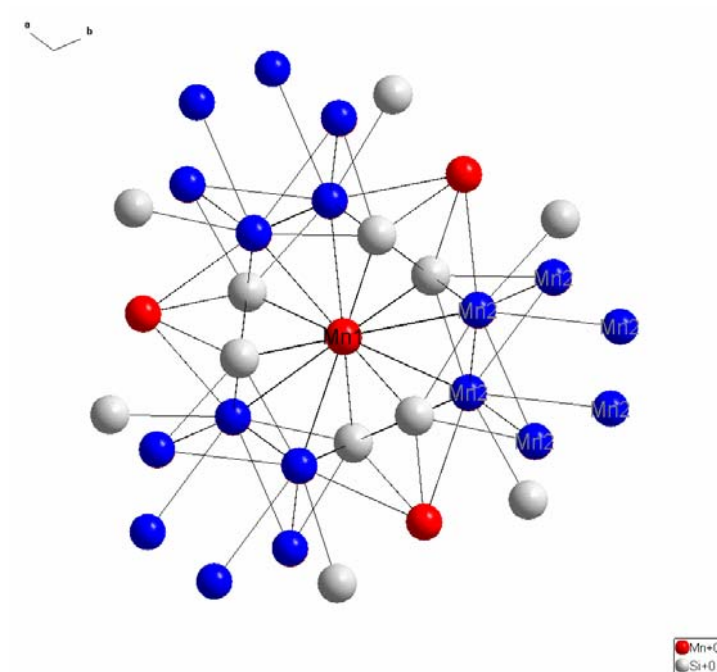
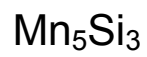


# Syntheseprotokoll

Präparat Nr. 2



von

Sven Siebler

Assistent:  
Hr. Dr. M. Conrad

Wintersemester 2004/2005



## 1. Einleitung

An Silicium-Verbindungen der 4-7 Übergangsmetallgruppe, sowie der Eisengruppe besteht großes Interesse, da diese einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.<sup>[1]</sup> Ein Vorteil dieser Verbindungen ist z.B. eine hohe thermische Stabilität, und die damit verbundenen, vielseitigen Einsatzmöglichkeiten. So wäre z.B. ein Einsatz im Bereich der thermoelektrischen Materialien denkbar, da hier hohe Temperaturen nötig sind, um Materialien mit hohen Leistungskennzahl zu erhalten.<sup>[2]</sup>

Es gibt verschiedene Möglichkeiten diese Art von Verbindungen herzustellen. So ist z.B. eine Festphasensynthese auf Silicium Substraten möglich.<sup>[3]</sup>

Die Methode, die in diesem Fall verwendet wird, ist allerdings die Synthese aus einer Lösung in Metallschmelzen.<sup>[4]</sup>

Seit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhrchen<sup>[5]</sup> ist das Interesse an Nanomaterialien mit speziellen Morphologien Gegenstand der Forschung. Dabei beschränkt sie sich nicht nur auf kohlenstoffhaltige Verbindungen. Da es möglich ist, die Morphologie der hergestellten Verbindungen sehr vielfältig zu variieren, sind sie genau für diese Forschung interessant. Es ist nämlich z.B. möglich  $Mn_5Si_3$  in Form von Nanoröhrchen bzw. Nanokäfigen herzustellen.<sup>[6]</sup>

Dieses ist jedoch nicht Gegenstand dieses Versuches. Die in diesem Protokoll beschriebene Synthese beschränkt sich lediglich darauf, die Verbindungen zu synthetisieren und den Versuch möglichst große Kristalle darzustellen.

## 2. Struktur und Eigenschaften

$Mn_5Si_3$  kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/mcm$  mit den Gitterkonstanten  $a=6.909(2)$  Å und  $c=4.815(1)$  Å.<sup>[4]</sup> Die Struktur besteht in drei Schichten aus Hexagonen und Dreiecken. Die Hexagone sind über Dreiecksflächen verknüpft. So ergeben sich in Richtung der kristallographischen  $c$  Achse antiprismatische Röhren (Abb. 1). Hierdurch ergibt sich eine bevorzugt Kristallisationsrichtung, welche die nadelförmige Morphologie der Kristalle erklärt.

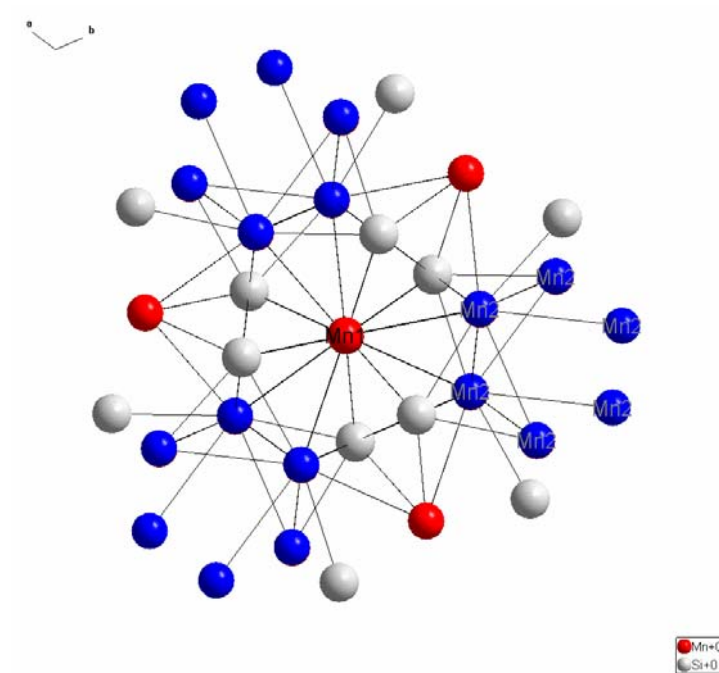


Abb1. Struktur von  $Mn_5Si_3$ . Mn1 (rot), Mn2 (blau), Si (grau)

In der Verbindung liegen zwei Arten von Manganatomen vor (Mn1 und Mn2). Die Koordinationszahlen betragen für das Mn1 KZ=14 (Abb. 2). Dabei wird das Mn1 Atom von 6 Mn2 Atomen (blau) und 6 Silicium Atomen (grau) jeweils verzerrt oktaedrisch umgeben. Desweiteren ist es linear mit zwei weiteren Mn1 Atomen verknüpft.

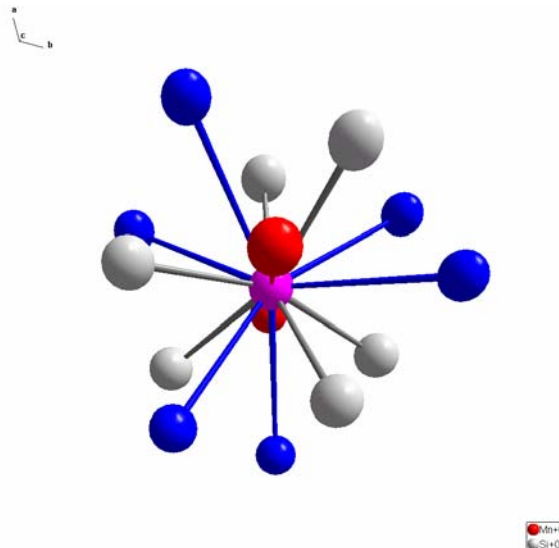


Abb. 2: Koordinationsverhältnisse für das Mn1 Atom

Das Mn2 Atom besitzt die Koordinationszahl 15 (Abb. 3) und wird dabei von 5 Silicium (grau), 4 Mn1 (rot) und 6 Mn2 (blau) Atomen umgeben.

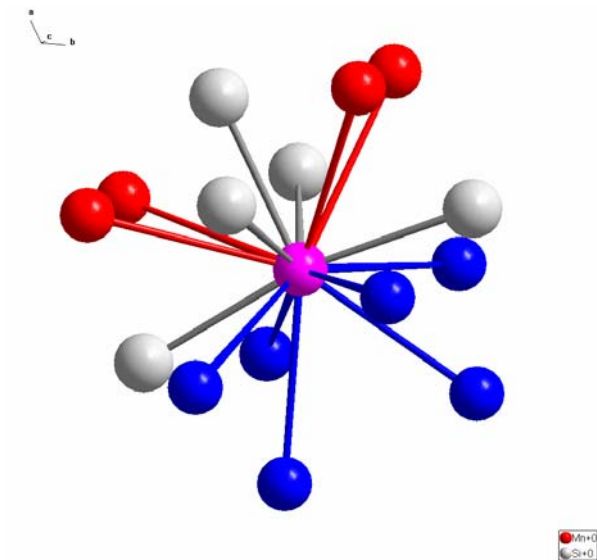


Abb. 3: Koordinationsverhältnisse für das Mn2 Atom

Die Silicium Atome haben eine Koordinationszahl von 11, wobei sie verzerrt quadratisch planar von 4 Mn1 Atomen (rot) und von 5 Mn2 Atomen (blau) verzerrt trigonal bipyramidal umgeben sind. Des Weiteren befinden sich 2 weitere Silicium Atome in Koordination.

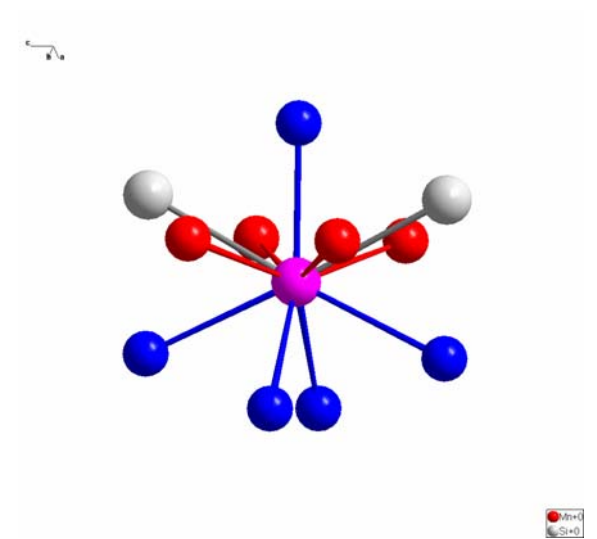


Abb. 4 Koordinationsverhältnisse für das Si Atom

Die Bindungslängen im Kristall betragen:

Si-Si: 274.5 pm

Si-Mn1: 242.1 pm

Si-Mn2: 243.0-267.1 pm

Mn1-Mn1: 240.6 pm

Mn2-Mn2: 282.8-290.8 pm

Kristalldaten<sup>[8]</sup>:

Kristallsystem: hexagonal

Raumgruppe:  $P6_3/mcm$  (Nr.193)

$a = 6.909(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.815(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 199.04 \text{ \AA}^3$

Atompositionen in der Elementarzelle:

Atom	X	Y	Z
Mn1	1/3	2/3	0
Mn2	0.2364	0	1/4
Si	0.5957	0	1/4

In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche Phasen erhalten:

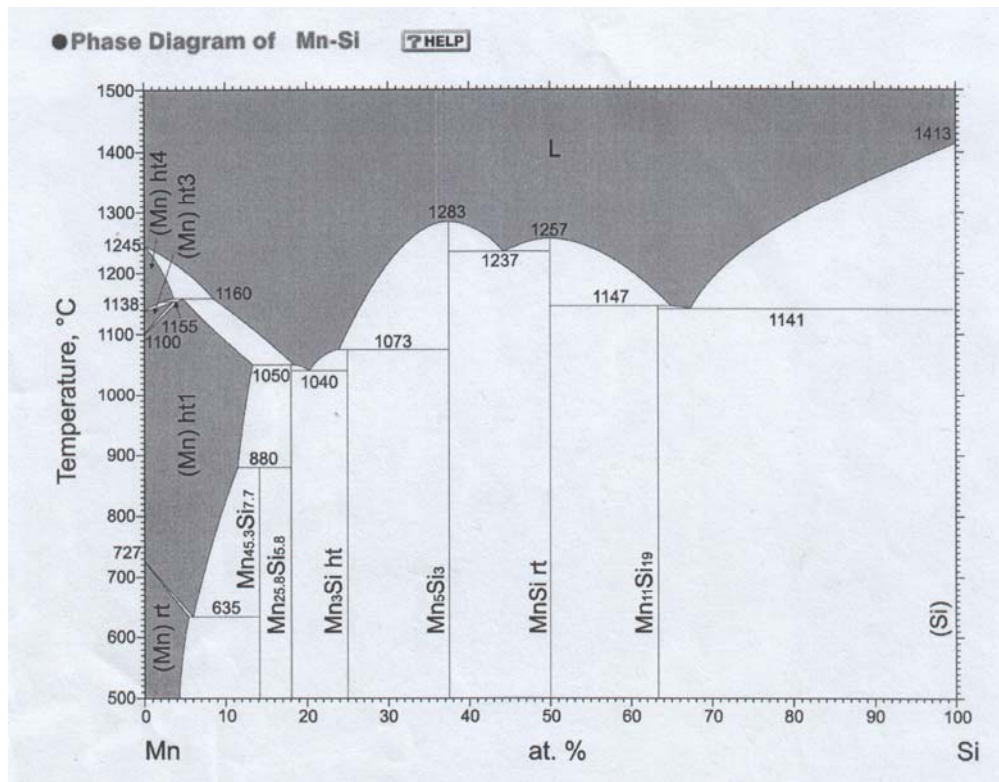


Abb. 5 Phasendiagramm Mn-Si

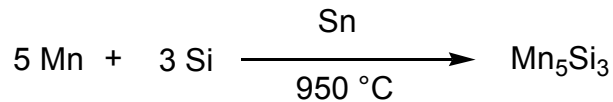
In diesem Phasendiagramm<sup>[7]</sup> wird deutlich, dass bei einer Änderung der Atomverhältnisse der Edukte, sowie durch Temperaturveränderung andere Phasenzusammensetzungen entstehen können.

Problematisch wird dies wenn man bedenkt, dass während der Reaktion evtl. lokal höhere Konzentrationen des einen bzw. des anderen Eduktes vorliegen können. Somit müssen unbedingt die genauen Reaktionsbedingungen eingehalten und die Reaktionsmischung homogenisiert werden.

Eine weitere Eigenschaft des Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ist ein temperaturabhängiger Magnetismus. Oberhalb von 99 K liegt paramagnetisches, sowie unterhalb von 99 K antiferromagnetisches Verhalten vor.

### 3. Synthese

#### 3.1 Reaktionsgleichungen



#### 3.2 Eingesetzte Chemikalien

	Molmasse [g/mol]	Smp. °C	Sdp. °C	Eingesetzte Mengen	Äquivalente
Mangan (Pulver)	54.94	1260	1900	0.77 g (14.02 mmol)	2 eq
Silicium (Pulver)	28.08	1420	2355	0.2 g (7.12 mmol)	1 eq
Zinn (Pulver)	118.60	232	2362	14.55 g (122.68 mmol)	17.5 eq
HCl 37%	36.43	-28	~50	---	---

#### 3.3 Aufbau der Apparatur

Die Reaktion wurde in einer abgeschmolzenen, evakuierten Quarzglasampulle in einem programmierbaren Ofen durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei von Zeit zu Zeit mit einem Thermoelement kontrolliert.

#### 3.4 Durchführung

Die Silizium, Mangan- und Zinnpulver werden in eine ausgeheizte und evakuierte Quarzglasampulle gegeben und diese anschließend unter Vakuum zugeschmolzen. Die Temperatur wird nun mit 300 °C/h auf 900 °C erhöht und für 4 Tage konstant gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 60 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kristalle werden durch Lösen des Flussmittels (Sn) in verd. HCl isoliert.

### 3.5 Ausbeute und Produktbeschreibung

Es werden 0.5 g eines schwarzen Pulvers erhalten, welches einen leicht metallischen Glanz aufweist. Es war nicht möglich besonders große Kristalle zu erhalten. Lediglich unter dem Lichtmikroskop konnten einzelne, nadel- bzw. lattenförmige Kristalle mit einer durchschnittlichen Länge von ca. 0.9 mm und einer Breite von ca. 50 µm isoliert werden.

## 4. Charakterisierung

### 4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (RPD)

Meßparameter:  $\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 1,54180 \text{ \AA}$ ,  $2\theta_{\text{min/max}} = 10^\circ \text{ bis } 60^\circ$

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der Verbindung wurde das Programm CelRef verwendet. Als Ausgangsparameter wurden die Literaturwerte<sup>[4]</sup> eingesetzt:

$$a = 6.909(2) \text{ \AA}, c = 4.815(1) \text{ \AA}, V = 199.04 \text{ \AA}^3$$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms ergab nach 3 Verfeinerungszyklen:

$$a = 6.900(8) \text{ \AA}, c = 4.804(4) \text{ \AA}, V = 198.2 \text{ \AA}^3$$

Die ermittelten Gitterkonstanten stimmen innerhalb der Standardabweichung gut mit den Literaturdaten überein.

Zur Verfeinerung wurden die folgenden Reflexe verwendet:

H	K	L	2T(Obs)	2Th(Cal)	Dif
0	1	0	148.761	148.215	0.0546
1	2	0	398.124	399.064	-0.094
0	1	2	404.593	404.695	-0.0102
1	2	1	444.340	443.076	0.1264
0	3	0	454.631	455.289	-0.0658
1	1	2	460.183	460.359	-0.0176

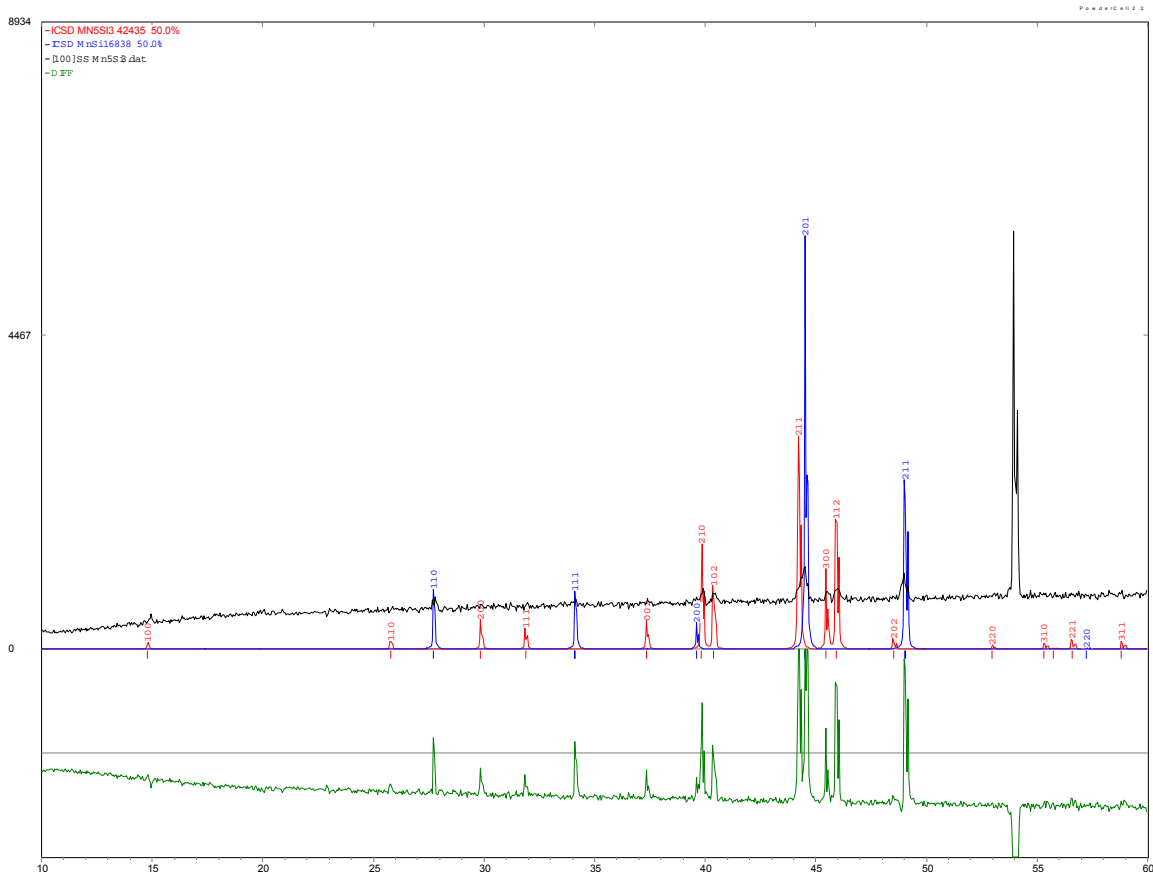


Abb. 6 Diffraktogramm von  $Mn_5Si_3$  und MnSi

Das Diffraktogramm zeigt eindeutig, dass das gewünschte Produkt nicht phasenrein vorliegt. Es sind deutlich die Fremdreflexe 110 und 211 der Phase MnSi zusehen. Des weiteren konnte der Reflex bei  $2\theta = 54$  nicht eindeutig zugeordnet werden. Er passt weder zu einer der möglichen Phasenzusammensetzungen noch zu den Elementen. Alle weiteren Reflexe konnten eindeutig zugeordnet werden.

#### 4.2 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Aufgrund des Phasendiagramms (s. o.) und in Übereinstimmung mit den EDX Ergebnissen wurde festgestellt, dass sowohl die gewünschte Zusammensetzung  $Mn_5Si_3$ , als auch die Phase MnSi synthetisiert wurde.

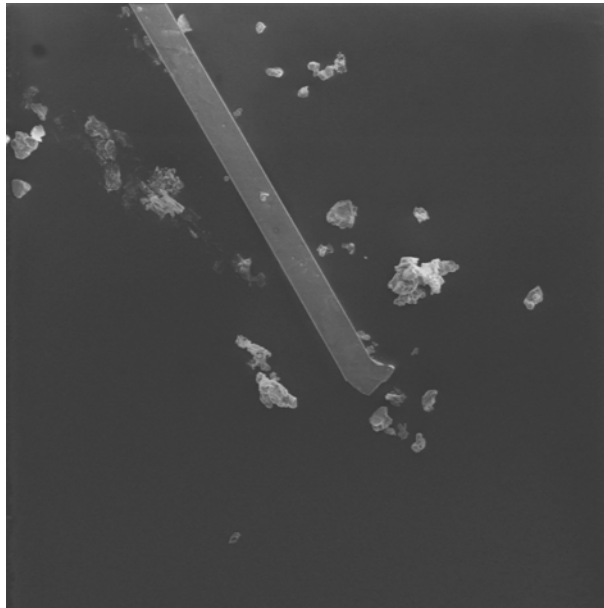


Abb. 7: EDX Aufnahme eines nadelförmigen  $Mn_5Si_3$  Kristalls  
Bildbreite 891  $\mu m$

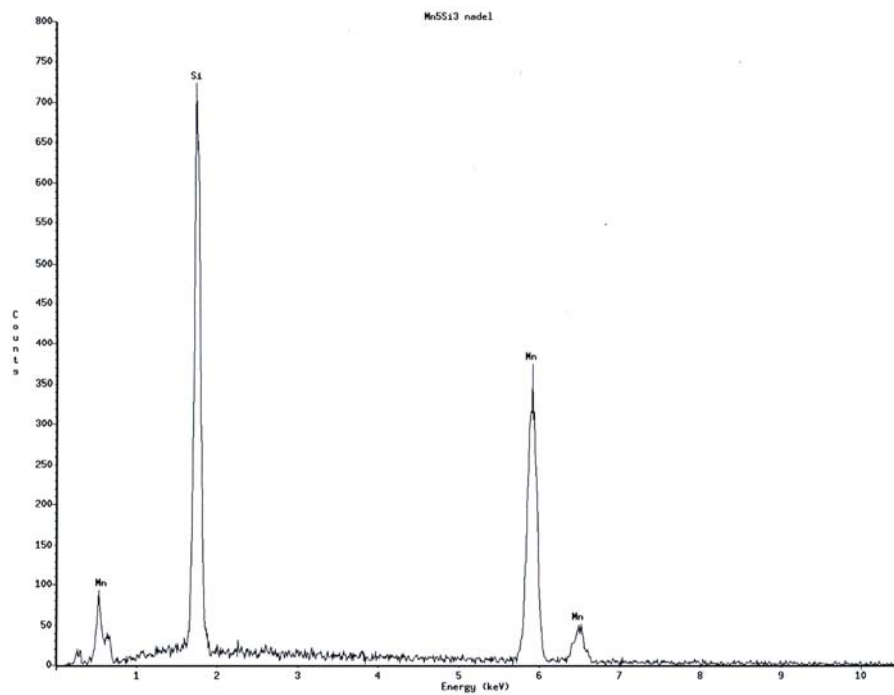


Abb. 8 Ergebnis der EDX Auswertung

Die Untersuchung der isolierten Nadeln lieferte folgendes Ergebnis:

Atom	beobachtet [Atom %]					Mittelwert [Atom %]	Berechnet [Atom %]
	42.32	40.59	33.40	37.41	43.56		
Si	42.32	40.59	33.40	37.41	43.56	39.46	37.5
Mn	57.68	59.41	66.60	62.59	56.44	60.54	62.5

Diese Ergebnisse entsprechen einer mittleren Zusammensetzung von  $Mn_{4.9}Si_{3.1}$ .

Die Untersuchung der restlichen Kristalle lieferte folgendes Ergebnis:

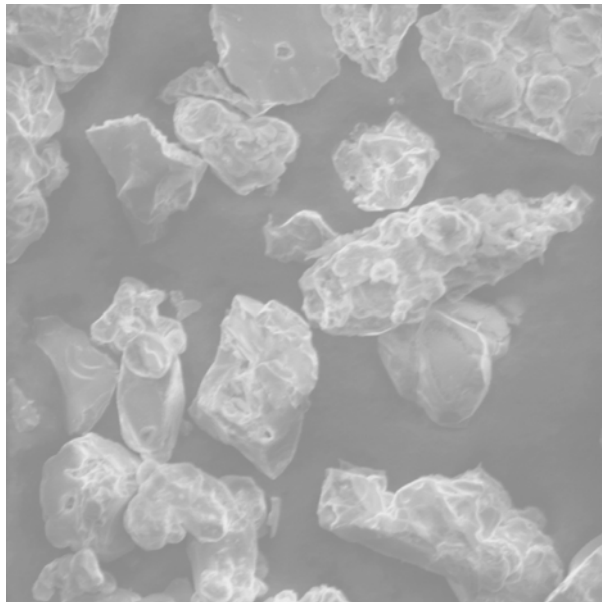


Abb. 9: EDX Aufnahme von MnSi Kristallen  
Bildbreite 141  $\mu m$

Atom	beobachtet [in Atom %]		Mittelwert [Atom %]	Berechnet [Atom %]
Si	50.58	50.05	50.32	50.00
Mn	49.42	49.95	49.69	50.00

Dies entspricht einer mittleren Zusammensetzung von MnSi.

## 5. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese der Verbindung  $Mn_5Si_3$  erfolgreich gelungen ist. Allerdings zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme, dass das am Anfang schon erwähnte Problem aufgetreten ist, die Verbindung phasenrein zu erhalten. Des Weiteren ist ein Reflex vorhanden, der sich keiner in Frage kommenden Verbindung zuordnen lässt. Zusätzlich untermauern die Messung mit dem Rasterelektronenmikroskop, dass es sich wirklich um die gewünschte Verbindung handelt. Es war nicht möglich große Kristalle zu züchten.

## 6. Literatur

1. B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, in: *Borides, Slicides and Phospides*, Methuen, London, **1965**, S. 1
2. G. V. Samsonov, I. M. Vinitiskii, in *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, New York, **1980**, S. 136.
3. J. L. Wang, M. Hirai, M. Kusaka, M. Iwami, *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, 113/114, 53.
4. S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, K. Kudou, T. Fukuda, T. Lundström, *J. of Alloys and Compounds*, **2001**, 317-318, S. 315-319.
5. S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56
6. Z. Yang, Y. Gu, L. Chen, L. Shi, J. Ma, Y. Qian, *Solid State Comm.*, **2004**, 130, 347-351.
7. T. B. Massalski, in: *2<sup>nd</sup> Edition, Binary Alloy Diagrams, Vol. 1, The Material Information Society*, ASM International, Ohio, **1990**, S. 1588.
8. H. Binczycka, Z. Dimitrijewic, B. Gajic, A. Szytula, *Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, **1973**, K13-K17