

PC 9

11.04.12

## 0. Motivation

1. Synthese von Festkörpern
2. Struktur und Strukturbestimmung
3. Schwingungen von Festkörpern
4. Bindungen und Elektronische Struktur
5. Oberflächenchemie
6. Kristalldefekte
7. Diffusion in Festkörpern

Buch: • R. J. Borg, G. J. Dienes, „The Physical Chemistry of Solids“,  
Academic Press, 1992  
• S. Elliot, „The Physics and Chemistry of Solids“, John Wiley & Sons  
1997 (Kap. 1)

Quasikristalle: • 5 zählige Symmetrie  
• Kristall aperiodisch  
• Keine Fernordnung, <sup>aber</sup> ~~keine~~ Nahordnung

Graphen: • 1 Schicht des Graphits  
• transparent

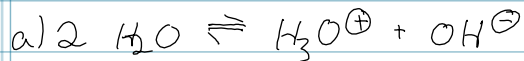
CUS - coordinative unsaturated science  
↳ höhere Reaktivität

Festkörperbestimmung (Struktur)  $\Rightarrow$  Röntgenbeugung, -absorption

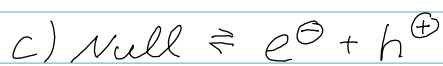
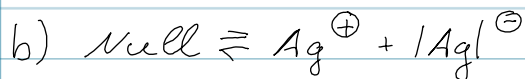
- „Innere Chemie“ von Festkörpern?

$\rightarrow$  Fehlerkonzept: Kenntnis der Fehler als relevante Teilchen

## Fehlerkonzept



⇒ Real minus Ideal:  $|\text{H}^{\ominus}|$  und  $\text{H}^{\oplus}$  Stellen



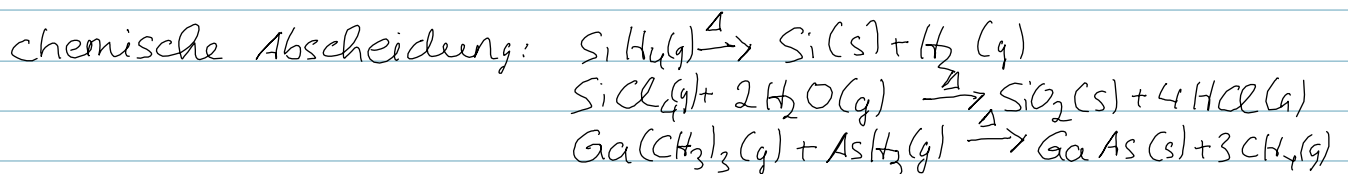
„Innere Chemie“ steuert Eigenschaften von Festkörpern

### Synthese

1. Gas → Fest-Methoden
2. Flüssig → Fest-Methoden
3. Fest → Fest-Methoden

Gasphase: Gasphasenabscheidung ⇒ dünne Schichten, Filme  
↳ fest → gas → fest ⇒ keine Änderung der chemischen Zusammensetzung  
↳ amorphe Strukturen (durch „kalte“ Oberfläche)  
↳ schwere Kontrolle (Zusammensetzung)  
↳ physikalische Abscheidung

Epitaxie: Erhaltung Kristallstruktur (Impfkristall)



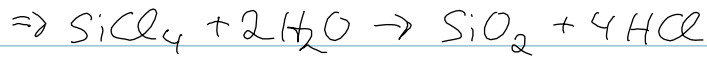
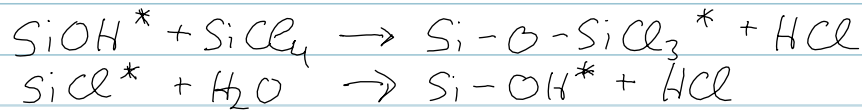
CVD: chemical vapor deposition

Einearer Verlauf ⇒ Arrhenius ⇒ Aktivierungsenergie  
↳ Geschwindigkeitsbestimmender Prozess

Plateau ⇒ Massentransport geschwindigkeitsbest. Prozess

Abfall ⇒ Nebenreaktionen (Abscheidung am Reaktor)

ALD  $\Rightarrow$  Atomic Layer Deposition



\* Surface Species

VLS  $\Rightarrow$  Vapor liquid Solid Mechanism

- $\hookrightarrow$  Legierungsbildung Katalysator + Substanz
- $\hookrightarrow$  Übersättigung des Katalysators
- $\hookrightarrow$  Auskristallisation der Substanz

Flüssig  $\rightarrow$  Fest-Methoden:

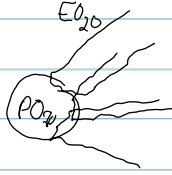
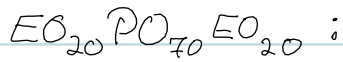
- Czochralski-Verfahren
  - $\hookrightarrow$  Impfkristall  $\Rightarrow$  Aus Schmelze ziehen
- Temperaturgradienten-Verfahren
  - $\hookrightarrow$  Bridgman technique
  - $\hookrightarrow$  Stockbarger tech method
  - $\hookrightarrow$  zone-melting technique
  - $\hookrightarrow$  floating-zone method
- $\hookrightarrow$  Festkörper + Verunreinigung höheres chem. Potential als Schmelze + Verunreinigung
- Flüssigphasenepitaxie
- Verneuil-Verfahren
- Kristallisation aus der Lösung

Gibbssche Phasenregel:  $F = K - P + 2$

$\hookrightarrow$  1 Freiheitsgrad für Druck „verbraucht“

- Hydrothermalsynthese
  - $\hookrightarrow$  arbeiten im überkritischenbereich des Wassers
  - $\hookrightarrow$  Temperaturgradient

- Überkritischer Punkt ( $H_2O$ ):  $T = 374,2^\circ C$ ,  $p = 218,3 \text{ bar}$



- Sol-Gel-Verfahren
  - ↳ Gelbildung erwünscht
  - ↳ Niederschlag unerwünscht
  - ↳ Im überkritischen Zustand trocknen

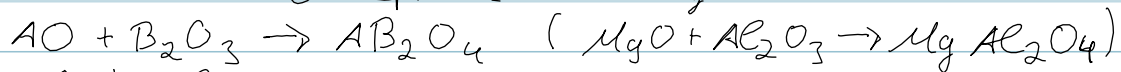
Aerogel:  $\geq 90\%$  Porosität

Xerogel:  $\sim 50\%$  Porosität

Laplace-Gleichung:  $\Delta p = (2 \cdot \gamma_s \cdot \cos \Theta) / r$   
Trocknung  $\Rightarrow$  Kapillareffekt

Fest  $\rightarrow$  Fest-Methoden

- Mechanismus der Spinell-Bildung



$$\frac{d(4x)}{dt} = \frac{R}{4x}$$

$$\hookrightarrow (4x)^2 = 2Rt$$

• Hochdrucksynthese