

AC II Praktikum SoSe 04

Julia Blechinger, Sandra Christian
Saal K
Assistent: Florian Stadler
Durchführung: 27.4. - 29.4. 04

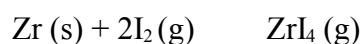
Protokoll zur Präparatengruppe 10: chemischer Transport Reinigung von Molybdäntrioxid (MoO_3)

I. Theoretischer Hintergrund

Der chemische Transport (CVD = chemical vapor deposition) ist ein Verfahren um Stoffe zu reinigen und um saubere Einkristalle zu erhalten. Es handelt sich hierbei um eine Transportreaktion. Man unterscheidet 3 grundlegende Arten des chemischen Transportes: Diffusionsverfahren, Konvektionsverfahren, Strömungsverfahren, welche weitgehend auf dem gleichen Prinzip beruhen: Der zu reinigende Stoff wird, zusammen mit einem Transportmittel welches ihn in die Gasphase bringt, in eine Glasampulle eingeschmolzen. Die Enden der Ampulle werden auf unterschiedliche Temperaturen gebracht. Auf der einen Seite verdampft nun das verunreinigte Produkt, und wird zur anderen Seite transportiert wo sich der Reinstoff abscheidet.

Hierbei hängt es von der Reaktion ab, ob der Reinstoff am kälteren oder wärmeren Ende der Ampulle abgelagert wird.

Beim Van- Arkel- de- Boer- Verfahren handelt es sich zum Beispiel um eine exotherme Reaktion:



Die Hinreaktion ist exotherm, die Rückreaktion endotherm. Das saubere Zr wird sich also (durch Zersetzung des ZrI_4) an der wärmeren Stelle der Ampulle abscheiden. Der äußere Zwang der Temperaturerhöhung wird somit vermindert (Prinzip von Le Chatelier).

Bei der Reinigung von Silicium verhält es sich genau Gegenteilig:



Hier ist die Hinreaktion endotherm, die Rückreaktion allerdings exotherm. Das Reine Silicium scheidet sich somit an der kälteren Stelle der Ampulle ab.

Weiter Anwendungen des CVD sind: Mondverfahren (Reinigung von Nickel)

Erhöhung der Lichtausbeute einer Wolfram- Glühbirne

Strömungsverfahren: Trennung auf Grund einer Temperaturdifferenz, das Transportmittel durchströmt allerdings die Ampulle.

Dieses Verfahren wird vor allem großtechnisch angewandt um Reinmetalle zu produzieren, da ein Verfahren mit geschlossenen Ampullen zu aufwendig wäre. Der Nachteil hierbei ist, dass die gewonnenen Stoffe nicht so rein sind wie bei den nachstehenden Verfahren.

Diffusionsverfahren: Säuberung auf Grund einer Temperaturdifferenz, das Transportmittel ist (konstanter Druck) mit in der Ampulle eingeschmolzen. Der Transportvorgang wird durch eine Partialdruckdifferenz am induziert.

Konvektionsverfahren: Hier erfolgt der chemische Transport durch eine Druckdifferenz. (Gesamtdruckgefälle $3\text{bar} < p < 5\text{ bar}$). Um dieses Gefälle zu erzeugen muss die Ampulle senkrecht gestellt werden. Durch eine Temperaturdifferenz kann sich somit eine Druckdifferenz ausbilden.

Damit ein chemischer Transport möglich ist müssen Hin- und Rückreaktion- mit äquivalenter Geschwindigkeit ablaufen. ($K_p = 1$)

Hieraus folgt, dass:

$$\Delta G = -RT \ln K_p = 0$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

Die für den chemischen Transport benötigte Temperatur kann nun rechnerisch ermittelt werden. Man setzt die Werte für ΔH und ΔS (Tabellen) in die Gleichung ein. Hieraus ergibt sich die Ausgangstemperatur X. Um nun die Temperatur für die Enden der Ampulle zu erhalten rechnet man $\pm 50^\circ\text{C}$ auf die Ausgangstemperatur.

$$(T_1 = X - 50^\circ\text{C} ; T_2 = X + 50^\circ\text{C})$$

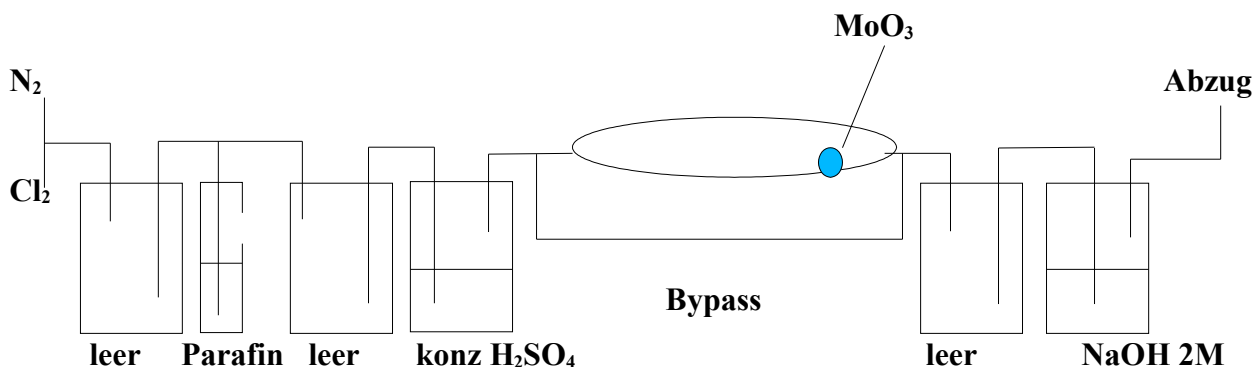
Für die Säuberung von Molybdäntrioxid wird das Diffusionsverfahren angewendet. Es handelt sich hierbei um eine endotherm Reaktion.



Der polykristalline Bodenkörper reagiert also an der heißen Stelle mit dem Chlorgas (Transportmittel) zu MoO_2Cl_2 , der Partialdruck dieses Gases wird somit an der heißen Stelle erhöht. Es diffundiert zur kalten Stelle, wo ein geringer Partialdruck dieses Gases vorliegt (Partialdruckdifferenz). An der kalten Stelle scheidet sich somit das reine MoO_3 ab, das Transportmittel wird wieder frei. Auch hier liegt nun eine Partialdruckdifferenz, allerdings in umgekehrter Richtung vor. Das Chlorgas diffundiert somit wieder zur Stelle mit der heißen Temperatur.

II. Darstellung

Versuchsaufbau:



Durchführung:

Zunächst wird Stickstoff durch die Apparatur geleitet um die enthaltene Luft zu vertreiben. Nach ca. 10 wird (im leichten N_2 Gegenstrom) das zu reinigende Molybdäntrioxid in die noch beidseitig offene Ampulle gefüllt. Es sollte zuvor im Trockenschrank getrocknet und im Exikator über CaCl_2 abgekühlt worden sein. Anschließend wird von Stickstoff auf Chlorgas umgestellt und durch die Apparatur geleitet. Nach etwa 20 Minuten (deutliche Grünfärbung der Apparatur beobachtbar) wird die Ampulle mit Hilfe eines Gebläsebrenners luftdicht abgeschlossen und anschließend für 2 Tage in einen Ofen mit einstellbarem Temperaturgradienten gelegt. An der heißen Stelle wird eine Temperatur von 550°C , an der „kalten“ Stelle eine Temperatur von 450°C eingestellt.

Nachdem die Reaktion abgelaufen ist wird die Ampulle aus dem Ofen genommen, das Glas gebrochen und das gereinigte MoO_3 entnommen. Es handelt sich hierbei um blass grün- gelbe, fast durchsichtige nadelförmige Plättchen.

Ansatz:

1g getrocknetes MoO₃

Ausbeute:

0,07 g MoO₃

Die geringe Ausbeute lässt sich damit erklären, dass (durch einen defekten Temperaturfühler) der Ofen auf eine zu hohen Temperatur geheizt hat.

Hierdurch ist das Glas der Ampulle geschmolzen und Sauerstoff konnte das Chlorgas verdrängen. Der Transportvorgang konnte hierdurch nicht gut ablaufen. Hinzu kommt, dass hierdurch ein Teil des Produktes im Ofen zurückgeblieben ist.

Gemessene Temperaturkurve:

Länge (cm)	7,5	15	30	45	52,5
Temperatur (°C)	240	320	600	745	685

III. Sicherheitshinweise:

MoO₃ : R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken

 R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane

Cl₂: R 23 Giftig beim Einatmen

 R 36/37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut

IV. Literatur