

Ein direkter Zugang zu metastabilen Festkörpern

Matthew J. Rosseinsky*

Dünne Filme · Festkörperreaktionen ·
Metastabile Verbindungen

In einer kürzlich erschienenen Ausgabe der *Angewandten Chemie* berichteten Jansen und Mitarbeiter^[1] über die Isolierung einer neuen polymorphen Form eines der simpelsten und am häufigsten untersuchten Materialien, des Alkalimetallhalogenids LiBr, das die Autoren in der Wurtzit- anstelle der üblicherweise anzutreffenden Kochsalzstruktur züchten. Die Studie bringt einige wichtige Aspekte ins Spiel bezüglich unserer Möglichkeiten, neue Festkörper aufzufinden und zu isolieren. Die Synthesechemie von Festkörpern und molekularen Spezies unterscheidet sich grundlegend: Während kristalline Festkörpermaterialien meist bei hohen Reaktionstemperaturen synthetisiert werden, findet die Synthese von Molekülen gewöhnlich bei niedrigen Temperaturen in einem Lösungsmittel statt. Verglichen mit der Reaktion zweier diskreter Moleküle ist die Bildung eines kristallinen Feststoffs ein hoch kooperativer Prozess.^[2] Im typischen Fall müssen 10^{23} Partikel translationssymmetrisch angeordnet werden, wobei neue Bindungsmuster sowohl lokal aufgebaut als auch in geordneter Weise durch den gesamten Festkörper fortgepflanzt werden. Besonders ausgeprägt sind diese Unterschiede, wenn der entstehende Festkörper durch Reaktionen zwischen festen Vorstufen gebildet wird. Ein solcher Vorgang erfordert die Diffusion von Atomen über Entfernung im Bereich der Korngröße der Vorstufenpartikel, wobei aufgrund der geordneten, dichten Struktur der festen Reagentien die Diffusion beträchtlich schwieriger ist als in Lösung. Diese wichtige Rolle der Diffusion führt dazu, dass in der konventionellen Festkörpersynthese eine thermodynamische Kontrolle sehr viel häufiger vorkommt als bei Synthesen in Lösung. Bei den hohen Temperaturen, die für eine ausreichende Beweglichkeit der Reaktionspartner benötigt werden, sind die kinetischen Barrieren der Keimbildung, die die Geschwindigkeiten bestimmen, mit der potenziell konkurrierende Phasen entstehen, zu niedrig, um eine Differenzierung der Phasen zu erreichen. In Anbetracht der verfügbaren thermischen Energie können alle konkurrierenden Phasen mit ausreichenden Geschwindigkeiten gebildet werden, sodass das Reaktionsgemisch in seinen thermodynamisch stabilsten Zustand läuft. Im Ergebnis werden die stabilsten Produkte gebildet, ohne dass z.B. das Ausmaß der Strukturumlagerungen, die zum Erreichen der Produktphasen stattfinden, eine Rolle spielen würde (Abbildung 1). Dies

unterscheidet sich grundlegend vom Konzept der funktionalen Gruppen, wonach bestimmte Bindungen in einem komplexen Molekül selektiv gebildet oder gebrochen werden können, weil die Diffusion in Lösung bei relativ niedrigen Temperaturen leicht erfolgt und die kinetischen Barrieren der chemischen Schritte – nicht die des Massetransports – die Reaktivität steuern.

Die Tatsache, dass metastabile Festkörper nur schwer zugänglich sind, schränkt unser allgemeines Verständnis festkörperchemischer Phänomene ein und behindert den

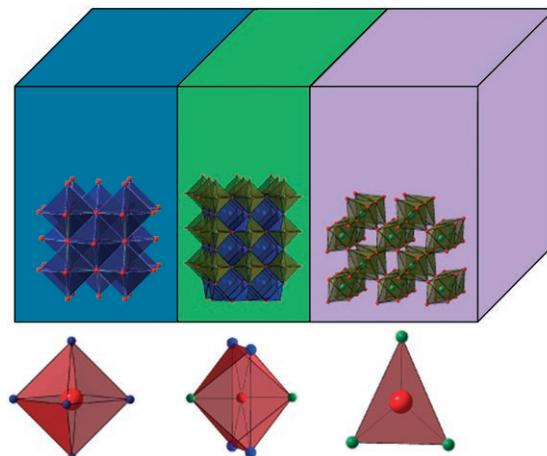


Abbildung 1. Festkörperreaktionen zur Bildung neuer kristalliner Strukturen aus festen Vorstufen benötigen einen Massetransport gekoppelt mit einer massiven Umorganisation der atomaren Koordinationsumgebungen. Im gezeigten Fall reagieren die beiden Phasen BaO und TiO₂ zum ternären Oxid BaTiO₃, das an der Grenzfläche zwischen zwei reagierenden Oxidpartikeln gebildet wird. Die Partikel sind als Quader dargestellt (BaO blau, TiO₂ violett, BaTiO₃ grün). Die Koordinationszahl von Ba steigt von 6 auf 12 (Koordinationspolyeder und Ba-Atome blau), während die Koordinationszahl von Ti bei 6 bleibt (Koordinationspolyeder oliv, Ti hellgrün). Die Sauerstoffanionen (rote Kugeln) in TiO₂ wechseln von dreifacher und sechsfacher Koordination in eine gemischte Koordinationsumgebung aus vier und zwei Nachbarn im Pekowskit. Die Koordinationsumgebungen des Anions sind als rote Polyeder unter den kationenzentrierten Polyedern der Festkörperstruktur dargestellt. Die Bildung der Produktstruktur erfordert eine sehr beträchtliche Umlagerung der Strukturen der Ausgangsmaterialien, was durch hohen Temperaturen, wie sie für den Massetransport an die Grenzfläche benötigt werden, möglich wird. Bei den Tieftemperaturwachstumsmethoden, die zur Erzeugung des metastabilen Wurtzit-LiBr verwendet wurden, ist keine so starke Diffusion nötig, sodass die Konkurrenz zwischen den Phasen kinetisch kontrolliert ist, und zwar über die Leichtigkeit, mit der die Phasen auf dem Substrat nukleieren können.

[*] Prof. M. J. Rosseinsky

Department of Chemistry, University of Liverpool
Liverpool L69 7ZD (Großbritannien)
E-Mail: m.j.rosseinsky@liv.ac.uk

Zugang zu technisch nützlichen Materialien. Festkörperstrukturen, die einer bestimmten Art von Ionen eine hohe Beweglichkeit ermöglichen, können kinetisch kontrollierte Reaktionen fördern, sodass der Einbau oder die Entfernung eines beweglichen Ions Materialien ergeben kann, die bei höheren Temperaturen metastabil sind. Ein Beispiel ist der reversible Einbau von Lithiumionen in Batteriematerialien wie $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$.^[3]

Aus der obigen Überlegung lässt sich ableiten, dass das Absenken der Diffusionsbarriere eine allgemeine Strategie zur Erzeugung metastabiler Festkörpermaterialien ist. In vielen Fällen, falls das Wirtssystem keine Inter-/Deinterkalkation ermöglicht, wird man jedoch einen anderen Synthesearnsatz benötigen. Ein allgemeines Vorgehen besteht darin, das Kristallwachstum auf einer Oberfläche ablaufen zu lassen, da die Beweglichkeit eines Moleküls auf der Oberfläche sehr viel höher ist als in der Volumenphasen eines Materials. Komplexe Oxidphasen,^[4,5] die durch konventionelle Synthesen nicht zugänglich sind, wurden durch Molekularstrahlepitaxie (MBE)^[6] und gepulste Laserabscheidung (PLD)^[7,8] mit In-situ-Echtzeitüberwachung des Wachstumsprozesses durch RHEED^[9] (Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion) gezüchtet. Diese Methoden erfordern eine geringe Beweglichkeit in der Volumenphase (um Interdiffusion zu verhindern, die eine gebildete metastabile Phase zerstören würde) bei gleichzeitig hoher Oberflächenbeweglichkeit. Mit anderen Worten findet die Reaktion ausschließlich in der Oberflächenschicht statt, und der neu gebildete Festkörper bleibt unterhalb dieser Schicht „eingefroren“ zurück. Das Produkt ist auf jeder Stufe des Wachstumsprozesses kristallin – und muss es auch sein, damit eine wirksame In-situ-Überwachung möglich ist. Die Heteroepitaxie der neuen Phase mit dem Substrat verursacht eine mechanische Spannung, die nicht nur die physikalischen Eigenschaften des Materials ändern kann (z.B. kann SrTiO_3 von einem quantenparaelektrischen in ein ferroelektrisches Material umgewandelt werden),^[10] sondern auch dessen chemische Zusammensetzung.^[4] Dieser Effekt der mechanischen Spannung, Materialien in Form dünner Filme zu stabilisieren, wirkt auf die Energetik der konkurrierenden Phasen. Anders als bei der Verkürzung der Interdiffusionslänge wird also keine kinetische Kontrolle ausgeübt. Ein Beispiel für ein als dünne Filme erhältliches Material, das sonst nur unter Hochdruckbedingungen zugänglich ist, ist BiMnO_3 .^[11]

Synthesen von metastabilen Festkörpern in Lösung^[12] beruhen auf der Verwendung amorpher Vorstufen, in denen die reaktiven Ionen durch Ausfällung oder Kondensation aus einem Sol-Gel oder durch verwandte Methoden^[13] gleichmäßig verteilt worden sind, wodurch die Diffusionsentferungen vom Mikrometerbereich (typische Korngrößen) in den Ångström-Bereich verkürzt werden. Andere Methoden zur Herstellung kinetisch stabilisierter Materialien sind die Solvothermalsynthese, bei der das Kristallisat aus einer Lösung bei erhöhter Temperatur gebildet wird,^[14] und dampfbasierte Synthesen.^[15] In jüngerer Zeit wurden auch mehrstufige Dünnpfilmmethoden entwickelt,^[16] die nicht auf der Oberflächenreaktivität alleine beruhen, sondern die vorab homogene Vorstufen erzeugen, die in einem Folgeschritt zum Kristallkeim einer metastabilen kristallinen Phase reagieren.

Dieser Ansatz unterscheidet sich von den schichtweisen Wachstumsverfahren dahingehend, dass die Nukleation der Produktphase im gesamten Material stattfindet statt nur auf der Oberfläche. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass die reagierenden Atome in der Vorstufe ausreichend vermischt werden, sodass die Diffusionsbarrieren aufgehoben werden und nur die Nukleationsbarrieren übrig bleiben, die ähnlich (aber nicht identisch) mit den Barrieren molekularer chemischer Reaktionen in Lösung sind. Wenn z.B. dünne Metall- und Chalkogenschichten bei niedrigen Temperaturen abwechselnd abgeschieden und in einem anschließenden Schritt umgesetzt werden, wird die Nukleation eines metastabilen Produkts wie Mo_3S bevorzugt,^[17] sofern die einzelnen Schichten eine kritische Dicke nicht überschreiten.^[18] Durch Atomstrahlabscheidung einer ungeordneten, amorphen Mischung der Reagentien bei tiefen Temperaturen auf ein kaltes Substrat (wo, anders als bei MBE und PLD, aufgrund fehlender Oberflächenbeweglichkeit bei den Abscheidungstemperaturen keine Reaktion stattfindet) gelingt es, die Diffusionsbarrieren weiter abzusenken. Anschließende Reaktionen können bei noch tieferen Temperaturen ausgeführt werden, was einen Zugang zu AgNO_3 direkt aus Ag, O und N bietet und die Isolierung von AgO ermöglicht, wobei beide Spezies beim Erwärmen von der Abscheidungstemperatur von 77 K auf Raumtemperatur entstehen.^[19]

In der hier besprochenen Studie von Jansen et al.^[1] wurde die Tieftemperaturabscheidungsroute in eine andere Richtung geführt, indem der Syntheseschritt für die amorphe Vorstufe weggelassen wurde. Durch Abscheidung von LiBr bei tiefer Temperatur und niedrigem Druck wurde auf einer Reihe von Substraten die Wurtzit-Phase, in der sowohl Li als auch Br vierfach koordiniert vorliegen, direkt isoliert. Normalerweise kristallisiert LiBr in der oktaedrischen Kochsalzphase. Die direkte Bildung der metastabilen Phase ist Ergebnis einer hohen Beweglichkeit selbst bei der tiefen Wachstumstemperatur (was wiederum an die schichtweise operierenden MBE-Hochtemperaturwachstumsmethoden erinnert; In-situ-Untersuchungen würden aufdecken, ob eine kurzelebige, amorphe Zwischenstufe beteiligt ist). Dies ermöglicht die direkte Nukleation einer kristallinen Phase mit der niedrigsten Bildungsbarriere.

Tatsächlich agieren die amorphen LiBr-Vorstufen, die durch Abscheidung bei der niedrigsten Substrattemperatur gebildet werden, beim Erwärmen als Keimbildner für die stabile Kochsalzphase. Dies steht im überraschenden Gegensatz zu dem Befund, dass bei -50°C eine direkte Bildung der Wurtzit-Struktur aus der Dampfphase stattfindet. Das direkte Wachstum eines kristallinen Materials aus der Dampfphase auf dem Substrat verläuft über eine andere Route als die Abscheidung eines amorphen Feststoffs mit anschließender Keimbildung und Wachstum. Im Temperaturbereich zwischen der Abscheidung amorpher und stabiler Kristalle steht genügend thermische Energie für eine beträchtliche Oberflächendiffusion zur Verfügung, sodass eher kristallines als amorphes Produkt gebildet wird (unter der Annahme, dass kristalline Phasen energetisch stabiler sind als amorphe Phasen der gleichen Zusammensetzung). Die Atome haben hier die Möglichkeit, sich zu einer periodischen Struktur anzuordnen. Die Vierfachkoordination wird auf eine

kinetisch einfache Weise erreicht, wenn sie mit einer anderen periodischen Struktur konkurriert (hier mit der Sechsachskoordination) statt mit einer amorphen Phase. Die Nukleationsbarriere zur Bildung einer Struktur mit vier Nachbarn ist niedriger als für sechs Nachbarn. Man kann spekulieren, dass die weniger dichten, niedriger koordinierten Phasen, wie sie nach Abscheidungen bei niedrigem Druck experimentell gefunden werden, leichter zugänglich sind, weil weniger Atome in der ersten Koordinationssphäre angeordnet werden müssen. Sobald diese Anordnung in den ersten Nukleationsereignissen festgelegt wurde, bewirkt die lokale Epitaxie, die auf die kinetisch erzeugte erste Produktschicht einwirkt, dass ebendiese Phase vorherrscht. Durch räumlich eingeschränktes Wachstum im Innern von Nanoröhren können z.B. niedrig koordinierte Alkalimetallhalogenidstrukturen erzwungen werden.^[20]

Die Autoren diskutieren die energetische Lage konkurrierender stabiler und metastabiler Phasen mit dem Konzept einer „Energielandschaft“,^[21] die von allen zugänglichen Strukturen besetzt ist. Ähnliche Konzepte werden auch in anderen Forschungsbereichen wie der Proteinfaltung, in denen mannigfache Energieminima eine Rolle spielen,^[22] verwendet. Um potenziell zugängliche Festkörperstrukturen aufzufinden, wurde eine Bandbreite von Ansätzen verwendet (siehe Beispiele in Lit. [23,24]), die auf die Art von Chemie zurechtgeschnitten sein können, die für die Herstellung des interessierenden Materials benötigt wird. So können z.B. Template identifiziert werden, die eine gegebene Zeolith-Architektur stabilisieren.^[25]

Die Synthese der computergestützt identifizierten Systeme bleibt jedoch als Herausforderung bestehen: Ob chemisches Verhalten hinreichend genau festgelegt werden kann, um zu einer spezifischen Struktur zu gelang, wird davon bestimmt, wie flexibel die Bindungsgeometrien der beteiligten Elemente und wie hoch ihre Umorganisationsbarrieren sind. Bei ionischen Bindungsverhältnissen gibt es eine Vielzahl konkurrierender Strukturen, die den geforderten Bindungsweisen Genüge tun können (letztlich kann dies auf die Kugelsymmetrie des Coulomb-Potentials zurückgeführt werden). Im Fall stärker gerichteter, koordinativer und kovalenter Bindungen können ausgedehnte Netzwerke aus Knoten und Abstandhaltern erzeugt werden,^[26] die vorab identifizierte Topologien einnehmen,^[27] und Modellierungsstrategien können es ermöglichen, die resultierenden Strukturen der Synthesereaktionen vorherzusagen.^[28] Dennoch verbleiben grundlegende Unterschiede zwischen der homogenen organischen Reaktion funktioneller Gruppen in einer einzelnen Lösungssubstanz und der Bildung einer Festkörperproduktphase aus einem mehrphasigen heterogenen Reaktionssystem (entweder durch eine klassische Festkörperreaktion oder als Festkörperprodukt gelöster Reagentien, etwa bei der Solvothermal synthese). Der entscheidende Unterschied ist, dass das Produkt Grenzflächen zu den umgebenden Phasen bildet. Der Mechanismus, mit dem ein neuer Festkörper entsteht, umfasst die Bildung eines Kristallkeims des Produkts und sein anschließendes Wachstum. Damit der Kristallkeim der Produktphase gebildet werden kann, muss die ungünstige Grenzflächenenergie bezüglich der Umgebung überwunden werden. Diese Barriere kann steuern,

welche der konkurrierenden Phasen gebildet wird, falls der Prozess unter kinetischer Kontrolle abläuft.

Selbst im Fall von Netzwerkstrukturen, wo die räumliche Anordnung der koordinativen und kovalenten Bindungen die möglichen Produktphasen einschränkt, wird die Leichtigkeit, mit der ein translationssymmetrisches periodisches Material gebildet wird, weitgehend von der Reversibilität der Bindungsbildung bestimmt. Auf Koordinationsbindungen beruhende Systeme, die über bereitwillig reversible Bindungsbildungsreaktionen als „Fehlerkorrekturmekanismus“ verfügen, kristallisieren leichter als ausgedehnte Strukturen auf der Basis von C-C-Bindungen. Reversible Reaktionen für die Anordnung von kristallinen Festkörpern auf der Basis von Hauptgruppenelementbindungen wurden kürzlich entwickelt,^[29] und die Kontrolle der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, wie sie durch die Baustein-Architektur ermöglicht wird, kann auch auf amorphe^[30] und kristalline Materialien übertragen werden. Der derzeitige Fokus auf der Struktur- und Energievorhersage kristalliner Materialien spiegelt die Vorrangstellung von Beugungsmethoden wider, obschon mannigfache amorphe Phasen selbst bei einer einzelnen Zusammensetzung zugänglich sein können.^[31] Eine prädiktive Theorie, die sowohl kristalline als auch amorphe Systeme handhabt, sollte die neuartigen Strukturkonzepte heranziehen, die mithilfe der modernen lokal und in mittleren Reichweiten operierenden Beugungstechniken zum Vorschein kommen.^[32]

Online veröffentlicht am 29. September 2008

- [1] Y. Liebold-Ribeiro, D. Fischer, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4500–4503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4428–4431.
- [2] J. W. Christian, *The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [3] P. G. Bruce, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1456.
- [4] G. Logvenov, I. Bozovic, *Phys. C* **2008**, *468*, 100.
- [5] W. Tian, J. H. Haeni, D. G. Schlom, E. Hutchinson, B. L. Sheu, M. M. Rosario, P. Schiffer, Y. Liu, M. A. Zurbuchen, X. Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *022507*.
- [6] B. A. Joyce, T. B. Joyce, *J. Cryst. Growth* **2004**, *264*, 605.
- [7] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Science* **1998**, *280*, 1064.
- [8] L. Yan, H. J. Niu, C. A. Bridges, P. A. Marshall, J. Hadermann, G. van Tendeloo, P. R. Chalker, M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4539.
- [9] G. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1888.
- [10] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craig, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, D. G. Schlom, *Nature* **2004**, *430*, 758.
- [11] A. M. dos Santos, S. Parashar, A. R. Raju, Y. S. Zhao, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **2002**, *122*, 49.
- [12] J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1265.
- [13] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1427.
- [14] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **2002**, *27*, 15.
- [15] C. W. Dunnill, H. K. Edwards, P. D. Brown, D. H. Gregory, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7060.
- [16] R. Schneidmiller, A. Bentley, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3142.

- [17] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science* **1995**, *270*, 1181.
[18] R. Schneidmiller, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5894.
[19] D. Fischer, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3488.
[20] J. Sloan, S. J. Grosvenor, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, M. L. H. Green, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1156.
[21] J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 307.
[22] D. J. Wales, M. A. Miller, T. R. Walsh, *Nature* **1998**, *394*, 758.
[23] C. C. Fisher, K. J. Tibbets, D. Morgan, G. Ceder, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 641.
[24] A. R. Oganov, C. W. Glass, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 1.
[25] D. W. Lewis, D. J. Willock, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, G. J. Hutchings, *Nature* **1996**, *382*, 604.
-
- [26] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
[27] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Edaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
[28] C. Mellot-Draznieks, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4348.
[29] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166.
[30] J. X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574.
[31] M. C. Wilding, M. Wilson, P. F. McMillan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 964.
[32] S. J. L. Billinge, I. Levin, *Science* **2007**, *316*, 561.

Accelerate your chemical reactions with a new and improved resource.

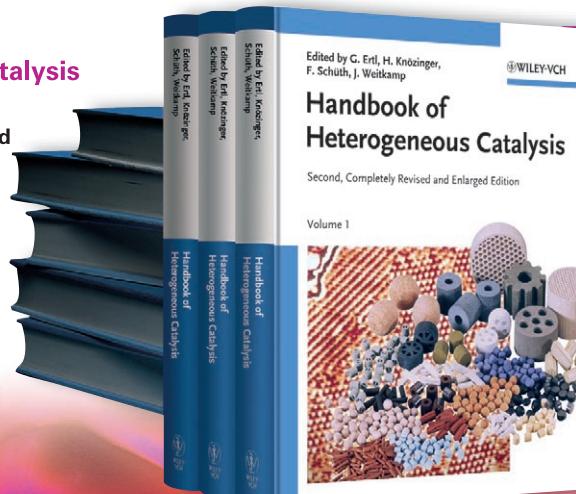
Handbook of Heterogeneous Catalysis

Eight Volumes
2nd Completely Revised and Enlarged Edition

February 2008
4270 pages
2000 figures
Hardcover

Print ISBN:
978-3-527-31241-2

Online ISBN:
978-3-527-61004-4



Print edition: ► www.wiley.com/go/hetcat

Online edition: ► www.interscience.wiley.com/reference/hetcat

Benefits include:

- Outstanding editors including **Gerhard Ertl**, winner of the **2007 Nobel Prize in Chemistry**
- Well-known authors representing the "Who's Who" in catalysis
- New edition with 80% more content
- Comprehensive knowledge for a multi-billion dollar business
- Available in print and online

 **WILEY-VCH**

41710804_bu