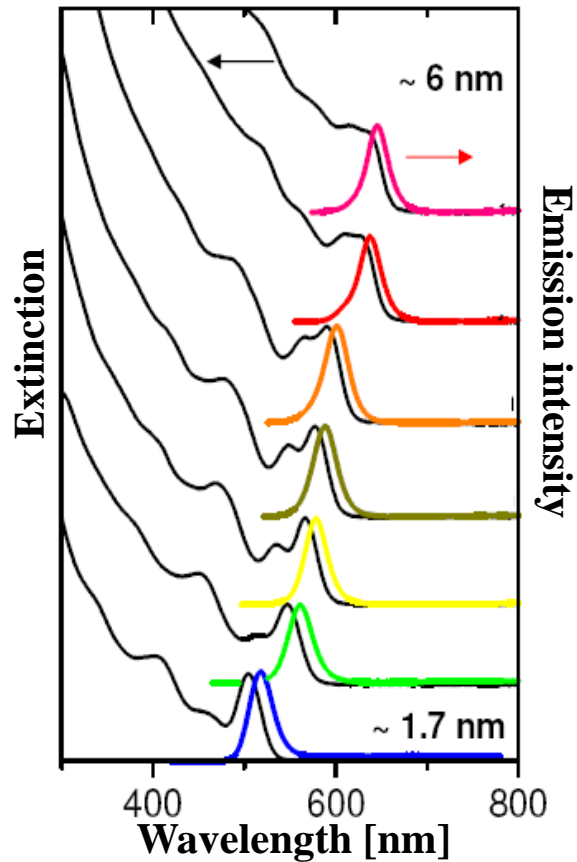
Emissionsfarbe von InP QDots



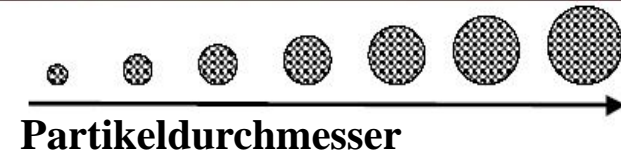
2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften – CdSe QDots

Absorptions- und Emissionsspektren



Photolumineszenz bei UV Anregung



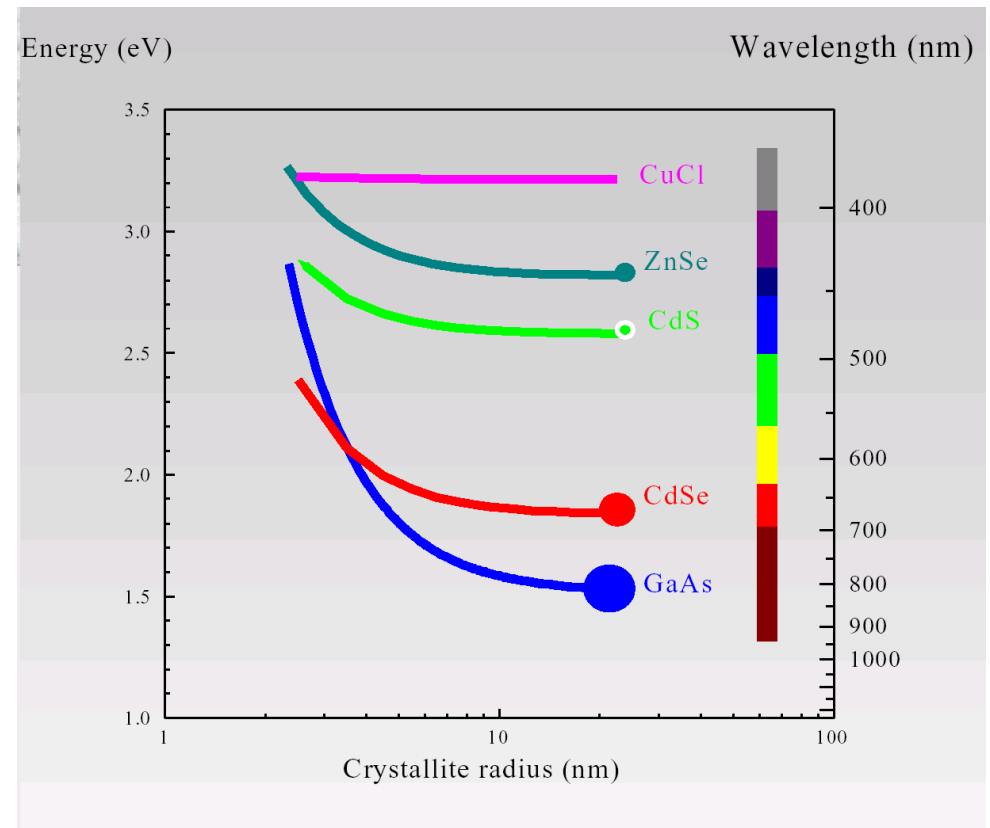
~200 Atome

~6200 Atome

2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften – Lumineszenz als Funktion des Materials & Partikelgröße

Halbleiter	Bohrradius [nm]	Bandlücke [eV]
CuCl	1,3	3,4
ZnSe	8,4	2,58
CdS	5,6	2,53
CdSe	10,6	1,74
GaAs	28,0	1,43



Oxide und Fluoride zeigen eine nur geringe Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Teilchengröße

2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften – Lumineszenz-Löschung an Oberflächendefekten

Oberflächendefekte („Fallen“)

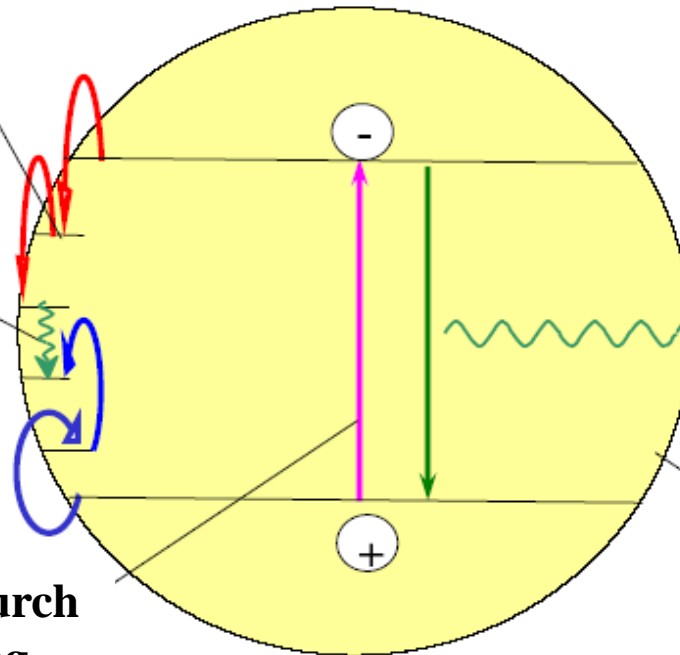
Mott-Wannier Exziton

Strahlungslose
Rekombination
(Wärme)

Lumineszenz

Anregung durch
UV-Strahlung

Halbleiterpartikel



Ergo: Die Photolumineszenzquantenausbeute nimmt mit der Teilchengröße ab!

2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Optische Eigenschaften – Lumineszenz von Halbleiternanopartikeln

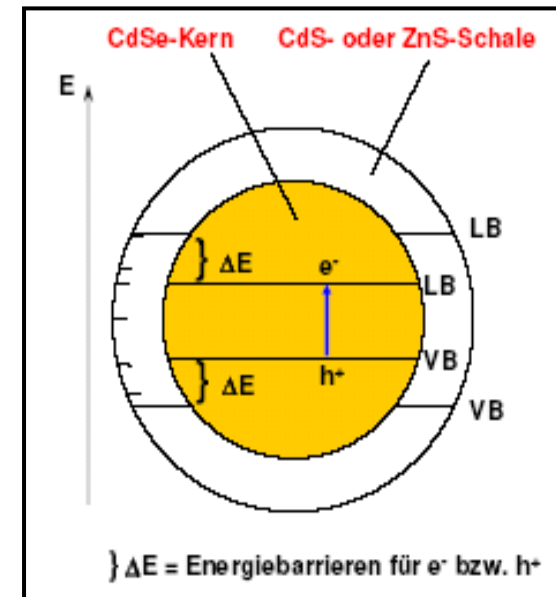
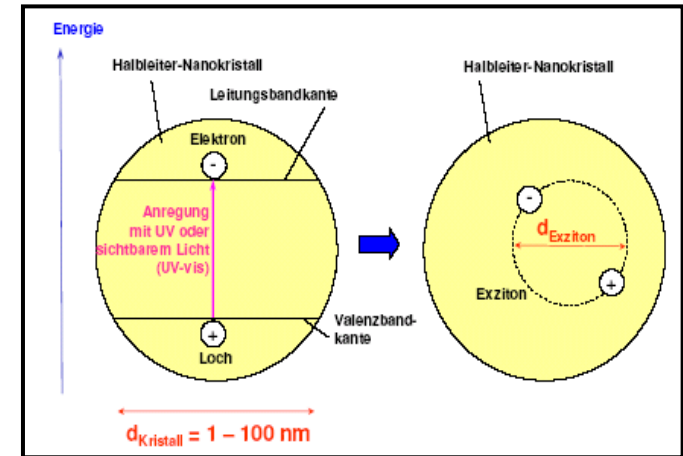
Problem in der Anwendung von QDots:

Oberflächenlöschung der angeregten Zustände vor allem in Halbleitern, die einen erheblichen Bohrradius aufweisen

Halbleiter	r_B^* [nm]	Bandlücke [eV]
CuCl	1,3	3,4
ZnSe	8,4	2,58
CdS	5,6	2,53
CdSe	10,6	1,74
CdTe	15,0	1,50
GaAs	28,0	1,43
PbS	40,0	0,41

Exzitonen „Bohr“ Radius $r_B^* = \epsilon_r \cdot (m/\mu) \cdot r_B$ mit $r_B = 0,053 \text{ nm}$

Epitaktische Beschichtung mit einem Material mit höherer Bandlücke → Kern-Schale(-Schale)-Partikel



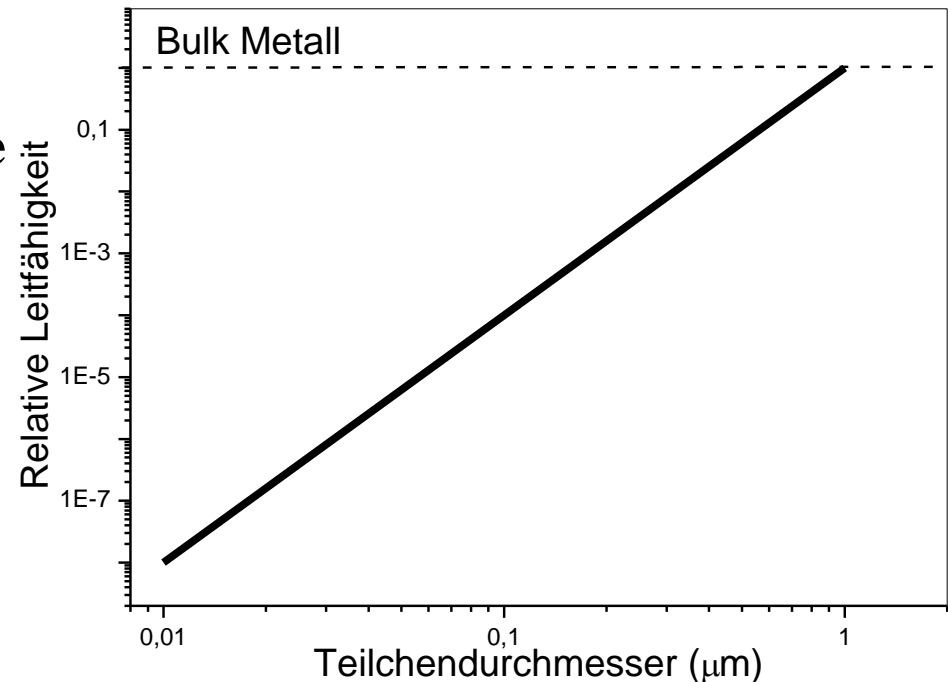
2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Elektrische Eigenschaften

Leitfähigkeit ist eine Folge der Bandstruktur von Festkörpern und der damit einhergehenden Delokalisierung von Elektronen

Mit abnehmender Teilchengröße nimmt die elektrische Leitfähigkeit von Metallpartikeln ab, da eine zunehmende Lokalisierung der Elektronen auftritt

⇒ Sehr kleine Partikel sind durch die Diskretisierung der Energieniveaus faktisch nichtleitend



2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

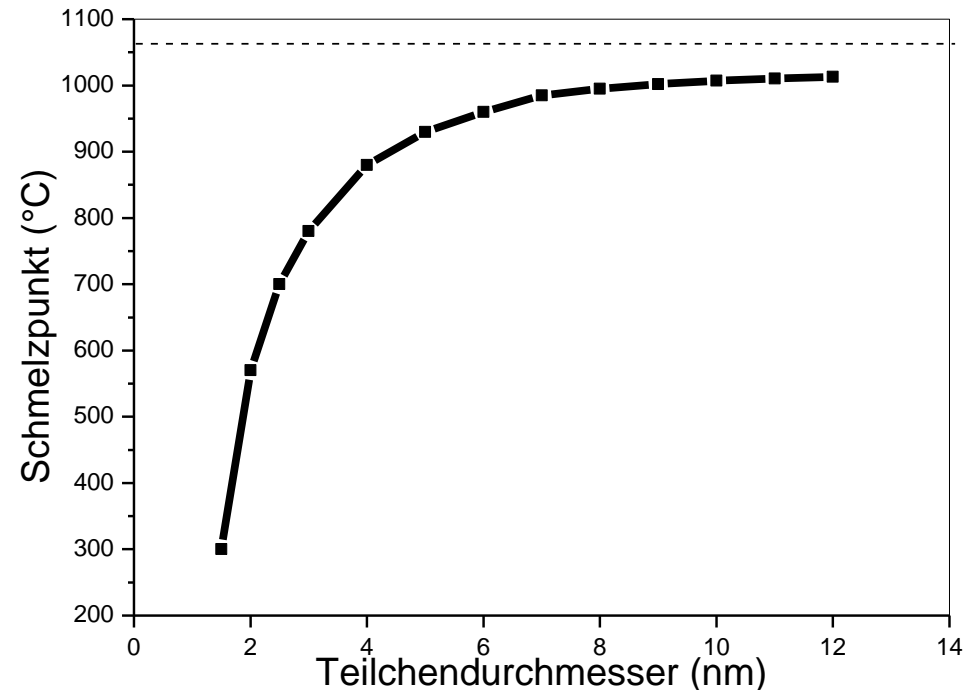
Thermodynamische Eigenschaften

Mit abnehmender Teilchengröße nimmt der Schmelzpunkt ab, während die Löslichkeit zunimmt \Rightarrow Niedrigere Koordinationszahl der Oberflächenatome

Die Teilchengröße kann also auch thermodynamische Größen beeinflussen

$$T_m(\text{Au, bulk}) = 1063 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_m(\text{Au, „nano“}) < 1063 \text{ }^\circ\text{C}$$

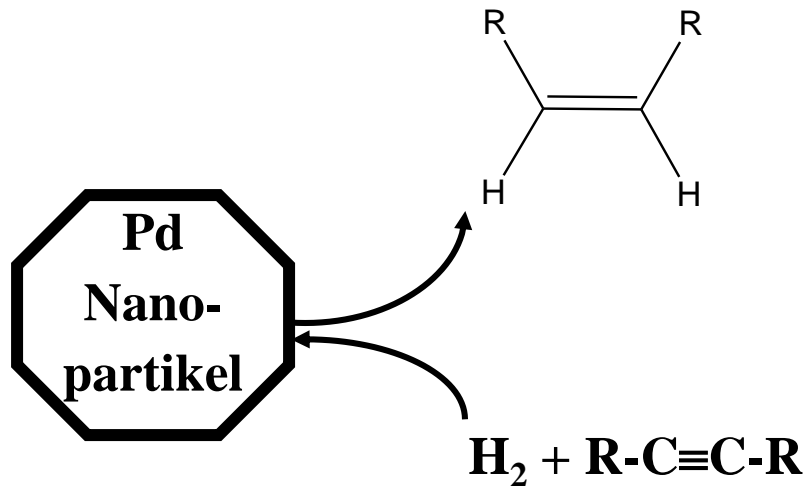
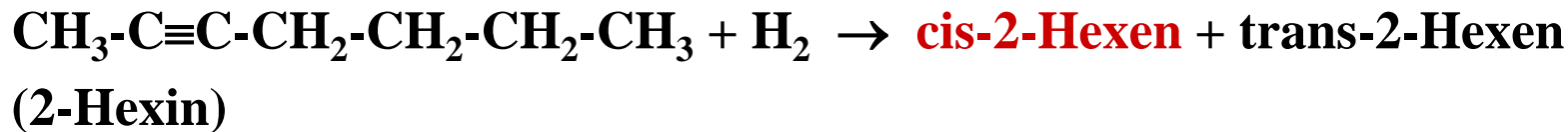


2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Oberflächenchemie

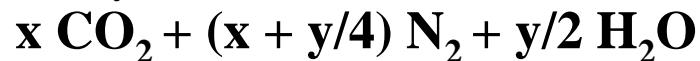
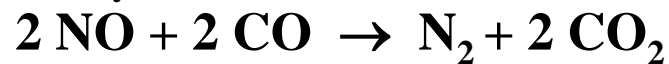
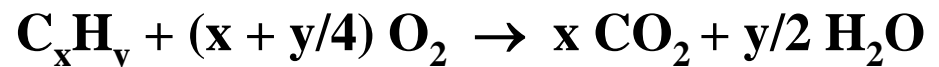
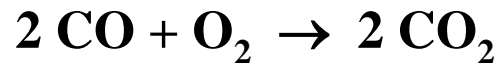
Nanopartikel finden aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche eine Vielzahl von Anwendungen in der heterogenen Katalyse

⇒ z.B. als Pd-Katalysator für stereoselektive Hydrierungen oder im KFZ-Kat.



KFZ-Katalysator

Pd/Pt auf einem Keramiksubstrat

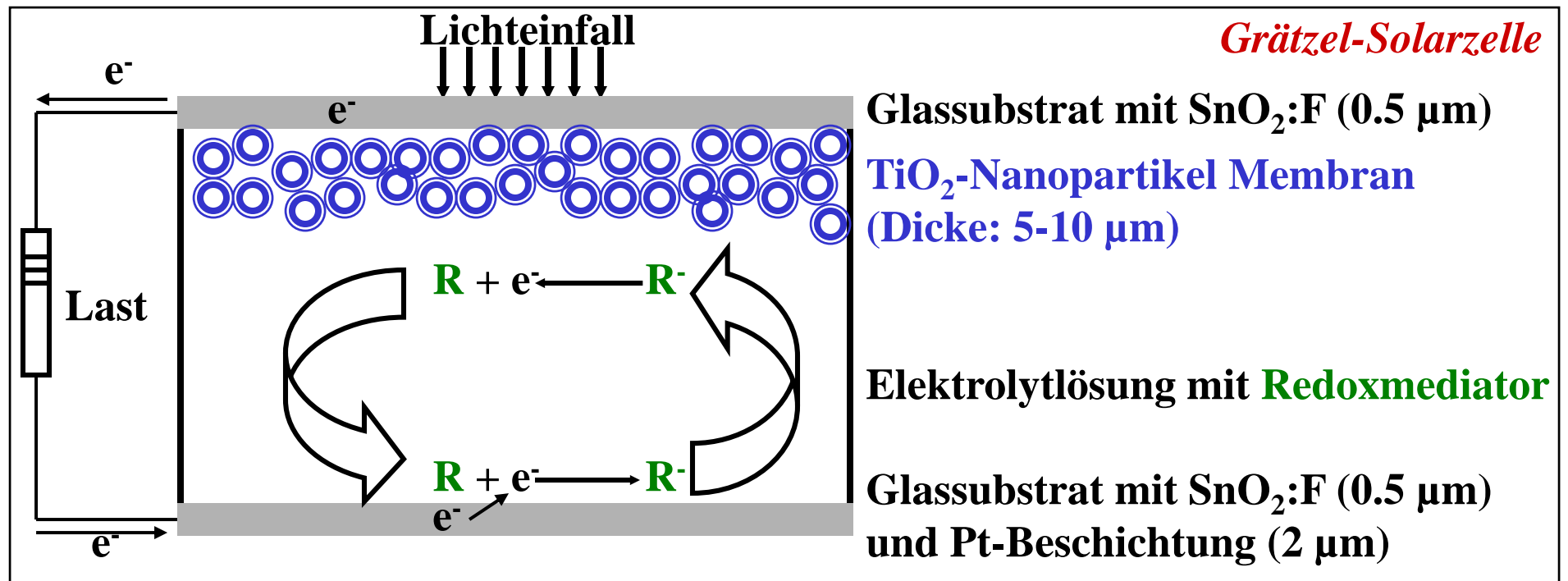


2.4.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Oberflächenchemie

Nanopartikel können aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche sehr leicht Elektronen aufnehmen oder abgeben

⇒ Anwendung in Solarzellen und in Kathoden (als Emitter: (Ca,Sr,Ba)O auf W)



2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Triebkraft für das Teilchenwachstum

Energieminimierung eines Teilchens durch Minimierung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen:

Oberflächenenergie steigt quadratisch an:

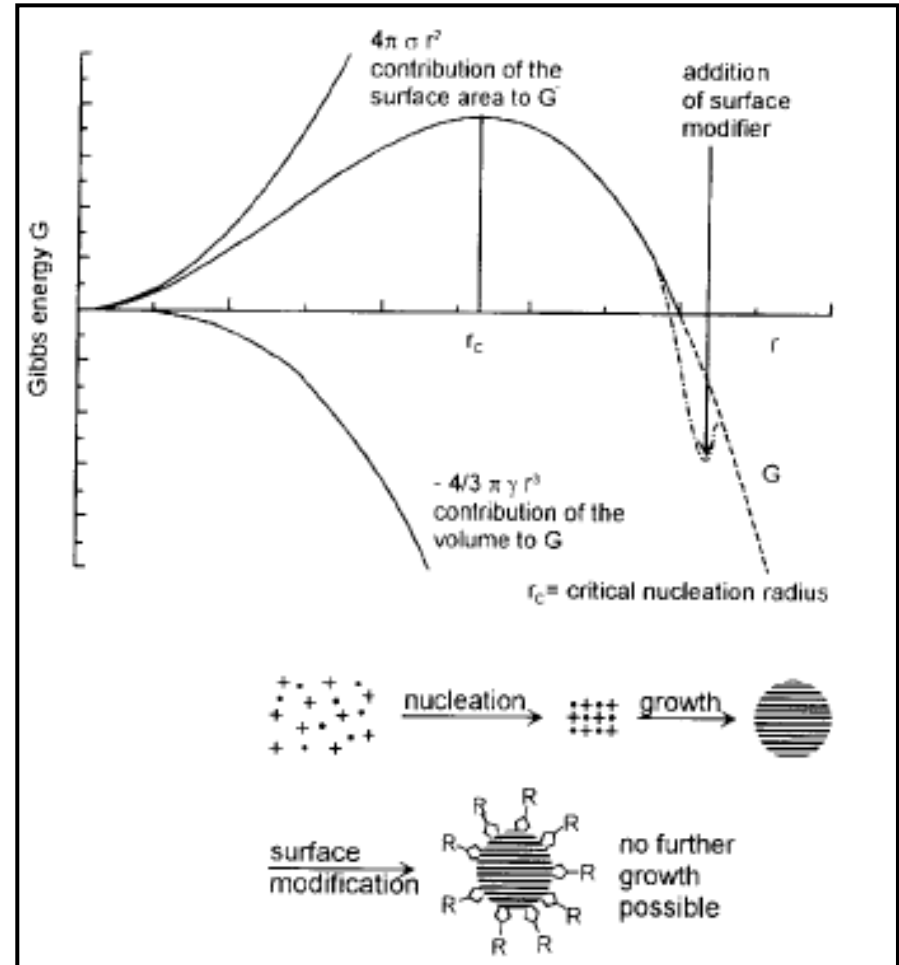
$$G_{\text{surface}} \sim 4\pi\sigma r^2$$

Volumenenergie steigt kubisch an:

$$G_{\text{volume}} \sim 4/3\pi\gamma r^3$$

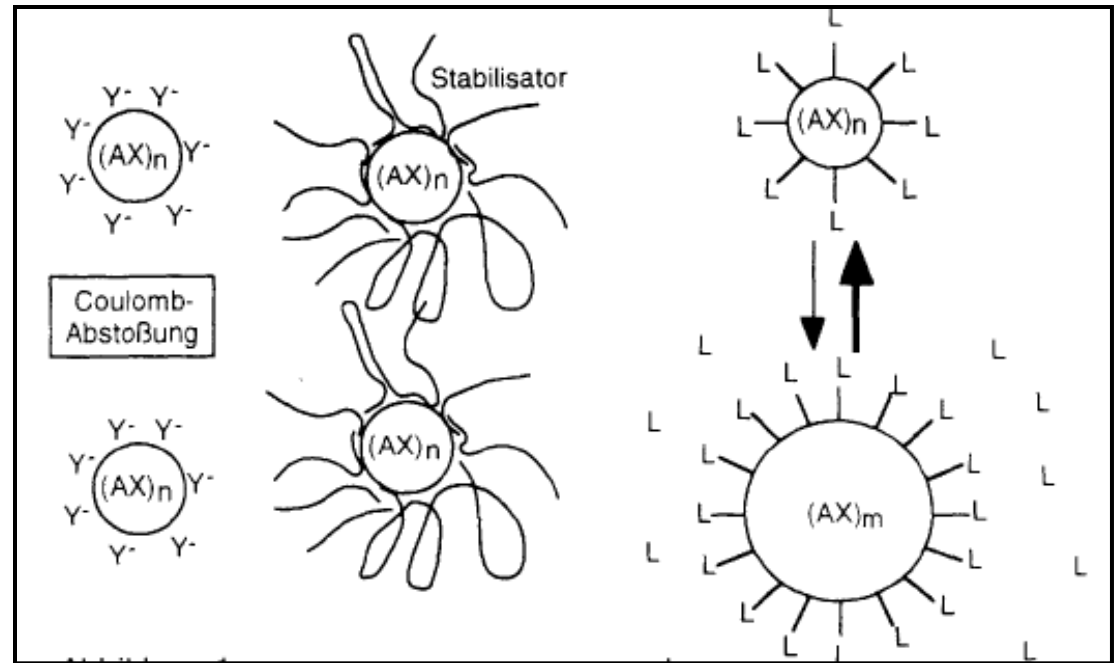
Überkompensation der Oberflächenenergie

Sehr kleine Teilchen ($\sim r_c$) sind sehr reaktiv, da sie ein höheres chemisches Potential als große Teilchen besitzen



2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Wachstumsstop und Einstellung der Teilchengröße



Möglichkeiten der Stabilisierung

1. **Elektrostatisch:** Adsorption von Ionen an der Oberfläche
2. **Sterisch/entropisch:** langkettige Verbindungen an der Oberfläche
3. **Thermodynamisch:** Ligandmoleküle fest an der Oberfläche gebunden

Energie-Bilanz bei der Verdopplung des Teilchenradius:

$8 (AX)_n L_k \rightarrow (AX)_{8n} L_{4k} + 4k L$ (freie Liganden) \Rightarrow Abspaltung von Liganden
d.h. bei starker Metall-Ligandbindung sind kleine Cluster energetisch günstiger

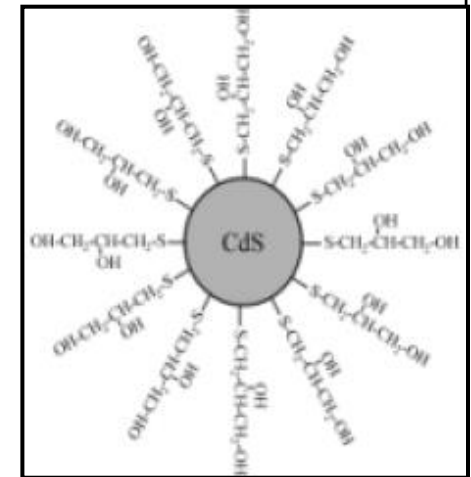
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Wachstumsstop: Einstellung der Teilchengröße

Zu 3: Thermodynamische Stabilisierung

Das Teilchenwachstum wird durch Komplexierung der Oberflächenatome mittels Liganden gestoppt

<u>Materialklasse</u>	<u>Beispiel</u>	<u>geeignete Liganden</u>
Sulfide	CdS	Cystein, Glutathion, Thioglycerol
Oxide	$Y_3Al_5O_{12}$	Citrat, EDTA, Oleat
Phosphide, Arsenide	InP, GaAs	Trioctylphosphinoxid (TOPO)



2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Bildung nanoskaliger Partikel über die Polymerisation von Metallkomplexen (Pechini-Methode)

Voraussetzung

- Chelatliganden, die polymerisierbar bzw. polykondensierbar sind, z.B. als Polyester
- Carboxylate: Citrat, Tartrat, Malonat, Oxidationsprodukte des PVA

Reaktionsprinzip am Beispiel der Bildung von TiO_2 Nanopartikeln

1. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 + \text{Propanol} + \text{H}_2\text{O} + \text{Zitronensäure} \rightarrow \text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{HOPr}^i$
2. Polykondensation der Metallkomplexe durch Erwärmen bzw. durch Oxidation der Alkoholate (Oxidationsmittel: NO_3^- oder CrO_4^{2-})
3. Zersetzung des Polykondensats durch starkes Erhitzen führt zum TiO_2 Nanopulver

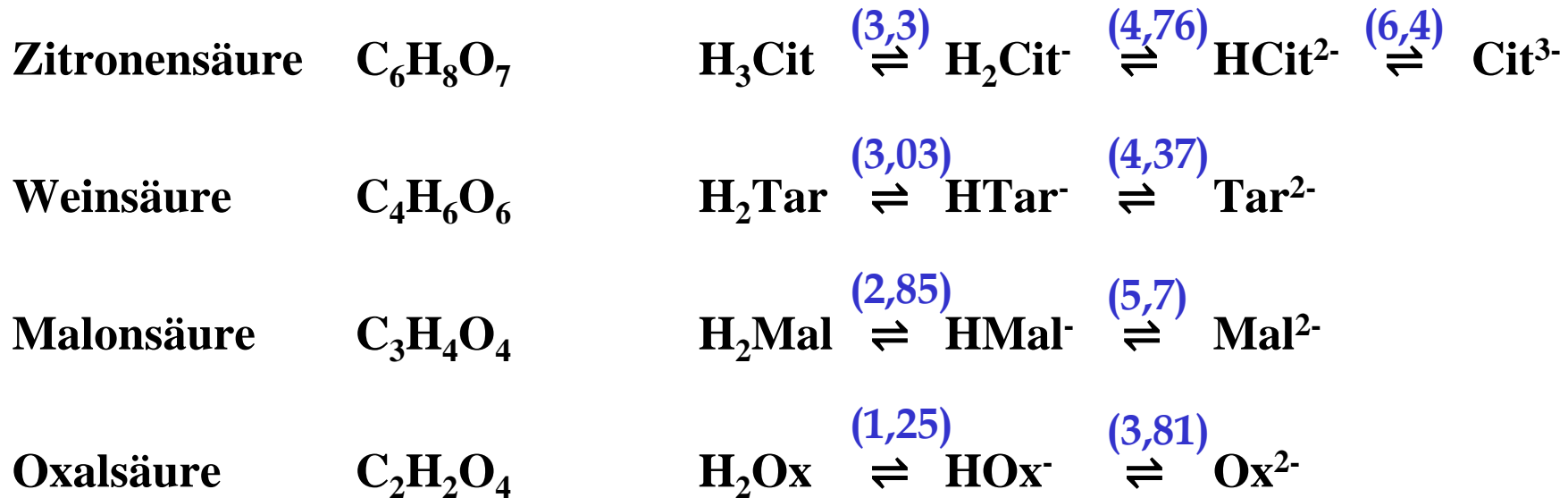
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Modifikationen der Pechini-Methode

Di- und Polyole

Ethandiol → Propandiol → Butandiol → PVA

Säurestärke der Chelatbildner (pKs-Werte)



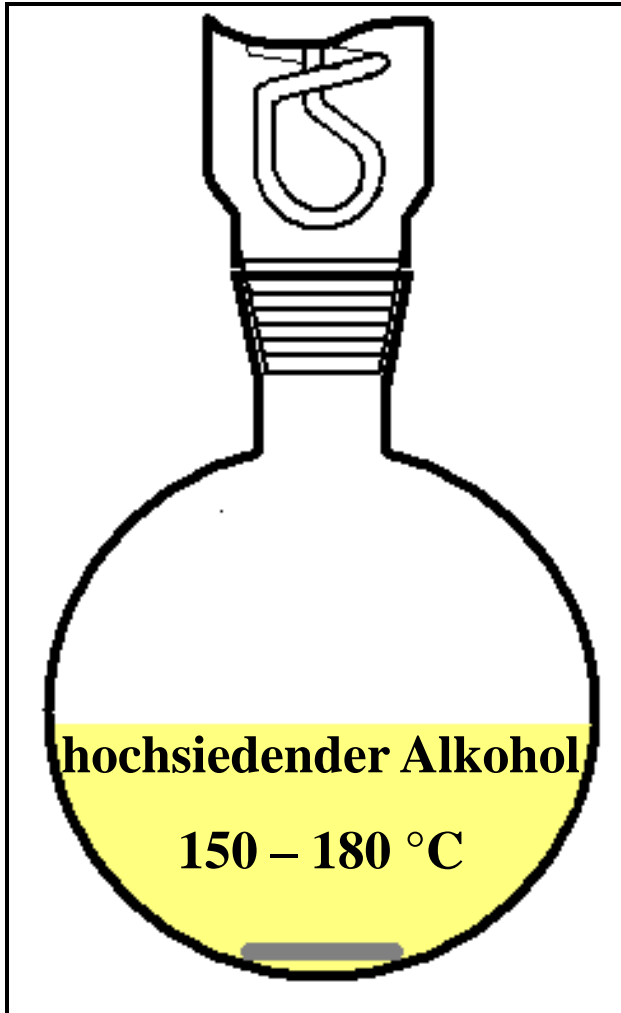
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Übersicht der bisher mit der Pechini-Methode dargestellten Nanomaterialien

Verbindung	Strukturtyp	Zersetzung [°C]	Kristallisation [°C]
BaTiO₃	Perovskit	600	600
Al₂O₃	Korund	800	1150
SiO₂	β-Cristobalit	800	1100
Al₆Si₂O₁₃	Mullit	800	1300
ZrSiO₄	Zirkon	800	1100
CaSiO₃	Wollastonit	650	900
β-Ca₂SiO₄	Belit	700	800
Y₃Al₅O₁₂	Granat	600	900
Y₃Fe₅O₁₂	Granat	600	900
Mg₂Al₄Si₅O₁₈	Cordierit	800	1200
BaAl₂Si₅O₁₈	Hexacelsian	800	1100
YPO₄	Xenotim	500	830
Y₂O₃	Bixbyit	650	650

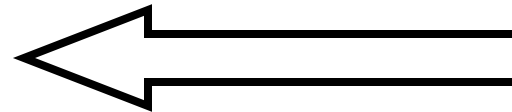
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Polyolmethode



Anwendung zur Herstellung von:

1. Metallnanopartikeln
2. oxidischen Nanopartikeln



lösliche Salze

- a) Reiner Alkohol (reduktive Synthese)
- b) + H_2O
- c) + H_2O + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- d) + Thioglycerol



Zentrifugieren

+ Waschen

- a) Ag, Pd, Fe, Co, Ni
- b) ZnO, CoAl_2O_4 , Fe_2O_3
- c) LaPO_4 , YPO_4
- d) ZnS, CdS

2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Polyolmethode

Precursor: Acetate



Fällungsmittel



Lösungsmittel

Diethylenglykol

Ethylenglykol

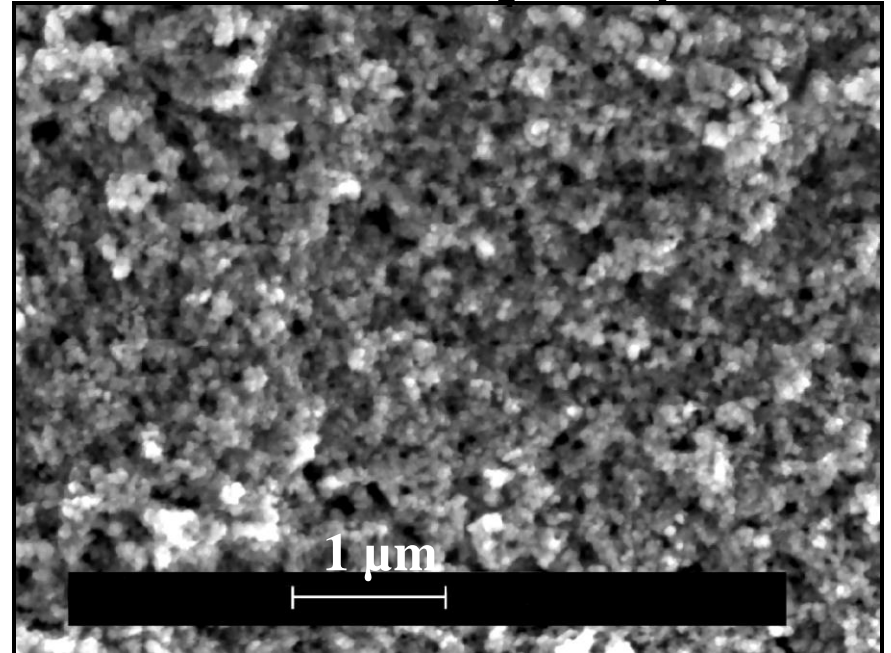
Glycerol

Glycerin

Typische Teilchengröße:

20 – 200 nm

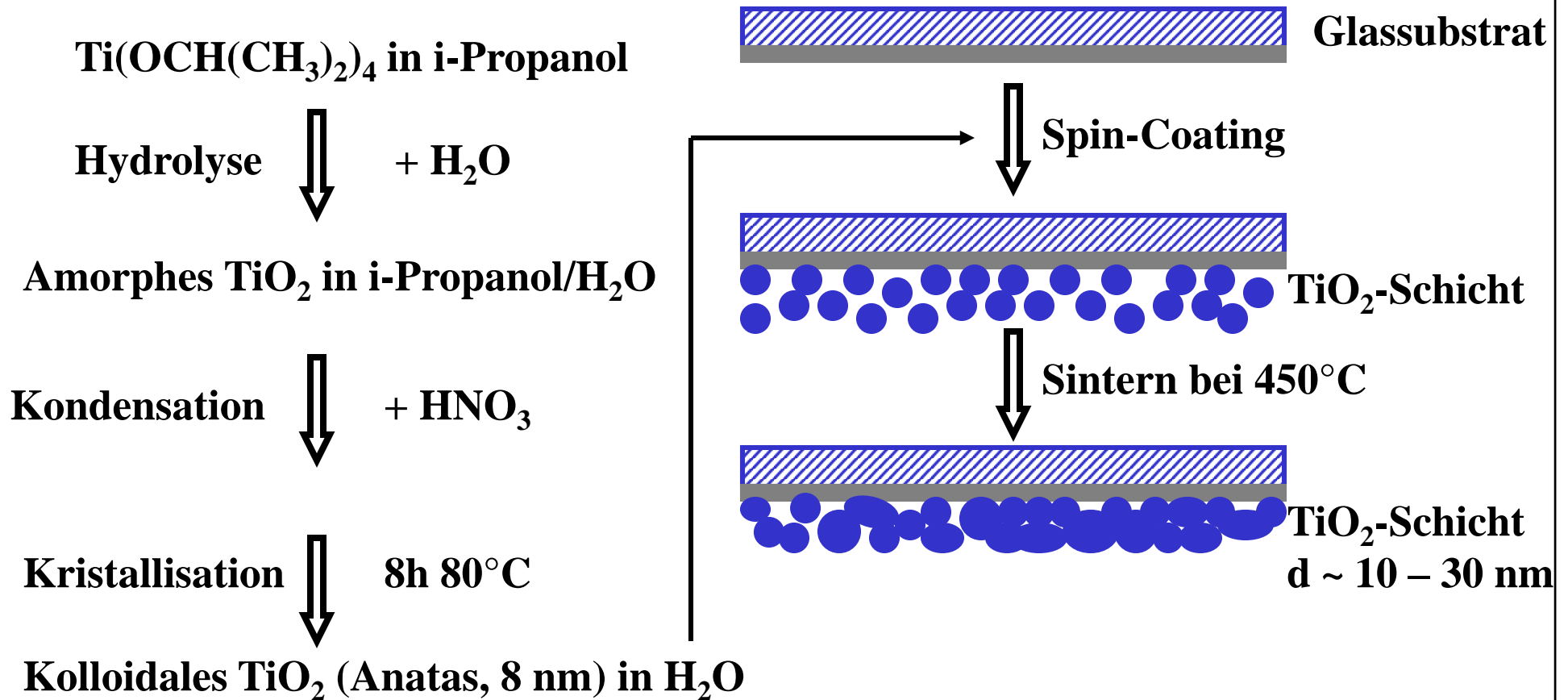
SEM Foto von LaPO_4 -Nanopartikeln



2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

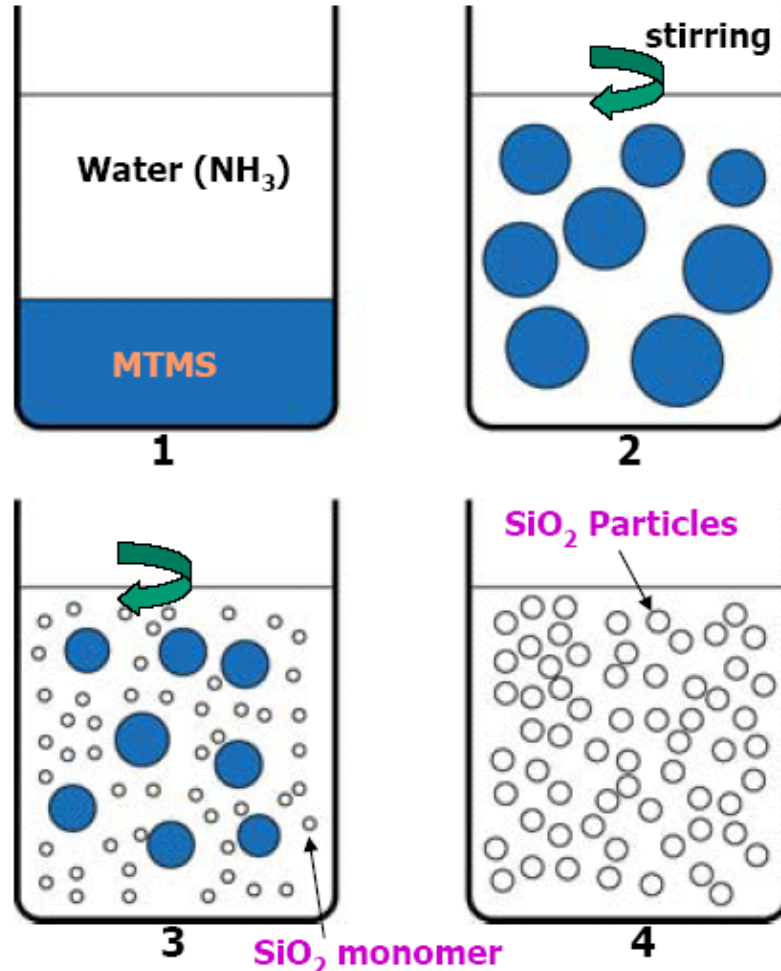
Sol-Gel chemische Synthese

Synthese einer Nanopartikel-Suspension → Schichtpräparation

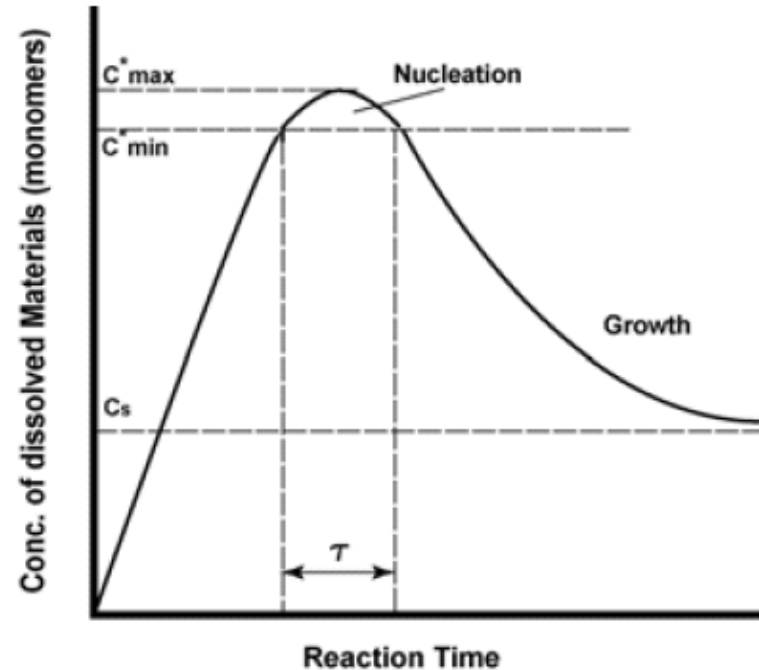


2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Sol-Gel chemische Synthese



Lamer diagram

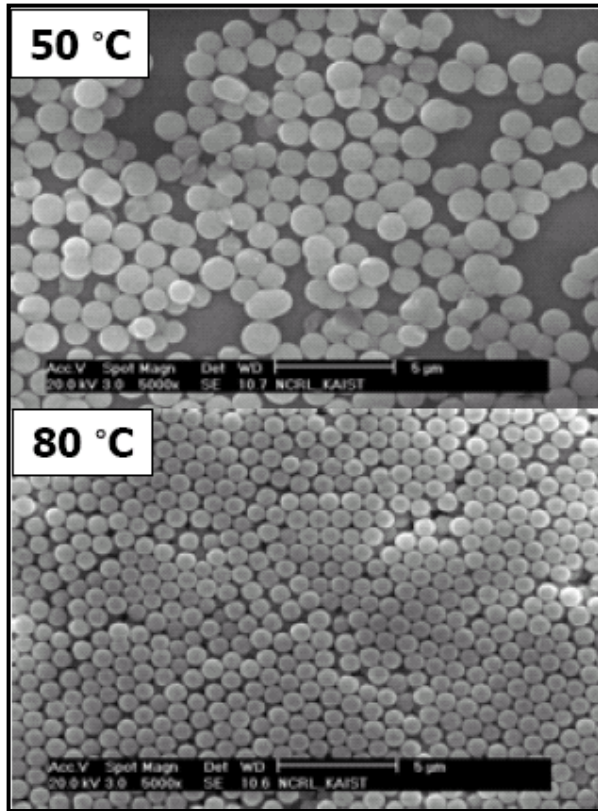


► To make monodispersed Particles, the time τ should be decreased.

MTMS = Methyltrimethoxysilan

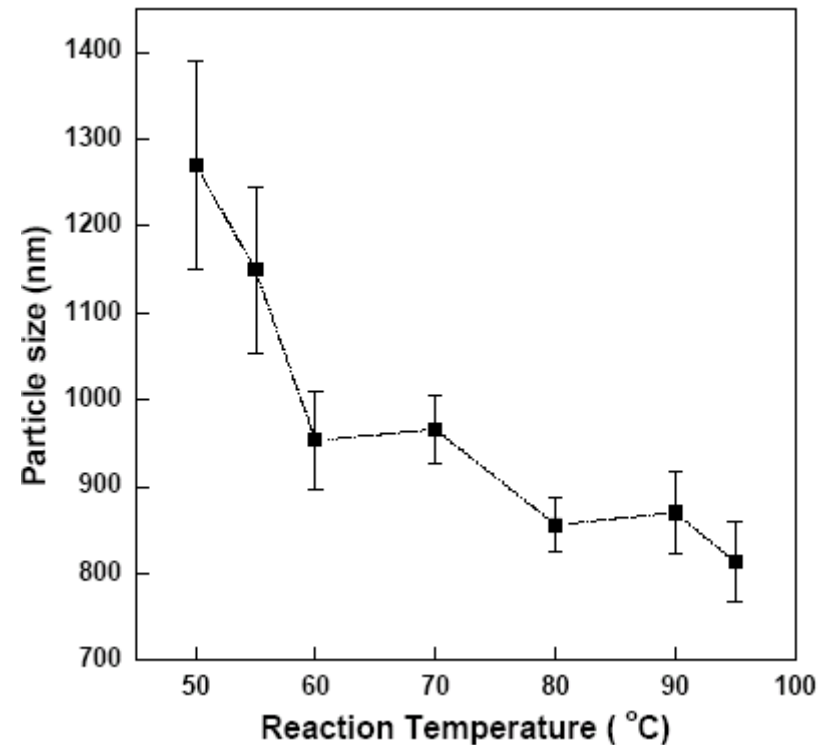
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Sol-Gel chemische Synthese



0,6 M MTMS, 1 M NH₃

Partikelgröße als Funktion der Temperatur



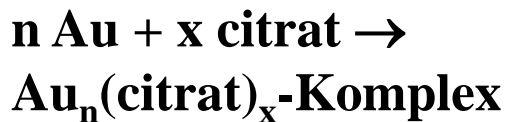
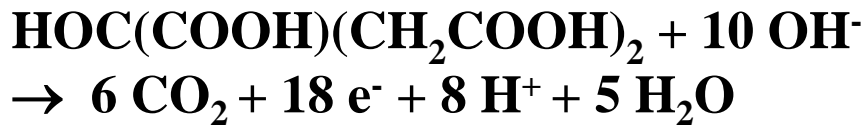
Temperatur↑ ⇒ Reaktionsgeschwindigkeit↑ ⇒ Nukleationszeit↓ ⇒ Partikelgröße↓

2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Reduktion von Metallsalzen

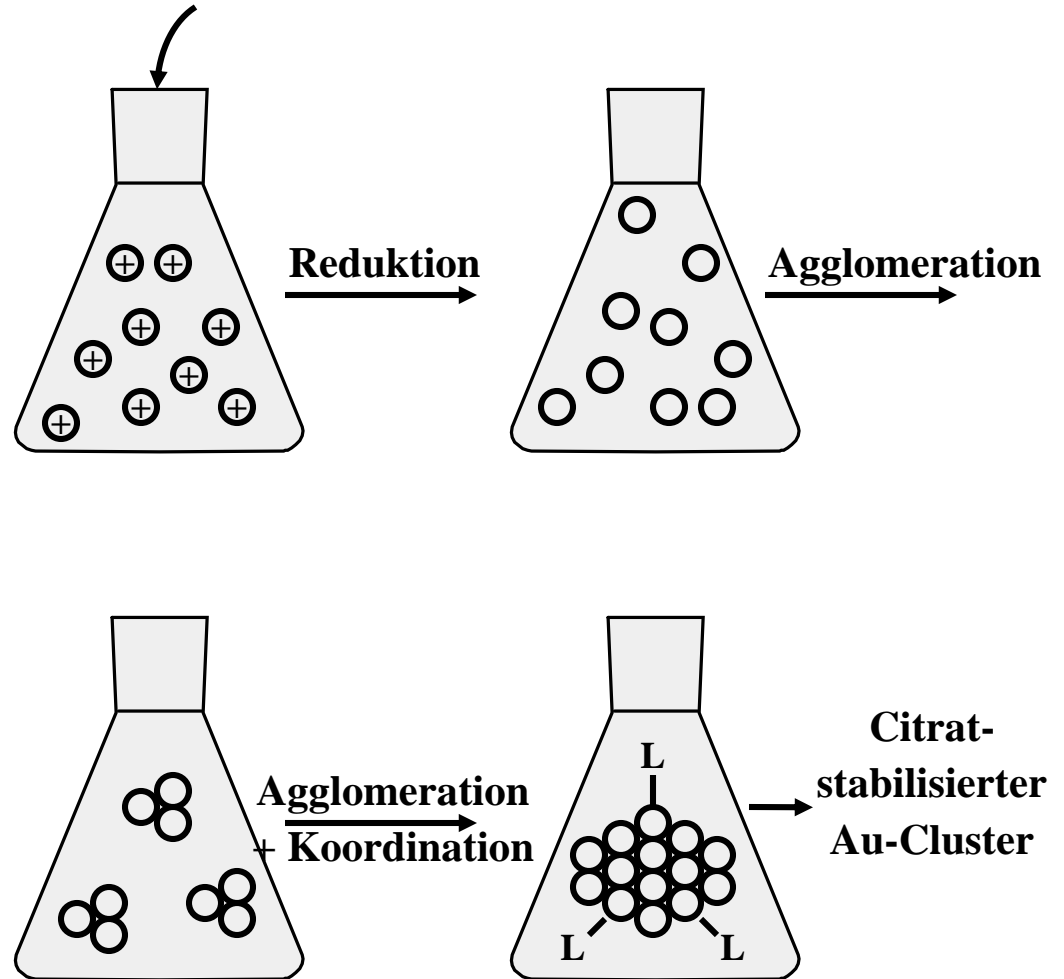
Zur Synthese von Metallclustern

z.B. von Citrat-stabilisierten
Au-Clustern



Analog für Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag

Metallsalz + Elektronendonator + Ligand



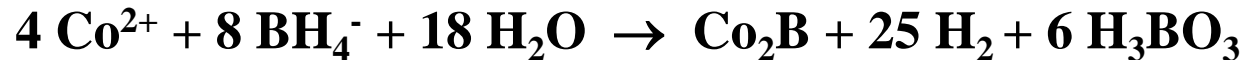
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Reduktion von Metallsalzen

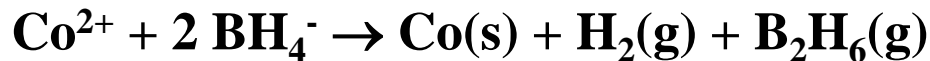
Synthese von unedleren Metallnanopartikeln erfordert stärkere Reduktionsmittel

Reduktion mit NaBH_4 :

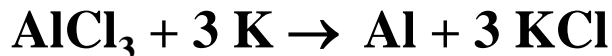
a) In Wasser



b) In Diglyme



Reduktion mit Alkalimetallen in Xylol (Rieke Methode)

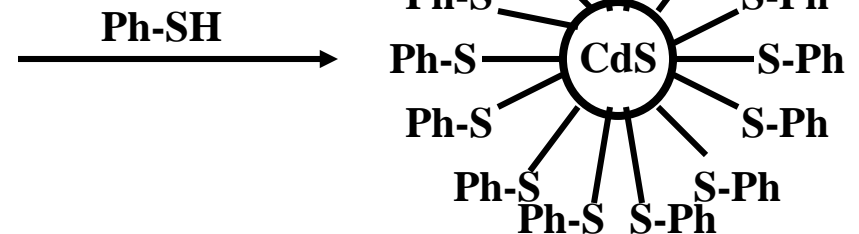
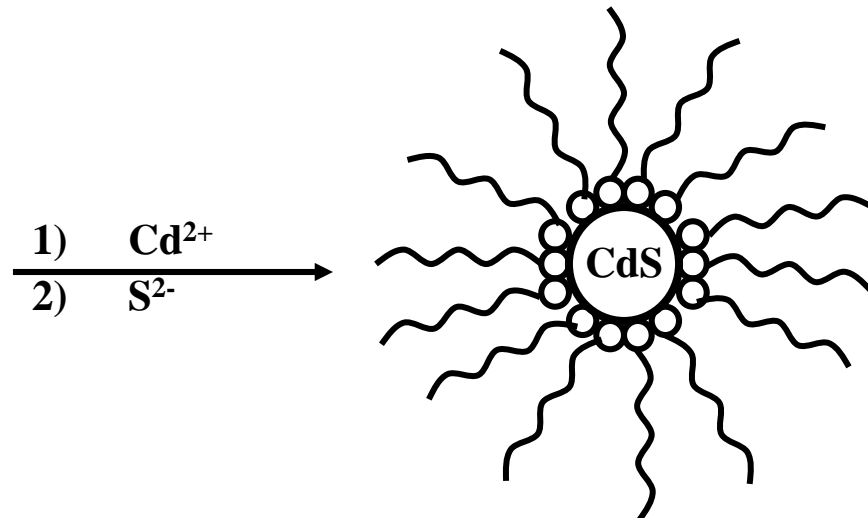
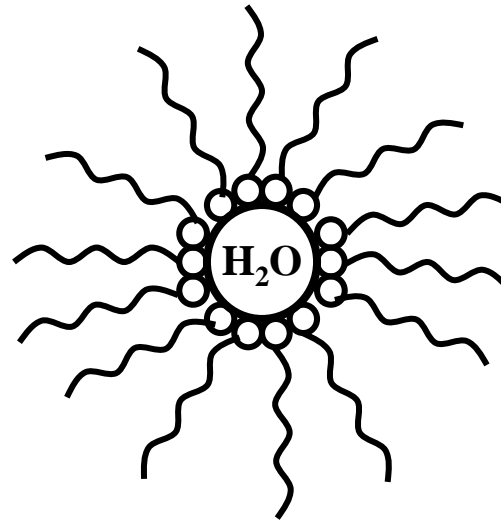


(Aktivierung des Kaliums durch Zugabe von Naphthalin oder Anthracen)

2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Mikroemulsionsmethode

Wasser/Oil-Mikroemulsionen



Detergenz = Alkylsulfat, Alkylcarboxylat

2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

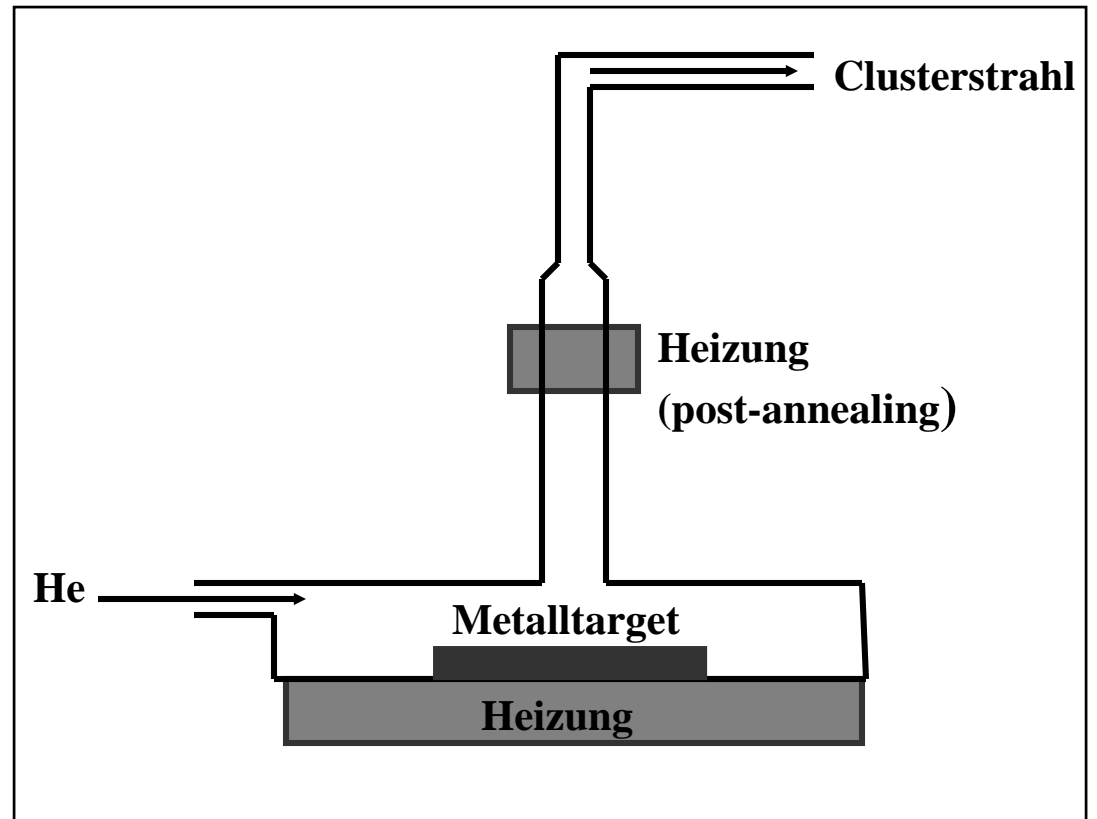
Abscheidung aus der Gasphase

1. Oxide (siehe Kapitel 2.2.3. Aerosolprozesse)
2. Metalle (Cluster-Beam Generator)

Metalle als Target

Verdampfen durch

- a) Erhitzen
- b) LASER-Bestrahlung
- c) Ionenbeschuss
- d) Elektronenbeschuss



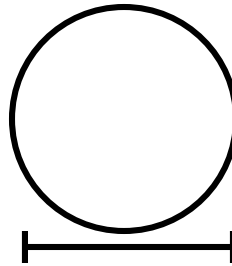
2.4.3 Synthese von Nanopartikeln

Exkurs: Nanoröhren (Nanotubes)

Nanotubes können von Substanzen mit Schichtstruktur gebildet werden:

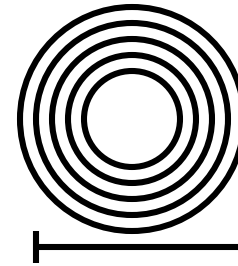
- Carbon Nano Tubes (CNTs)
- $B_xC_yN_z$, z.B. BN, BC_3 , BC_2N
- SiO_2
- Metalloxide
- Metallsulfide, z.B. WS_2 , MoS_2

Single-walled



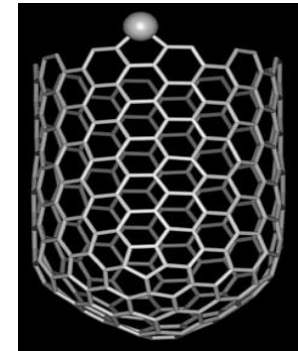
1 – 1,5 nm

Multi-walled



10 - 30 nm

SW-CNT



Synthese

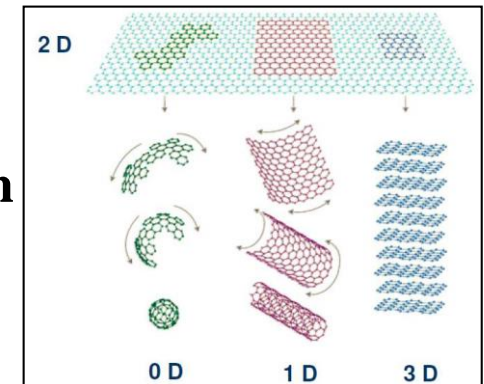
CNTs: Abscheidung von C aus der Gasphase oder Plasma

VO_x -NTs:

$VO(OR)_3 + H_2N-(CH_2)_n-NH_2 \rightarrow$ Hydrolyse, Alterung,
Hydrothermale Kristallisation

Anwendungsgebiete

Gassensoren, Feldemitter in Feldemissionsdisplays (FEDs),
Molekulare Transistoren, Nanocontainer, Wasserstoffspeicher



2.4.4 Anwendungen von Nanopartikeln

Nanopartikel finden in vielen Technologiefeldern Anwendungen, z.B.

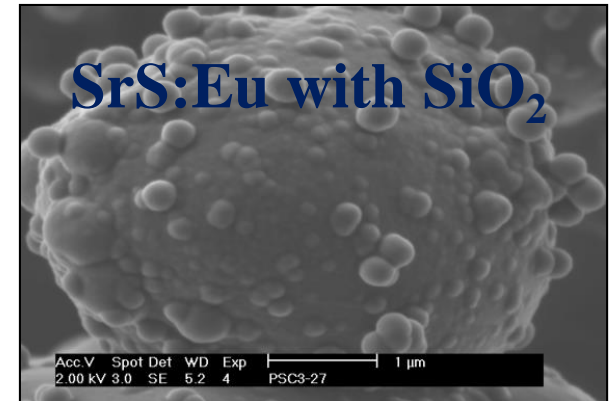
Technologie	Beispiele
- Energiegewinnung	Solarzellen
- Energiespeicherung	Lithiumbatterien, Ni-Metallhydridbatterien
- Informationsverarbeitung	Feldemissionstransistoren mit Nanotubes
- Photonik	Photonische Bandmaterialien
- Sensorik	Bio- und Gassensoren
- Materialien	Selbstreinigende Oberflächen
- Katalyse	Organische Synthese mit Metallnanopartikeln
- Optische Markierungen	Marker für DNS und DNS-Chips
- Pharmazie	Medikamente mit def. Löslichkeit (Drug Delivery) Radikalfänger, Neutralisationsmittel
- Diagnostik	Magnetische Nanopartikel zur Kontrasterhöhung bei Magnetresonanzuntersuchungen (MRT)

2.4.4 Anwendungen von Nanopartikeln

Nanopartikel in der Licht- und Bildschirmtechnologie

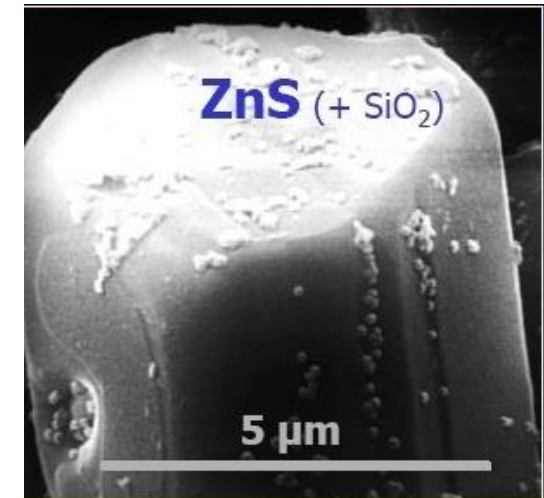
Als funktionale Schichten (z.B. für die Lichtmodulation)

- Farbfiler in Bildschirmen, wie CRTs, PDPs, LCDs, ...
- Interferenzschichten
- Streuschichten für frequenzselektive Reflektoren
- Als lumineszierende Materialien, allerdings begrenzt die niedrigere Quantenausbeute die Einsatzmöglichkeiten
- Als elektrisch leitende Schichten, wie Graphen



Für die Materialoptimierung- bzw. synthese

- Schutzbeschichtung µ-skaliger Leuchtstoffe
- Funktionsbeschichtungen µ-skaliger Leuchtstoffe
- Vorstufen für µ-skalige Leuchtstoffe
- Vorstufen für transparente Keramiken, z.B. als LASER Keramiken
- Beeinflussung elektrochemischer Eigenschaften



2.4.4 Anwendungen von Nanopartikeln

Nanopartikel für die Synthese photonischer Bandmaterialien (Photonik)

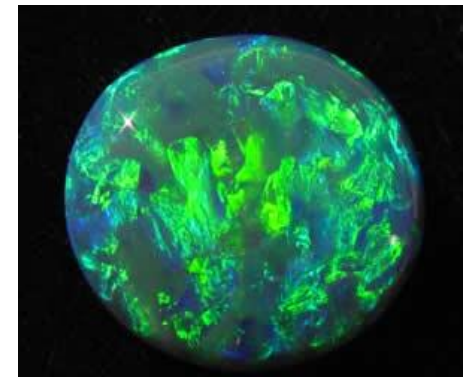
Beispiel: Inverse Opale (Materialien mit einer photonischen Bandlücke)

Vorgehensweise

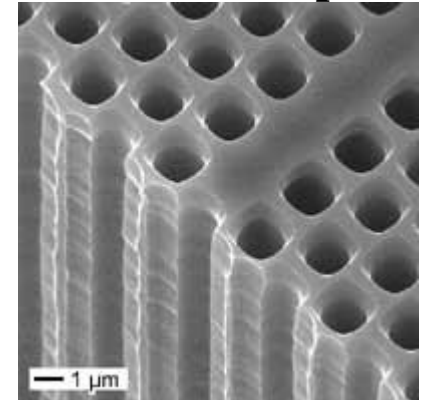
1. Synthese von monodispersen kolloidalen Partikeln, z.B. bestehend aus PMMA
2. „Kristallisation“ der kolloidalen Partikel, d.h. Ausbildung einer 3D Struktur \Rightarrow Templatkristall
3. Imprägnierung mit einem „Precursor“
4. Umsetzung des Precursors zum Festkörper und Entfernung des Templates

\Rightarrow Kristall mit einer photonischen Bandlücke

Natürlicher Opal



Inverser Si-Opal



2. Synthesetechniken der Materialtechnologie

2.5. Einkristallzuchtverfahren

2.5.1 Czochralski Methode

2.5.2 Zonenschmelzen

2.5.3 Bridgman-Stockbarger Methode

2.5.4 Traveling Solvent Floating Zone Methode

2.5.5 Gasphasenabscheidung

2.5.6 Einkristallzucht aus der Lösung

2.5.7 Anwendung von Einkristallen

2.5.1 Czochralski Methode

Ziehen von Kristallen aus einer Schmelze

Ablauf

- Einschmelzen der Startmaterialien
- Einbringen eines Impfkristalls
- Schulterbildung
- Wachsen durch Herausziehen unter Rotation

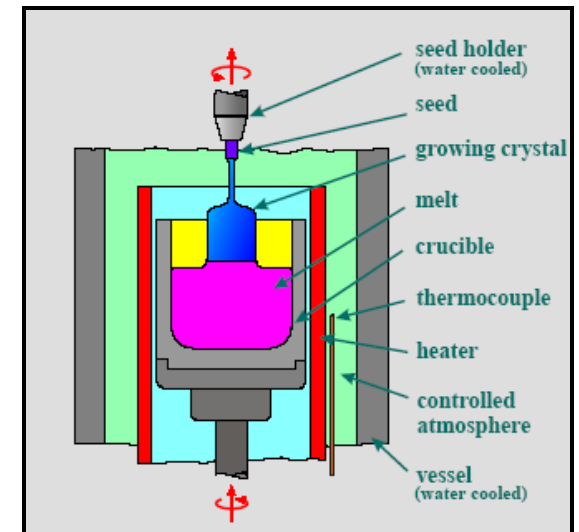
Beispiele für erfolgreiche Zucht von Einkristallen

Elemente: Si, Ge, Sn, Bi, Au

Verbindungen: AlSb, InSb, GaSb, CsJ, KBr, CaF₂, BaF₂, ...

Probleme bei dotierten Kristallen (Halbleitern)

- Einschleppen von Verunreinigungen
- Segregation von Dotierungen, da $C_{\text{fest}}/C_{\text{flüssig}} < 1$ und für jede Komponente unterschiedlich ist \Rightarrow Anreicherung in der flüssigen Phase
- Konzentrationsgradient der Dotierung im Kristall



2.5.1 Czochralski Methode

Einkristallzucht von Silicium

Ausgangsmaterial: Polykristallines Silicium

Vorgehen

- **Schmelze des polykristallinen Si in Quarztiegel**
($T_m(\text{Si}) = 1412 \text{ }^\circ\text{C}$)
- **Eintauchen eines kleinen Impfkristalls**
- **Langsames Herausziehen des Impfkristalls**
(Dauer ~ 3 Tage)
- **Erhaltener Einkristall:**
~ 50 kg, max. Durchmesser ~ 300 mm (12“)

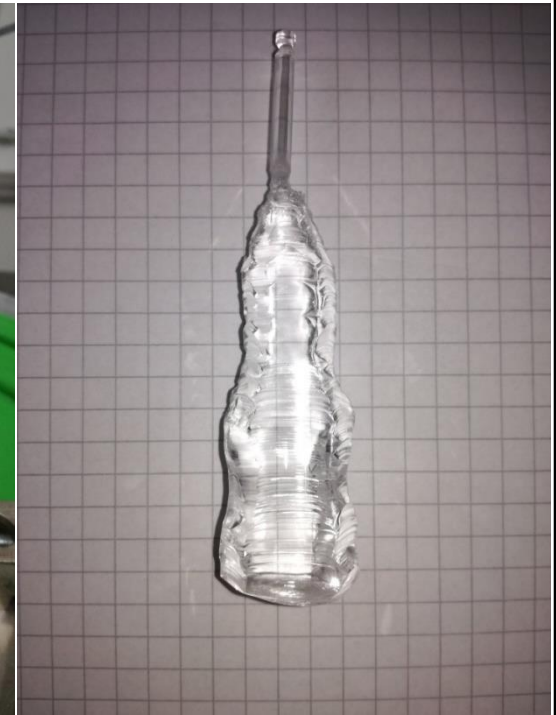
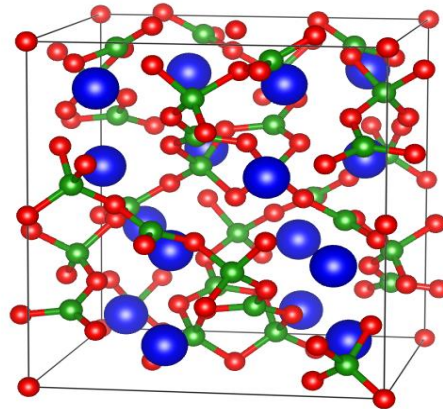
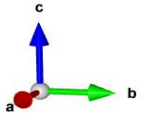
Schneiden in Scheiben liefert 12“ Wafer
⇒ Halbleiterproduktion



2.5.1 Czochralski Methode

Zucht des NLO Materials $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bei $980\text{ }^\circ\text{C}$ (FEE Idar-Oberstein)

Tetragonales Kristallsystem



2.5.2 Zonenschmelzen

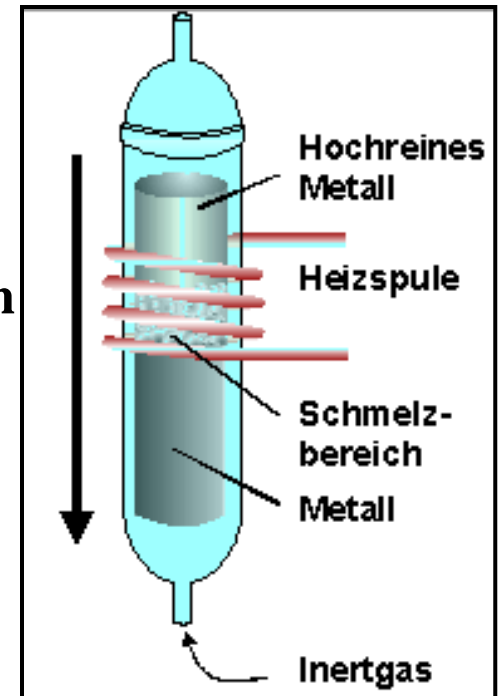
Beispiel: Reinigung und Zucht von Siliciumeinkristallen

Zonenschmelzen in einem Hochfrequenzofen (Pfann 1952)

- Siliziumstab wird an einem Ende induktiv aufgeschmolzen
- Die Spule wird entlang des Stabes bewegt
- Die Verunreinigung sammeln sich in der flüssigen Phase und damit am Ende des Einkristalls, da sie sich besser in der flüssigen Phase lösen

- Segregationskoeffizient: $k_0 = \frac{C_{\text{fest}}}{C_{\text{flüssig}}} < 1$

- n Iterationen: $k_n = (k_0)^n = 0$ für $n \rightarrow \infty$



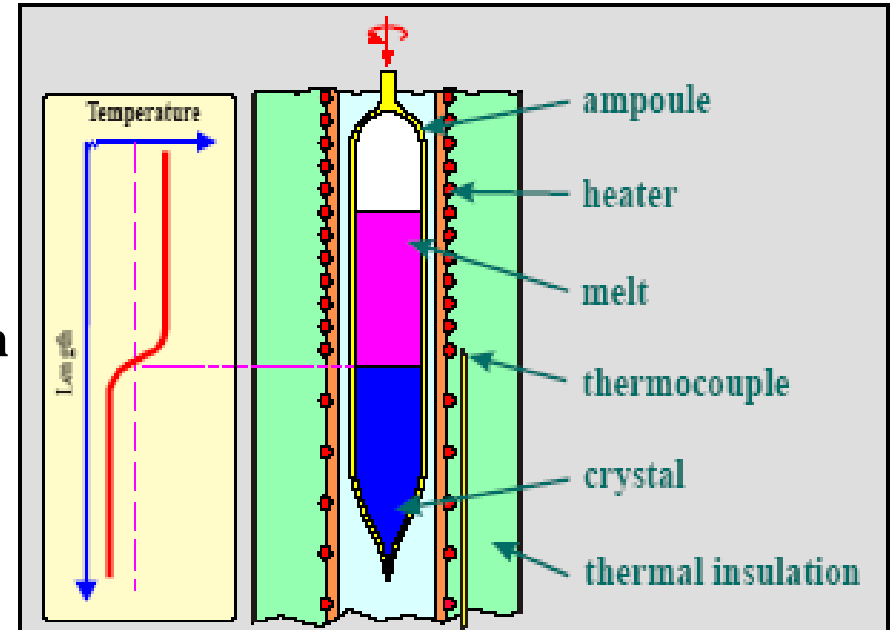
Element	k_0
Li	0,01
B	0,8
Al	0,002
P	0,35
As	0,3

2.5.3 Bridgman-Stockbarger Methode

Bei diesen Methoden wird ein räumlicher oder zeitlicher Temperaturgradient zur Einkristallzucht ausgenutzt

Ablauf

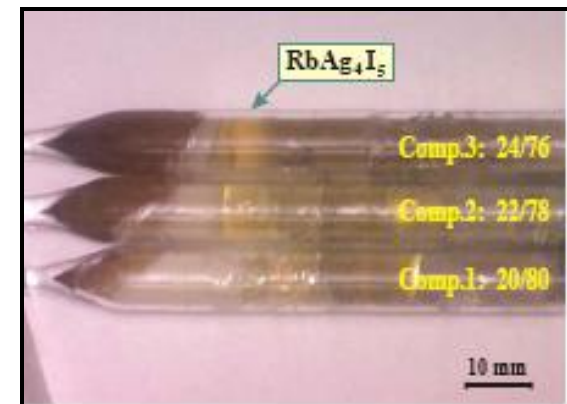
- Einbringen der Startmaterialien in einer (Quarz)ampulle und Abschmelzen der Ampulle
- Aufheizen bis zur Schmelze
- Durchführen der Ampulle durch einen T-Gradientenofen



Beispiele

Binäre Halogenide: LiI , LaCl_3 , PrCl_3 ,

Ternäre Halogenide: $\text{RbI} + 4 \text{AgI} \rightarrow \text{RbAg}_4\text{I}_5$



2.5.4 Travelling Solvent Floating Zone Methode

Kristallisation durch lokales Aufschmelzen eines Grünkörpers (green body)

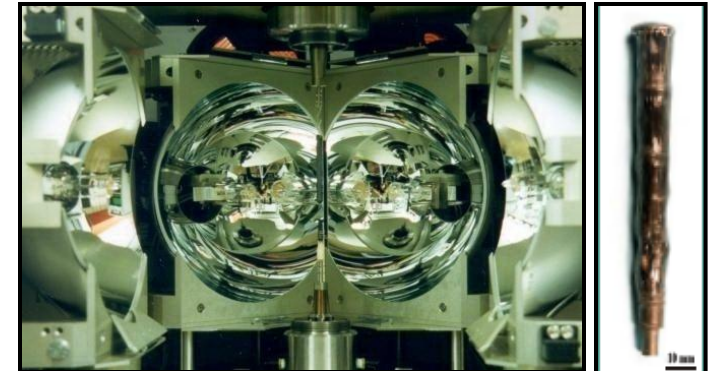
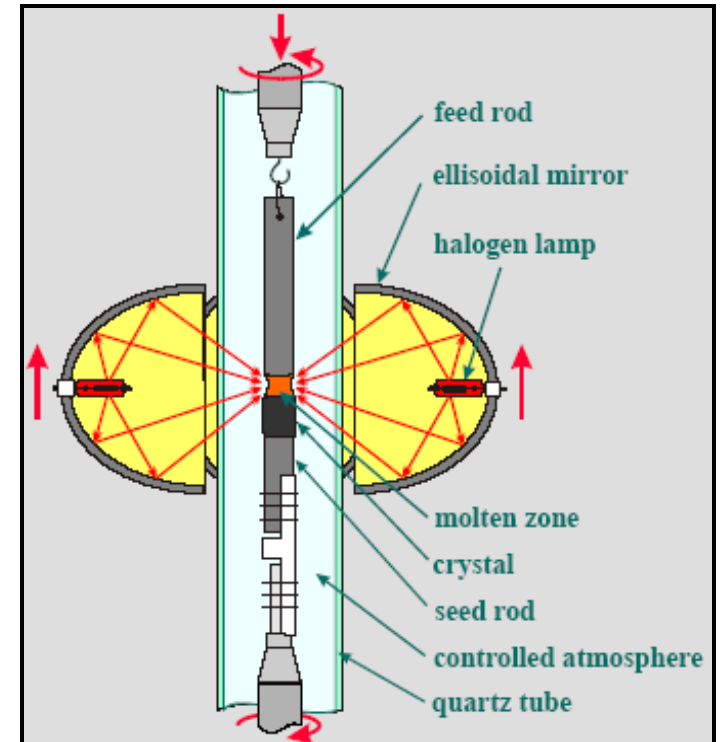
Ablauf

- Mischen und Kalzinieren der Startmaterialien
- Isostatisches Pressen und Sintern
- Vorsintern des Grünkörpers
- Bildung einer Schmelzzone durch IR-Heizung (Halogenlampen in ellipsoiden Spiegeln)
- Kristallwachstum durch Bewegung des Fokus der Spiegel

Beispiele für erfolgreiche Zucht von Einkristallen

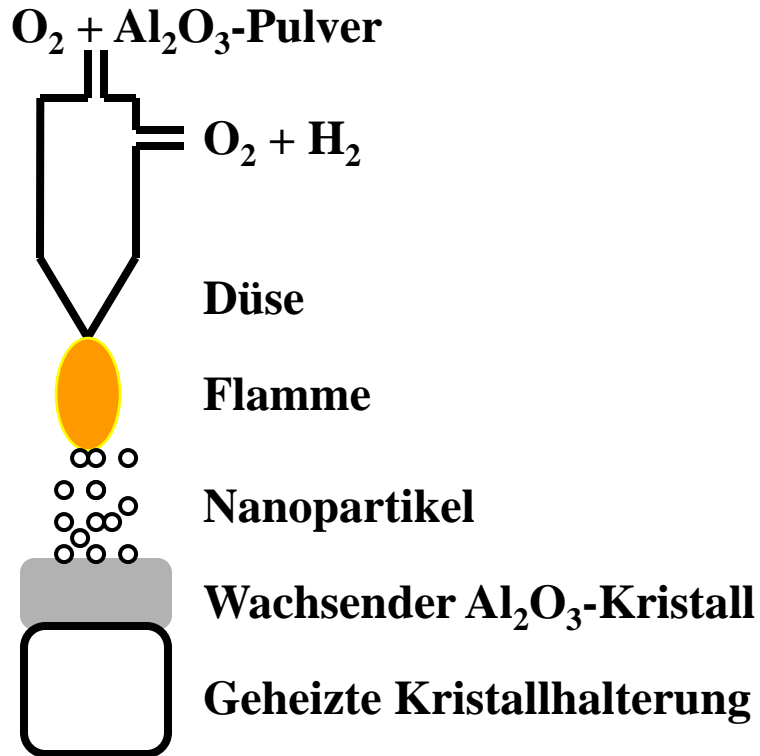
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$, Ln_2CuO_4 (Ln = La, Nd)

LaMnO_3 , $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Ln = Y, Pr, Nd)

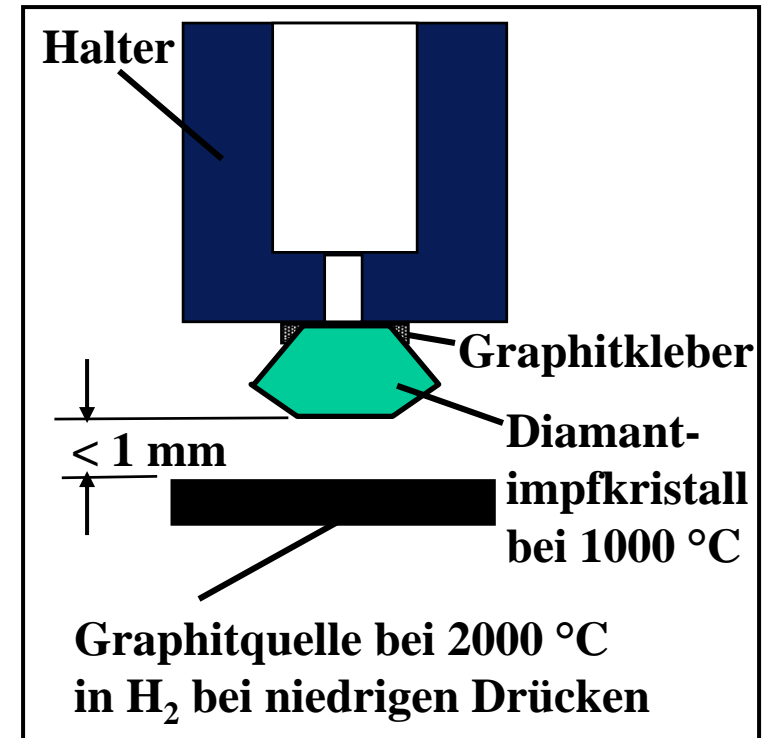


2.5.5 Gasphasenabscheidung

Zum Wachstum von Kristallen von hochschmelzenden Materialien (Al_2O_3 , Diamant)



Wachstum von Diamantkristallen



Züchtung von künstlichen Edelsteinen

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ (Rubin)

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ (Saphir)

C (Diamant)

Hoher ökonomischer Gewinn beim Überschreiten bestimmter kritischer Gewichte, z.B. von 1 Karat

2.5.6 Einkristallzucht aus der Lösung

Zucht von Einkristallen ausgehend von löslichen Substanzen, wobei Kristallisation durch Überschreiten des Löslichkeitsproduktes erzielt wird

Fällungsbedingung für ein AB Salz

$$c_{AB} > (K_L)^{1/2} \quad K_L = c_A \cdot c_B = c_{AB}^2 \text{ [mol}^2\text{l}^{-2}] = f(T, p, \text{Ionenstärke, Lösungsmittel, etc.)}$$

Beispiel

Löslichkeitsprodukt von HgS: $K_L = 1 \cdot 10^{-54} \text{ mol}^2\text{l}^{-2}$

Grenzkonzentration:

$$c_{\text{Hg}^{2+}} = 10^{-27} \text{ mol l}^{-1}$$

\Rightarrow 1 Hg²⁺-Ion pro m³ Wasser

\Rightarrow 0.5 mg HgS im Weltozean ($1.4 \cdot 10^{18}$ t H₂O)

\Rightarrow Kristallzucht von HgS aus Lösung unmöglich!

Überschreiten der Grenzkonzentration

Schnell \Rightarrow Fällung (Mikro- bzw. Nanokristallite)

Langsam \Rightarrow Kristallisation (Einkristalle: mm ... cm)

2.5.6 Einkristallzucht aus der Lösung

Methoden zur Überschreitung der Grenzkonzentration

1. Temperaturerniedrigung

Prinzip: Die Löslichkeit nimmt mit fallender Temperatur ab

Löslichkeit von KClO_4 in H_2O :

1.3 mol \cdot l $^{-1}$ bei 100 °C

0.14 mol \cdot l $^{-1}$ bei 20 °C

2. Verdampfen des Lösungsmittels

Prinzip: Langsame Konzentrationserhöhung der gelösten Komponenten

Verwendung eines Impfkristalls \rightarrow Abscheidung auf dem Impfkristall

3. Einkondensieren von sekundären Lösungsmitteln

Prinzip: Erniedrigung der Polarität des LM-Gemisches

Diethylether \rightarrow CH_3CN

Tetrahydrofuran (THF) \rightarrow H_2O

