

Mesostrukturierte Selenogermanate- Strukturdirigierte Synthese und Charakterisierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Daniela Kempe

aus Kappeln

Hamburg 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1998 bis Juli 2001
am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Michael Fröba angefertigt

Gutachter:

Prof. Dr. M. Fröba

Prof. Dr. R.-D. Fischer

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben.

Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Hamburg, im Juli 2001

Daniela Kempe

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
1.1 Allgemeines.....	1
1.1.1 Mesoporöse Festkörper.....	5
1.2 Nanostrukturierte und nanoporöse Festkörper.....	13
1.2.1 Mikroporöse Verbindungen.....	13
1.2.2 Mesoporöse Verbindungen.....	17
1.3 Nanostrukturierte Thio- und Selenogermanate.....	18
1.3.1 Allgemeines.....	18
1.3.2 Mikroporöse Thio- und Selenogermanate.....	19
1.3.3 Mesostrukturierte Thio- und Selenogermanate.....	20
1.4 Zielsetzung.....	23
2 Theoretische Grundlagen zu den verwendeten Charakterisierungsmethoden.....	25
2.1 Allgemeines.....	25
2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	26
2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	29
2.3.1 EXAFS-Untersuchungen.....	31
2.3.2 Mathematische Beschreibung der EXAFS.....	32
2.3.3 Datenreduktion und -analyse.....	34
2.3.4 Erhalt der strukturellen Informationen aus den behandelten Daten.....	39
2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an nanostrukturierten Proben.....	41
2.5 Ramanspektroskopie.....	44
3 Experimenteller Teil.....	50
3.1 Synthesen.....	50
3.1.1 Solvothermale Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten Precursor: α -GeSe ₂	50
3.1.1.1 Verwendung eines kationischen Strukturdirektors in wässriger Lösung	51
3.1.1.2 Verwendung von neutralen Strukturdirektoren.....	52
3.1.2 Synthese von mesostrukturierten Selenogermanaten durch Fällung von Germanium(IV)salzen mit H ₂ Se.....	53
3.1.2.1 GeCl ₄ als anorganischer Precursor.....	54
3.1.2.2 Tetraalkylorthogermanate als anorganische Precursoren.....	55
3.1.2.2.1 Tetraethylorthogermanat Ge(OC ₂ H ₅) ₄	55
3.1.2.2.1 Tetramethylorthogermanat Ge(OCH ₃) ₄	58
3.1.2.2.1 Tetraisopropylorthogermanat Ge(OC ₃ H ₇) ₄	58
3.2 Geräteinformationen und Durchführung der Messungen.....	59
3.2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	59
3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie.....	60
3.2.3 Elementaranalyse.....	60
3.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	60
3.2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung.....	60

3.2.6	TG / DTA / MS.....	61
3.2.7	Ramanspektroskopie.....	61
4	Ergebnisse und Diskussion.....	62
4.1	Solvothermalsynthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten, Precursor a-GeSe₂.....	62
4.1.1	Kationische Tenside als Strukturdirektoren.....	63
4.1.1.1	Hydrothermalsynthese.....	63
4.1.1.2	Variationen verschiedener Syntheseparameter.....	64
4.1.1.3	Ramanspektroskopische Untersuchungen.....	66
4.1.2	Neutrale Tenside als Strukturdirektoren.....	67
4.1.2.1	Hydrothermalsynthese.....	67
4.1.2.2	Postsynthetische Methoden zur Verbesserung der Rohprodukte.....	70
4.1.2.2.1	Nachbehandlung in einem organische Lösungsmittel.....	70
4.1.2.2.2	Hydrothermale Nachbehandlung.....	73
4.1.2.2.3	Wechsel des Lösungsmittels (Solvothermalsynthese).....	74
4.1.2.2.4	Einsatz von Netzwerkstabilisatoren.....	75
4.1.3	EXAFS-Untersuchungen.....	76
4.1.3.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie an Referenzverbindungen.....	76
4.1.3.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie an Kompositen synthetisiert mit kationischen Tensiden.....	78
4.1.3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie an Kompositen synthetisiert mit neutralen Tensiden.....	80
4.2	Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten durch Fällungsreaktionen aus einer Formamidlösung.....	81
4.2.1	Fällungsreaktion mit dem Precursor GeCl ₄	82
4.2.1.1	SAXS (Small Angle X-ray Scattering) an dem ternären System GeCl ₄ / CTABr / Formamid.....	82
4.2.1.2	Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems GeCl ₄ / CTABr / Formamid.....	86
4.2.1.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	86
4.2.1.2.2	Elementaranalyse.....	88
4.2.1.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen.....	88
4.2.1.2.3.1	TG/DTA/MS-Untersuchungen an verschiedenen Referenzverbindungen.....	89
4.2.1.2.3.2	TG/DTA/MS-Untersuchungen an mesostrukturierten Selenogermanaten.....	91
4.2.1.2.4	Ramanspektroskopie.....	93
4.2.1.2.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	96
4.2.1.3	Untersuchung der Einflüsse Synthesetemperatur und Tensidkettenlänge auf die gebildeten Selenogermanate.....	98
4.2.1.3.1	Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Bildung der Mesostrukturen.....	98
4.2.1.3.2	Verwendung von kationischen n-Alkyltrimethyl- ammoniumbromiden mit variabler Kettenlänge.....	100
4.2.1.4	Nachbehandlung verschiedener mesostrukturierter Selenogermanate	101
4.2.1.4.1	Nachtempern unter H ₂ Se-Atmosphäre.....	101
4.2.1.4.2	Behandlung im Wasserstoffplasma.....	102

4.2.2 Fällungsreaktion mit verschiedenen Tetraalkylorthogermanaten als Precursoren.....	104
4.2.2.1 Synthesen mit dem Precursor Tetraethylorthogermanat, $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	104
4.2.2.1.1 SAXS (Small Angle X-ray Scattering) an dem ternären System $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / CTABr / Formamid.....	104
4.2.2.1.2 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / Formamid / CTABr.....	107
4.2.2.1.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	107
4.2.2.1.2.2 Elementaranalyse.....	108
4.2.2.1.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen.....	109
4.2.2.1.2.4 Ramanspektroskopie.....	110
4.2.2.1.2.5 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen...	112
4.2.2.1.2.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	113
4.2.2.1.3 Untersuchung der Einflüsse Synthesetemperatur und Tensidkettenlänge auf die gebildeten Selenogermanate.....	115
4.2.2.1.3.1 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Bildung der Mesostrukturen.....	115
4.2.2.1.3.2 Verwendung von kationischen n-Alkyltrimethyl- ammoniumbromiden mit variabler Kettenlänge.....	116
4.2.2.1.4 Nachbehandlung verschiedener mesostrukturierter Selenogermanate	117
4.2.2.1.4.1 Thermische Nachbehandlung unter H_2Se -Atmosphäre.....	117
4.2.2.1.4.2 Behandlung im Wasserstoffplasma.....	119
4.2.2.1.4.3 Extraktionsversuche.....	120
4.2.2.2 Synthesen mit dem Precursor Tetramethylorthogermanat, $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$	123
4.2.2.2.1 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ / Formamid / CTABr.....	123
4.2.2.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	123
4.2.2.2.1.2 Elementaranalyse.....	125
4.2.2.2.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen.....	125
4.2.2.2.1.4 Ramanspektroskopie.....	126
4.2.2.2.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	127
4.2.2.3 Synthesen mit dem Precursor Tetraisopropylorthogermanat, $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	129
4.2.2.3.1 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ / Formamid / CTABr.....	129
4.2.2.3.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	129
4.2.2.3.1.2 Elementaranalyse.....	130
4.2.2.3.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen.....	130
4.2.2.3.1.4 Ramanspektroskopie.....	131
4.2.2.3.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie.....	132
5 Zusammenfassung.....	134
6 Summary.....	137
Anhang	
I Analytische Daten verwendeter Verbindungen	
II Tabelle der verwendeten Gefahrstoffe	
III Entsorgungshinweise	
IV Atoms-Eingabedatei	
V Kurzzusammenfassung	

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Poröse anorganische Festkörper sind nach ihrer Porengröße in drei verschiedene Kategorien einteilbar. Nach IUPAC¹ liegt der mikroporöse Bereich unter 2 nm, der mesoporöse erstreckt sich von 2 bis 50 nm und als makroporös werden alle Festkörper mit Poren größer als 50 nm definiert (s. Abb. 1.1-1).

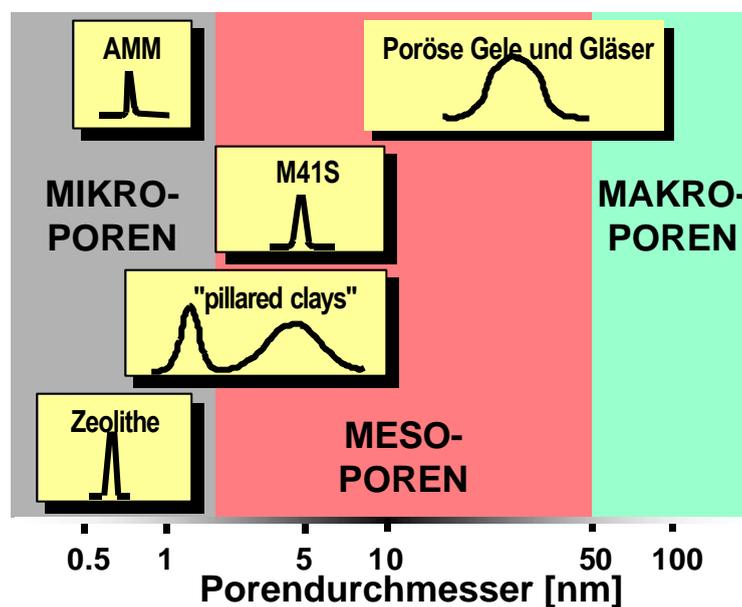


Abbildung 1.1-1: Einteilung poröser Festkörper und ihre typischen Porengößenverteilungen

Die größte und bekannteste Gruppe der mikroporösen Substanzen stellen die Zeolithe^{2,3} dar. Das Gerüst dieser oxidischen Molekularsieve besteht aus negativ geladenen eckenverknüpften [(Al, Si)O₄]-Tetraedern; in den bestehenden Kanälen und Hohlräumen befinden sich die dem Ladungsausgleich entsprechenden Kationen. Diese Verbindungen sind dafür bekannt, daß sie kleine Moleküle wie z.B. Wasser als Gäste in den Poren reversibel aufnehmen können.

Abbildung 1.1-2 zeigt einige wichtige Vertreter dieser Klasse von mikroporösen Substanzen.

¹ IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 578

² L. Puppe, *ChiuZ* **1986**, 4, 117-127

³ G. T. Kerr, *Spektrum d. Wiss.* **1989**, 94-100

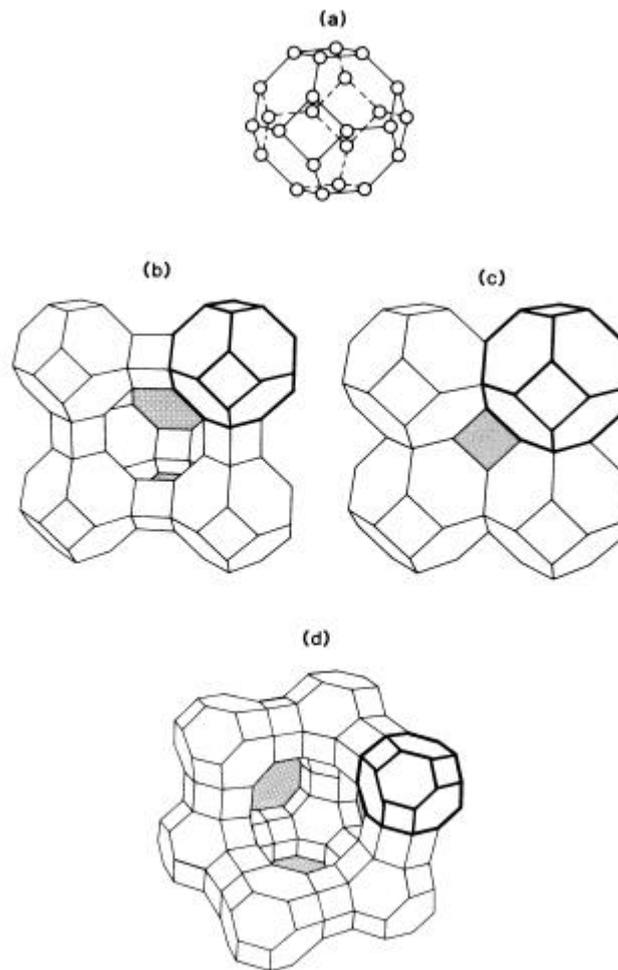


Abbildung 1.1-2: Zeolithstrukturen a) **β**-Käfig b) Sodalith c) Zeolith A d) Faujasit^{2, 3}

Den gezeigten Verbindungen gemeinsam ist das Bauelement des β -Käfigs (a); die unterschiedliche Verknüpfung dieser Baueinheit resultiert in den verschiedenen Zeolithtypen. So führt eine Verknüpfung der 4er-Ringe zur Bildung von Sodalith (Verknüpfung über einen einfachen Vierring) und Zeolith A (Verknüpfung über einen doppelten Vierring).

Das natürlich vorkommende Mineral Faujasit setzt sich aus einzelnen Sodalithkäfigen zusammen, welche über doppelte Sechsringe miteinander verbunden und so den größeren α -Käfig bilden, welcher einen Durchmesser von 12,5 Å besitzt (s. Abbildung 1.1-2).

Die kristalline Mikroporosität der Zeolithe in Kombination mit einer schmalen Porenradienverteilung und einer großen inneren Oberfläche macht sie ideal für industrielle Anwendungen, z.B. in der heterogenen Katalyse, als Adsorptionsmedium und als Ionenaustauscher.⁴

Makroporöse Verbindungen, wie z.B. Gele und Gläser, weisen eine sehr breite Porengrößenverteilung auf, was sie für form- und gröbenselektive Anwendungen eher ungeeignet macht.

Die Einheitlichkeit bei den Alumosilicaten ist zum einen begründet in dem, durch Einsatz von kleinen organischen Molekülen oder Ionen, gesteuerten Synthesemechanismus und zum anderem in dem kristallinen Aufbau der anorganischen Wände.

Die Wechselwirkungen zwischen den anorganischen Baueinheiten und dem meist organischen Molekül lassen sich nach Davis und Lobo⁵ in drei Kategorien unterteilen:

- Das Molekül liegt nur als Lückenfüller vor. Das Netzwerk bildet sich um das organische Molekül herum, welches durch bloße Anwesenheit die vollständige Kondensation der Phase verhindert.
- Es handelt sich um ein strukturdirigierendes Agens, wenn die Wechselwirkungen zwischen Precursor und Molekül ausreichen, so daß das Molekül für die Bildung eines ganz bestimmten Netzwerkes verantwortlich ist, welches aber nicht unbedingt seiner genauen Form entsprechen muß.
- Ein echter Templateffekt liegt vor, wenn das Gastmolekül aufgrund der Wechselwirkungen in seiner Lage gegenüber dem Wirt fixiert ist. Der Einsatz eines bestimmten Moleküls führt zu einer eindeutigen Symmetrie des Netzwerkes.

Die Bildung der Festkörper findet normalerweise unter hydrothermalen Bedingungen statt, als Molekül dienen einzelne Moleküle oder Ionen, um die herum sich die anorganischen Vorläuferverbindungen (Precursoren) orientieren und durch anschließende Hydrolyse und Kondensationsreaktionen den kristallinen Festkörper bilden (s. Abb. 1.1-3).

⁴ W. R. Moser, *Advanced Catalysis and Nanostructured Materials: Modern Synthetic Methods*, Academic Press, London **1996**

⁵ M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756

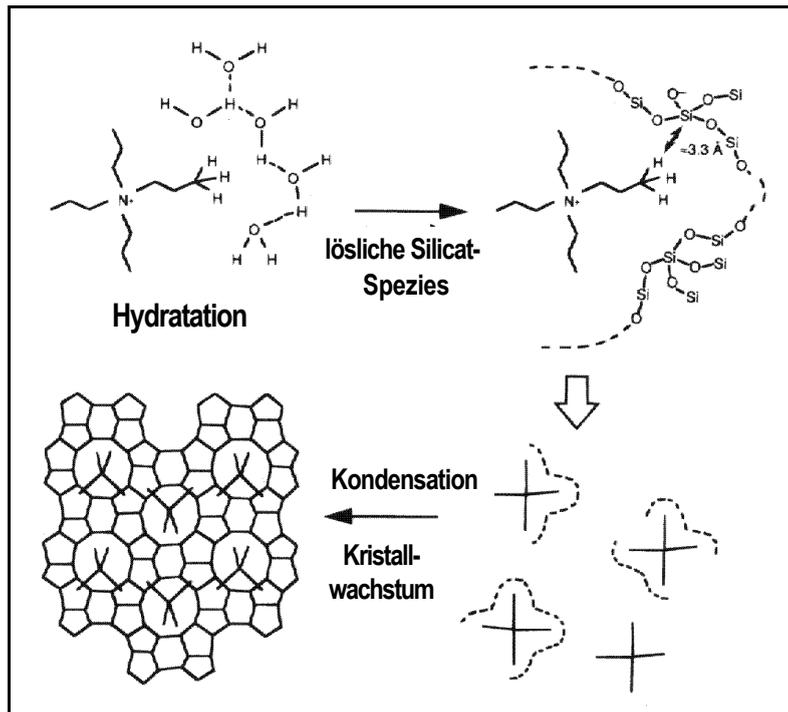


Abbildung 1.1-3: Schematische Darstellung einer Zeolith-Synthese⁶

Die Entfernung des organischen Anteils in dem entstandenen Komposit durch Calcination oder Extraktion führt zu mikroporösen Festkörpern.

Zur Ausdehnung der Anwendungsmöglichkeiten poröser Systeme ist die Aufweitung der Porenradien von großer Bedeutung.

Durch Variation der organischen Moleküle oder Ionen in der Zeolithsynthese und somit durch Variation der strukturdirigierenden Wechselwirkungen ist es bei diesen Verbindungen nur eingeschränkt möglich, unter Erhalt der erstrebten Eigenschaften (schmale Porenradienverteilung und Kristallinität) Festkörper mit größeren Poren herzustellen. Die Verbindungen sind labil gegen Temperatur und brechen leicht bei Entfernung des Tensides zusammen.

Das Beschreiten neuer Synthesewege durch Mitarbeiter der Mobil Oil Company Anfang der 90er Jahre hat die Herstellung von Festkörpern mit größeren Porendurchmessern, aber trotzdem einheitlichen Porenradienverteilungen, möglich gemacht.

Den Forderungen von Industrie und Wissenschaft nach Möglichkeiten, auch größere Moleküle selektiv trennen und katalytisch umsetzen zu können, konnte nun Rechnung getragen werden.

⁶ S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4647

1.1.1 Mesoporöse Festkörper

Schon in einer Patentschrift von 1969⁷ wird ein mesoporöses Siliciumdioxid erwähnt, welches sich durch besondere physikalische Eigenschaften (geringe Dichte) auszeichnete. Über die direkte Synthese der ersten mesoporösen Materialien mit einer einheitlichen Porenstruktur wurde von Kresge et al. 1992 berichtet.^{8,9} Die Wissenschaftler der Mobil Oil Company bezeichneten die von ihnen synthetisierten Silica-Phasen als M41S-Phasen.

Im Gegensatz zu den einzelnen Molekülen, die in der Zeolithsynthese als strukturdirigierendes Agens dienen, wird bei der Darstellung der mesoporösen Festkörper versucht, mit Hilfe von in wäßriger Lösung gebildeten supramolekularen Aggregaten (hier Flüssigkristalle) der organischen Moleküle, die molekularen Vorstufen des Endproduktes zu strukturieren.

Die Ausbildung von entsprechenden supramolekularen Aggregaten ist von verschiedensten organischen Molekülen, welche sich durch einen hydrophilen und einen hydrophoben Strukturteil auszeichnen, bekannt.

Das Verhalten dieser amphiphilen Moleküle in polaren Lösungsmitteln stellt sich wie folgt dar: Oberhalb einer bestimmten kritischen Mizellenkonzentration (Critical Micelle Concentration, CMC-1) kommt es zu einer Zusammenlagerung der einzelnen Tensidmoleküle unter Bildung sphärischer oder stäbchenförmiger Spezies. Wird die Konzentration soweit erhöht, daß sie einen zweiten Grenzwert überschreitet (CMC-2), bilden die entstandenen Mizellen durch Zusammenlagerung oder Umlagerung noch größere Überstrukturen, sogenannte lyotrope flüssigkristalline Phasen, aus.

In Abhängigkeit von der Temperatur und besonders der Konzentration des Amphiphils können unterschiedliche lyotrope Phasen entstehen. Abbildung 1.1-4 zeigt am Beispiel des Cetyltrimethylammoniumbromides (CTABr) die Bildung von Phasen hexagonaler, kubischer und lamellarer Symmetrie.

⁷ V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, *US-Patent 3 556 725* **1971**

⁸ C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710-712

⁹ J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmidt, C. T.-W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843

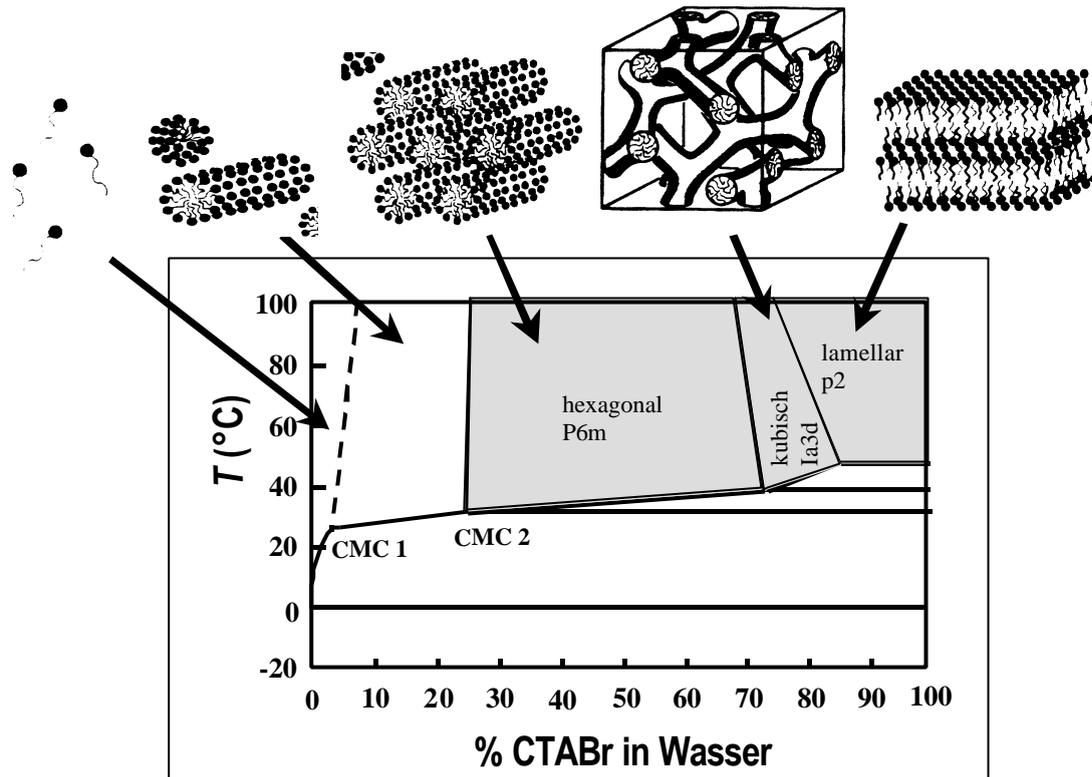


Abbildung 1.1-4: Phasendiagramm von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr)/H₂O¹⁰

Bei der Herstellung von mesoporösen Netzwerkstrukturen verwendet man das gebildete supramolekulare Aggregat in analoger Weise wie das einzelne Molekül in der Zeolithsynthese. Durch Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen dem anorganischen Precursor und dem organischen Amphiphil wird eine Strukturierung des resultierenden Festkörpers induziert. Mit Hilfe des oben gezeigten kationischen Tensides wurden die Verbindungen MCM-41, MCM-48 und MCM-50 (MCM = Mobilis Composition of Matter) auf der Basis von Silicaten und Alumosilicaten hergestellt (s. Abb. 1.1-4); der MCM-41 entsteht aus der hexagonalen flüssigkristallinen Phase des Tensides und der MCM-48 aus der kubischen Phase. Zusätzlich kann noch eine lamellare Silica-Phase erhalten werden, die sogenannte MCM-50-Phase, welche jedoch nach Entfernung des organischen Anteils keine porösen Eigenschaften aufweist.

¹⁰ a) T. Wärnheim, A. Jönsson, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 125, 627

b) X. Auvray, C. Peptipas, R. Anthore, *J. Phys. Chem.* **1989**, 73, 7458

Daß der Mechanismus der Bildung dieser M41S-Phasen komplexer ist als hier dargestellt, folgt aus verschiedensten Beobachtungen:

- auch bei Tensidkonzentrationen unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration, CMC 1, kommt es zu einer Ausbildung von hexagonalen Silicaphasen¹¹
- durch Änderung der Konzentration der anorganischen Vorläuferverbindungen lassen sich lamellare, hexagonale und kubische Phasen erhalten¹²

Es deutet alles auf stark kooperative Wechselwirkungen hin, bei welchen das Gleichgewicht des Tensid-Lösungsmittel-Gemisches stark von der zugesetzten Anorganik beeinflusst wird.¹³

Die Vorstellung des Mechanismus im Falle der mittels quartärer Ammoniumsalze hergestellten Silicaphasen sei noch einmal kurz im folgenden Schema dargestellt:

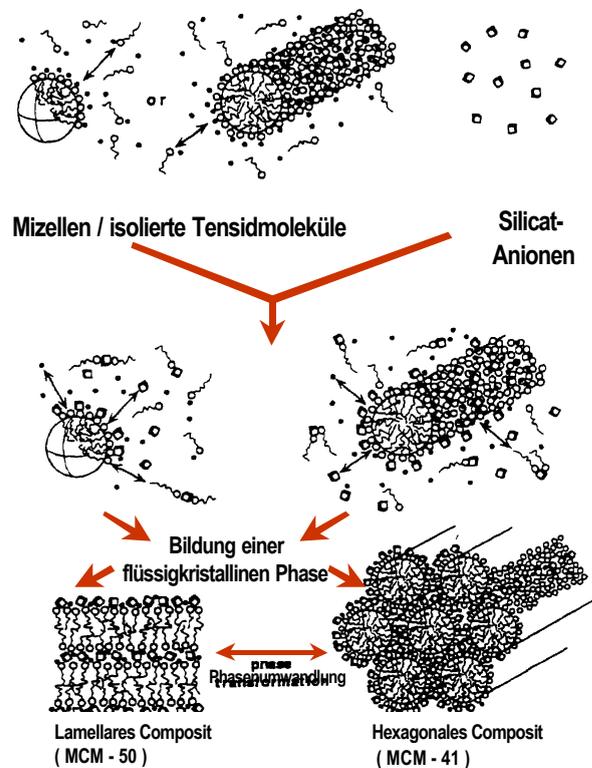


Abbildung 1.1-5: Modell einer M41S-Synthese, in deren Verlauf bei Zugabe der anorganischen Komponenten eine völlige Neuorganisation stattfindet¹⁴

¹¹ Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P.Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176

¹² J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1816

¹³ a) A. Firouzi, A. Monnier, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138

b) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299

Ausgehend von einer Tensidlösung mit unterschiedlicher Strukturausbildung (Mizellen, einzelne Moleküle) und einer Lösung der anorganischen Silicat-Spezies erfolgt bei Zusammengabe zunächst ein Ionenaustausch unter Bildung von Ionenpaaren bestehend aus Silicatanionen und Tensidkationen. Diese durchlaufen dann einen Selbstorganisationsprozeß unter Bildung von größeren Aggregaten, an den sich dann die Kondensation der Silicate anschließt.¹⁴

Die Tatsache, daß bei der Zugabe der anorganischen Komponenten eine völlige Neuorganisation stattfinden kann, wird auch durch Neutronenkleinwinkelstreuung belegt.¹⁴

Ein von obigem Syntheseprinzip etwas abweichender Weg wurde von Attard et al. beschritten¹⁵, welche in der eingesetzten Lösung bereits eine so hohe Tensidkonzentration vorgaben, daß hier bereits ein Flüssigkristall vor der Zugabe der anorganischen Komponente vorlag. Dieser lyotrope Flüssigkristall dient dann direkt als Strukturdirektor und führt zu einem Abdruck der Tensidstruktur innerhalb des entstehenden Festkörpers. In diesem Fall spricht man von einem sogenannten „lyotropen“ Ansatz (true liquid crystal templating, TLCT).

Vergleichend mit den Zeolithen erhält man auch bei den reinen Silicaphasen durch Calcination und Extraktion von nicht-lamellaren Phasen ein poröses Produkt, welches sich durch eine scharfe Porenradienverteilung auszeichnet. Die Strukturen in der Wand, obwohl nicht kristallin, zeigen eine mittelreichweitige Ordnung, welche mittels XANES-Untersuchungen nachgewiesen werden kann.¹⁶

Der Entstehungsprozeß von anorganisch-organischen Kompositen mit Dimensionen im Bereich von 2-50 nm (im folgenden auch als Mesostrukturen bezeichnet) ist von einer Reihe von Parametern beeinflussbar.

In erster Linie wird die Aggregation von den unterschiedlichen, in der Lösung zwischen den verschiedenen Komponenten auftretenden, Wechselwirkungen bestimmt.

Bei dem Entstehungsprozeß der Mesostrukturen bestehen einerseits Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und den anorganischen Precursoren sowie auch zwischen den Precursoren untereinander. Neben den relativ schwachen, kurzreichweitigen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffketten der Tenside untereinander (A), treten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (B) zwischen den Lösungsmittelmolekülen auf, sowie starke langreichweitige in alle Raumrichtungen wirkende elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Ionen (C, D, E). Der eigentliche strukturdirigierende Effekt wird durch die Wechselwirkungen D beschrieben.

¹⁴ C. J. Glinka, J. M. Nicol, G. D. Stucky, E. Ramli, D. Margolese, Q. Huo, J. B. Higgins, M. E. Leonowicz, *J. of Porous Mater.* **1996**, 3, 93

¹⁵ G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366

¹⁶ M. Fröba, P. Behrens, J. Wong, G. Engelhardt, Ch. Haggmüller, G. van de Goor, M. Rowen, T. Tanaka, W. Schwieger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 371, 99

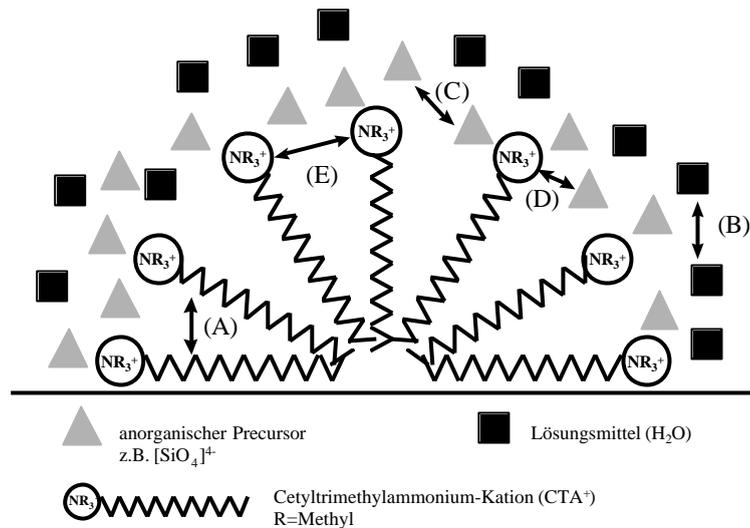


Abbildung 1.1-6: Wechselwirkungen während des Strukturierungsprozesses am Beispiel der Synthese einer Silica-Phase

Diese verschiedenen Kräfte müssen gut aufeinander abgestimmt sein, um den gewünschten strukturdirigierenden Effekt zu erzielen (Abbildung 1.1-6). Falls die Wechselwirkungen zwischen Tensid und Precursorverbindung sehr stark sind, wird unter Umständen eine Kondensation zwischen den anorganischen Verbindungen verhindert.

Sind auf der anderen Seite die Kräfte der anorganischen Precursorverbindungen untereinander zu groß, so kann es zu einer sehr schnellen Hydrolyse und Kondensation dieser Verbindungen kommen, ohne daß die eingesetzten Mizellen oder Flüssigkristalle ihre strukturdirigierende Wirkung ausüben können. Dieser Effekt tritt häufig bei der Strukturierung von Übergangsmetalloxiden auf, da die verwendeten Precursoren eine hohe Reaktivität in wässriger Lösung aufweisen.^{17, 18, 19}

Durch die Variation der Kopfgruppe des Tensides in Kombination mit unterschiedlichen Precursoren lassen sich die verschiedensten Wechselwirkungen innerhalb der Reaktionslösung realisieren. Auch der Einsatz von sogenannten Vermittlerionen zwischen der Kopfgruppe des Tensides und der anorganischen Spezies führt zu einer Erweiterung der möglichen Synthesebedingungen.

Abbildung 1.1-7 zeigt die möglichen auftretenden Wechselwirkungen im Überblick. Zum einen gibt es die Ordnungsprozesse, welche durch elektrostatische Kräfte bestimmt werden (T^+A^- , TA^+ , $\text{T}^+\text{X}^-\text{A}^+$, $\text{T}\text{M}^+\text{A}^-$), zum anderen können auch Strukturierungen mit Hilfe von neutralen Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen (T^0A^0).²⁰

¹⁷ M. Fröba, O. Muth, A. Reller, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 249-253

¹⁸ O. Muth, Dissertation, Universität Hamburg **2000**

¹⁹ M. Fröba, O. Muth, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 564

²⁰ T=Tensid, A=Anorganischer Precursor, X=Anion, M=Metallkation

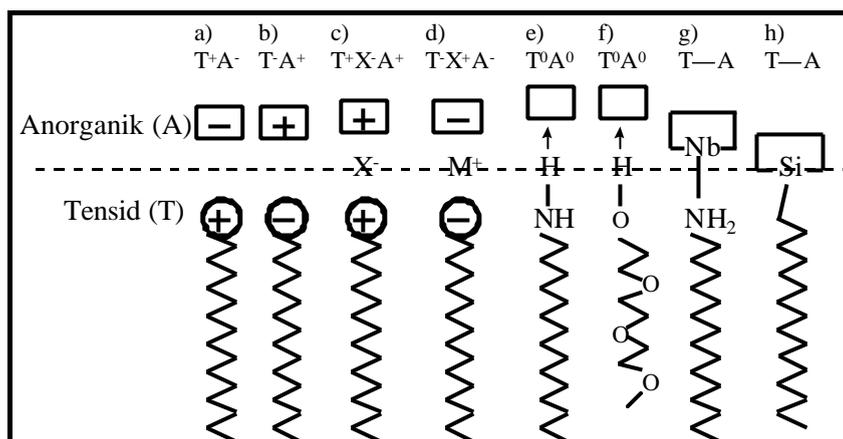


Abbildung 1.1-7: Wechselwirkungen an der Grenzschicht zwischen organischer (T) und anorganischer Phase (A)²¹

a) bis d) ionische Wechselwirkungen; e) und f) Wasserstoffbrückenbindungen;
g) und h) kovalente Bindungen

$T^{+/-/0} =$ kationische / anionische / neutrale Tenside
 $A^{+/-/0} =$ kationische / anionische / neutrale anorganische Spezies

Die Synthesen der porösen Festkörper erfolgen normalerweise unter relativ milden Bedingungen ($T < 200\text{ °C}$), das unter diesen Bedingungen hier erreichte maximal stabilste System ist trotzdem metastabil. Es handelt sich hier um eine kinetische Produktkontrolle. Im Gegensatz dazu sind Festkörper, welche bei hohen Temperaturen ($T < 700\text{ °C}$) hergestellt werden, kondensierte, thermodynamisch stabile Verbindungen.

Das Erreichen des stabilsten Systems unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erfolgt durch den bereits besprochenen Selbstordnungsprozess. Die unterschiedlichen auftretenden Kräfte zwischen den anorganischen und organischen Anteilen in der Reaktionsmischung beeinflussen stark die Selbstorganisation. Ein wichtiger Prozess in der Bildung von mesostrukturierten Phasen ist der Ladungsausgleich („charge matching“) zwischen den verschiedenen Komponenten. Dieser verläuft bei dem „electrostatic templating“ verhältnismäßig schnell aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Baueinheiten, während derselbe Ordnungsvorgang beim „neutral templating“ aufgrund der geringeren auftretenden Energieunterschiede, deutlich länger andauert.

Pinnavaia et al.²² haben in ihren Untersuchungen gezeigt, daß sich bei der Strukturierung mittels starker elektrostatischer Wechselwirkungen verstärkt geordnete Verbindungen mit dünnen Wänden bilden, während die Produkte, hergestellt mit Hilfe des „neutral templating“ strukturell ungeordneter sind und auch höhere Wandstärken aufweisen.

Die zwischen den anorganischen und organischen Spezies auftretenden Wechselwirkungen haben also starken Einfluß auf die Struktur der resultierenden Produkte.

²¹ P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 561

²² P. Tanev, T. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2068

Das Auftreten von schwammartigen, ungeordneten Strukturen ist jedoch nicht allein bei dem Einsatz des „neutral templating“ zu erwarten, sondern kann auch in einer thermisch induzierten Phasenumwandlung von lamellar zu hexagonal oder hexagonal zu kubisch begründet sein.^{23,24}

Unter Verwendung von verschiedenen Tensiden und damit unter Ausnutzung unterschiedlicher Wechselwirkungen sind eine ganze Reihe von mesoporösen Silicaphasen synthetisiert worden. Die folgende Tabelle zeigt eine Auflistung ausgewählter mesoporöser Silicaphasen zusammen mit ihrer dazugehörigen Bezeichnung.

Bezeichnung	verwendete Tenside	Wechselwirkungen Anorganik-Organik	Struktur
MCM ^{9, 10} M <u>obils</u> C <u>omposition of</u> M <u>atter</u>	Alkyltrimethyl- ammoniumbromide	ionisch	MCM-50, lamellar MCM-41, hexagonal MCM-48, kubisch
SBA ²⁵ S <u>anta</u> B <u>arbara</u> U <u>niversity</u>	bis-(Dialkyl-dimethyl- ammonium)alkyldibromide	ionisch	SBA-1, kubisch (Pm3n) SBA-2, 3-dim., hexagonale Käfigstruktur (P6 ₃ /mmc)
HMS ²⁶ H <u>exagonal</u> M <u>esoporous</u> S <u>ilica</u>	Primäre Alkylamine	Dipol - Dipol	HMS-1, gestört hexagonal/wurmartig
MSU ²⁷ M <u>ichigan</u> S <u>tate</u> U <u>niversity</u>	Polyethylenoxid-Tenside	Dipol - Dipol	MSU-1, gestört hexagonal/wurmartig
LMU ²⁸ L <u>udwig</u> M <u>aximilian</u> U <u>niversity</u>	Alkyltrimethyl- ammoniumbromide	ionisch	LMU-1, 3-dim., schwammartig
KIT ²⁹ K <u>orea</u> A <u>dv. Inst. Of</u> S <u>ci. And</u> T <u>ech.</u>	Alkyltrimethylammonium- chloride+Na ₄ EDTA	ionisch	KIT-1, 3-dim., schwammartig

Tabelle 1.1-1: Übersicht über ausgewählte bekannte mesoporöse Silica-Phasen

Den strukturellen Verbesserungen der genannten Silicate - u. a. größere thermische Stabilität, größere innere Oberflächen - wurde im weiteren Verlaufe der Forschung viel Arbeit gewidmet. Zur Optimierung der Produkte wurden spezielle Heizmethoden (Mikrowellenstrahlung³⁰, Rohrreaktoren³¹) eingesetzt. Auch die Variation des Lösungsmittels ist tiefgreifend untersucht worden; Anwendung fanden unter anderem Formamid und Alkohole.³²

²³ Z. Luan, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 979

²⁴ K. W. Gallis, C. C. Landry, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2035

²⁵ Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324

²⁶ a) P. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865 ;b) W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2491

²⁷ a) S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 1242; b) E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 533

²⁸ P. Behrens, A. Glaue, C. Haggmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 255

²⁹ R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ho, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17718

³⁰ a) C.-G. Wu, T. Bein, *J. Chem. Soc. Commun.* **1996**, 925; b) S.-E. Park, D. S. Kim, J.-S. Chang, W. Y. Kim, *Catalysis Today* **1998**, 44, 301; c) P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2033

³¹ M. Linden, S. A. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 871

³² a) A. Y. Kim, J. Liu, J. W. Virden, B. C. Bunker, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 371, 105;

b) M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, P. P. Newcomer, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 311; c) s. 28 a)

Die Variation des Amphiphils führte auch zum Einsatz von Blockcopolymeren. Mit Hilfe dieser neutralen Strukturdirektoren³³ konnte eine signifikante Vergrößerung der Poren erhalten werden. Auch der Entfernung des Templates wurde viel Aufmerksamkeit gewidmet: es folgten u.a. Versuche zur Extraktion mittels überkritischem CO₂³⁴ sowie auch eine Behandlung der mesostrukturierten Verbindung mit Ozon³⁵.

Das Ziel bei allen genannten Variationen in der Synthese und der Nachbehandlung der Silicate ist, in Analogie zu den Zeolithen, die Verbesserung der Fernordnung³⁶ bis hin zum Einkristall³⁷, andererseits aber auch die Verbesserung der thermischen und hydrothermalen Stabilität der Silicate³⁸.

Neben der Herstellung von pulverförmigen Proben wurden desweiteren dünne Filme³⁹, Membranen⁴⁰, Fasern⁴¹ und Kugeln unterschiedlicher Größe und Stabilität⁴² hergestellt.

Auch die Veränderung der atomaren Struktur ist untersucht worden. Um der nicht katalytisch aktiven Silicaspezies wirksame Eigenschaften zu verleihen, ist das Silicagerüst mit Metallkationen dotiert worden. Die Beladung ist jedoch, bis auf die 3-wertigen Kationen (Al, etc.), sehr gering. Dem potentiellen Einsatz der porösen Systeme als Minireaktoren wurde durch die Einlagerung verschiedener Verbindungen oder eine Verankerung derselben an den Wänden Rechnung getragen.⁴³

Für genauere Informationen sei hier jedoch auf die einschlägige Literatur verwiesen.

³³ a) C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431; b) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548; c) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024; d) C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weißenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 633; e) E. Krämer, C. G. Göltner, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, 14, 2027

³⁴ S. Kawi, M. W. Lai, *Chem. Commun.* **1998**, 1407

³⁵ M. T. J. Keene, D. Denoyel, P. L. Llewellyn, *Chem. Commun.* **1998**, 2203

³⁶ a) K. J. Edler, J. W. White, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1226; b) R. Mokaya, W. Zhou, W. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 51; c) J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3690; d) P. Van der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8847; e) J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 487

³⁷ a) J. M. Kim, S. K. Kim, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **1998**, 259; b) V. Alfredsson, M. W. Anderson, T. Oshuna, O. Terasaki, M. Jacob, M. Bojrup, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2066

³⁸ a) R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 317; b) S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Science* **1998**, 282, 1302; c) D. Das, C.-M. Tsai, S. Cheng, *Chem. Commun.* **1999**, 473

³⁹ a) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 379, 703; b) H. W. Hillhouse, T. Okubo, J. W. Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1505; c) M. Ogawa, H. Ishikawa, T. Kikuchi, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1783; d) C. H. Ko, J. M. Kim, R. Ryoo, *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, 21, 235

⁴⁰ D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1505

⁴¹ a) Q. Huo, D. Zhao, P. Feng, K. Weston, S. K. Burano, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 974; b) P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2507

⁴² a) Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 14; b) M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 254; c) L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1623

⁴³ K. Möller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2950

1.2 Nanostrukturierte und nanoporöse Metallchalkogenide

1.2.1 Mikroporöse Verbindungen

Das technologische Interesse an maßgeschneiderten multifunktionellen mikroporösen Materialien hat die Entwicklung auf dem Gebiet der porösen Festkörper stark vorangetrieben. Hauptgruppenmetallchalkogenide scheinen das Potential zu multifunktionellen Materialien zu besitzen. Nanostrukturierte und nanoporöse Chalkogenidmaterialien bieten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften⁴⁴, ihrer physikalischen Eigenschaft als Halbleiter⁴⁵ und ihrer Photoleitfähigkeit.⁴⁶

So ist z.B. bekannt, daß die Reaktivität von Halbleiteroberflächen gegenüber kleinen Molekülen durch Licht kontrolliert werden kann.⁴⁷

Die Kombination der Eigenschaften einer gröÑenselektiv wirkenden nanoporösen Struktur in Zusammenhang mit den elektrischen, elektronischen und photonischen Eigenschaften eines Halbleiters⁴⁸ ist gleichermaßen für Industrie und Wissenschaft von großem Interesse.

Hauptgruppenmetallchalkogenide in ihrer kristallinen sowie auch in ihrer glasartigen kondensierten Form haben bereits vielfältigste Anwendungen gefunden:

Sie werden bei optoelektronischen Bauelementen, vor allem als Strahlungsempfänger und -emitter im infraroten Spektralbereich eingesetzt. Für die Auswahl der entsprechenden Materialien ist vor allem die Anpassung der Bandlücke an den geforderten Wellenlängenbereich von großer Bedeutung. Erster Schritt hierbei ist der Austausch von einzelnen Elementen, welche zu einer Verkleinerung bzw. Vergrößerung der Bandlücke führen können. Tab. 1.2-1 zeigt eine Auswahl verschiedener Halbleiter. Hier ist zum Beispiel zu sehen, daß ein Austausch von Schwefel gegen die höheren Homologen in binären Verbindungen zu einer Verkleinerung der Bandlücke führt.

⁴⁴ a) J.Grimblot, *Catal. Today*, **1998**, 41, 111; b) M. Schewemiller, K.F.Koo, M.Columbia, F.Li, G.L.Schrader, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2327

⁴⁵ a) D.Cahen, L.Chernyak, K.Gartsman, I.Lyubomirsky, R.Triboulet, *Jpn.J.Appl.Phys.* **1993**, 32, 660; b) D.Cachen, J.M.Gilet, C.Schmitz, L.Chernyak, K.Garstman, A.Jakubowicz, *Science* **1992**, 258, 271

⁴⁶ a) I. E. Ture, G. J. Russell, J. Woods, *J. Cryst. Growth* **1982**, 59, 223; b) H. W. Willemsen, P. J. Scanlon, F. R. Shepherd, W. D. Westwood, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, C398; c) S. R. Jawalekar, M. K. Rao, *Int. J. Electron.* **1979**, 46, 483

⁴⁷ K. Meeker, A. B. Ellis, *J.Phys.Chem.B* **1999**, 103, 995

⁴⁸ a) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13; b) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 335; c) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612)

Element/ Komponente	Bandlücke [eV]	elektronische Eigenschaften
C (Diamant)	6.0	Isolator
GeSe ₂ , glasartig	2,25	Halbleiter
Sn(S _x Se _{1-x}), 0 < x < 1	2.2 < E < 2.7	Halbleiter
Si	1.1	Halbleiter
Sn / S	1.08	„
Sn / Se	0.9	„
Ge	0.7	„
Pb / Te	0.33	„
Sn / Te	0.2	„
Ge / Te	0.15	„
graues Zinn (< 13°C)	0	Metall
Pb	0	„
Pb(S _x Se _{1-x}), 0 < x < 1	0.17 < E < 0.31	Halbleiter
Sn(S _x Te _{1-x}), 0 < x < 1	0.2 < E < 1.08	Halbleiter

Tabelle 1.2-1: Bandlücken in eV und elektronische Eigenschaften von Elementen der 14. Gruppe zusammen mit binären oder ternären Metallchalkogeniden der Gruppen 14 und 16^{49,50,51}

Ein Vergleich der Zinnsulfide mit den Zinnseleniden zeigt, daß durch den zunehmenden Selengehalt und die steigende Kovalenz der Bindung Sn-Se, im Vergleich zu Sn-S, eine stärkere Überlappung der Orbitale erfolgt, welche zu einem breiteren Valenz- als auch Leitungsband führt und somit in einer kleineren Bandlücke resultiert.

Erste Erfolge auf dem Gebiet der mikroporösen Metallchalkogenide erzielten Bedard et al.; ihnen gelang die Darstellung einer neuen Klasse von mikroporösen Zinn- und Germaniumdisulfiden mit Hilfe kleiner molekularer Strukturdirektoren unter hydrothermalen Bedingungen sowohl aus den Elementen als auch aus entsprechenden Verbindungen.⁵² In Erweiterung dessen gelang der Gruppe von O. M. Yaghi 1994 eine Raumtemperatursynthese der genannten Festkörper.⁵³ Aufbauend auf diese Arbeiten ist eine Gruppe von Materialien, bezeichnet als R-Sn-S-n (R= Tetraalkylammoniumtemplat, n = Bezeichnung der Struktur) und R-GeS-n, entwickelt worden.

⁴⁹ N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, „Saunders College Publishing“, Philadelphia **1976**, 566

⁵⁰ A.Feltz, „*Amorphous Inorganic Materials and Glasses*“, Verlag Chemie Weinheim, **1993**, 233

⁵¹ H.Ahari, G.A.Ozin, R.L.Bedard, S.Petrov, D.Young, *Adv.Mater.* **1995**, 7, 370

⁵² a) R. L.Bedard, L.D.Vail, S.T.Wilson, E.M.Flanigen, *US-Patent 4,880,761*; **1989**

b) R. L.Bedard, L.D.Vail, S.T.Wilson, E.M.Flanigen, *US-Patent 4,933,068*; **1990**

c) R.L.Bedard, L.D.Vail, S.T.Wilson, E.M.Flanigen, J.M.Bennett in *Zeolites: Facts, Figures, Future*; Herausg. P.A.Jacobs, R.A.van Santen, Elsevier: Amsterdam **1989**, 375

⁵³ O.M. Yaghi, Z.Sun, D.A. Richardson, T.L.Groy, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 807

Die schnell fortschreitende Entwicklung von milden solvothermalen Synthesewegen zur Herstellung von Hauptgruppenmetallchalkogeniden hat viele Möglichkeiten eröffnet, lamellare und auch netzwerkartige Strukturen herzustellen.

Durch die Strukturierung im Nanometerbereich kann bei diesen Verbindungen zusätzlich ein Größenquantisierungseffekt auftreten (QSE).^{54,55} Dieser Effekt tritt auf, wenn die Bewegungsfreiheit der Elektronen in mindestens einer Dimension eingeschränkt ist. Teilchen, deren Größen im Nanometerbereich liegen, besitzen Eigenschaften, welche zwischen denen der Festkörper und denen der einzelnen Moleküle liegen. Bei dem Übergang von einem Festkörper zu einem Molekül vergrößert sich zum Beispiel die Bandlücke (Abbildung 1.2-1).

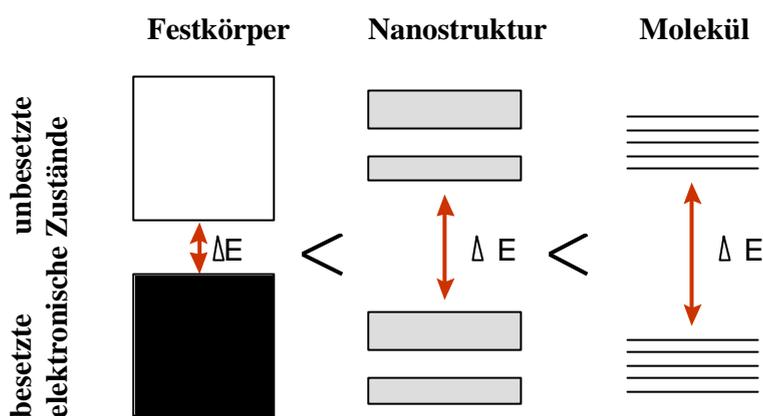


Abbildung 1.2-1: Veränderung der Bandlücke in Abhängigkeit der Partikelgröße der betrachteten Verbindungen⁵⁶

Die Synthese dieser Materialien kann aus den Elementen oder auch aus den entsprechenden Metallchalkogeniden erfolgen. Der Reaktionsweg und damit das resultierende Produkt sind sehr stark beeinflusst durch das verwendete kationische Gegenion (Ladung, Größe), die Polarität des Lösungsmittels, den pH-Wert sowie die Reaktionstemperatur.

Eine weitere Gruppe, die sich mit der hydrothermalen Darstellung und den Eigenschaften von mikroporösen Metallchalkogeniden beschäftigt, ist die Forschergruppe von Ozin. Sie haben die in den obengenannten Patentschriften aufgeführten Synthesewege auf Zinn(IV)selenide⁵⁷ und auf ternäre Verbindungen übertragen und so unter anderem neben den Zinn(IV)sulfiden isostrukturelle Thioselenostannate der Reihe TMA-SnS_xSe_{1-x} mit 0 = x = 1 (TMA= Tetramethylammonium) erhalten.⁵⁸ Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte aus den Elementen unter Verwendung kleiner kationischer Tenside.

Die entstandenen Produkte besitzen eine nanoporöse Schichtstruktur, wobei die einzelnen Schichten hexagonale Poren ergeben. Sie weisen somit eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem von

⁵⁴ H.Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41

⁵⁵ H.Weller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1159

⁵⁶ D.W.Bahnemann, C.Kormann, M.R.Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3789

⁵⁷ H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, P.L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1263

⁵⁸ H.Ahari, G.A.Ozin, R.L.Bedard, S.Petrov, D.Young, *Adv.Mater.* **1995**, 7, 370

Sheldrick und Braunbeck hergestellten monoklinen $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ auf, welches unter methanolothermalen Bedingungen aus Cs_2CO_3 und den Elementen erhalten wurde.⁵⁹

Die bei diesen Verbindungen aufgenommenen UV-VIS-Spektren zeigen mit zunehmendem Selengehalt eine Verschiebung der Absorptionskante in den roten Bereich, d.h. die Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband wird kleiner. Dieses kann einerseits durch die Vergrößerung der Elementarzelle mit steigendem Selengehalt, als auch durch eine Änderung der elektronischen Zustandsdichte bei variablem Selengehalt erklärt werden.

Neben der Herstellung von ternären Thioselenidostannaten sind auch bereits mikroporöse Zinn-Mangan-Selenide⁶⁰ hergestellt worden. In Abweichung der bisher genannten Komposite dienen hier keine organischen Moleküle als Lückenfüller, sondern große Alkalimetallkationen.

Eine Erweiterung der Synthese ist in der verstärkten Verwendung von polarerer Lösungsmitteln zu sehen; vielfache Anwendung finden zum Beispiel Alkohol/Wasser-Gemische. Diese haben den Vorteil, daß es häufig nicht zu einer Cokristallisation mit der gewünschten Verbindung kommt. Sheldrick et al. konnten auf diese Weise verschiedene mikrostrukturierte kristalline Alkalimetallselenidostannate aus den Elementen erhalten.⁶¹ Diese Gruppe von Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß sie ein lamellares Ringsystem ausbildet, welches die mit Alkalimetallkationen gefüllten Räume umschließt.

Auch der Einsatz von etwas außergewöhnlichen Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril, fl. Ammoniak⁶² oder Ethylendiamin⁶³ bei der Herstellung von Hauptgruppenmetallchalkogeniden ist untersucht worden.

Erste Untersuchungen zur Adsorption von Molekülen und zur Sensoreignung bezüglich kleiner Moleküle sind gemacht worden: NH_3 , H_2S und Alkohole zeigen Wechselwirkungen mit diesen Materialien.⁶⁴

Der Vorgang der elektronischen und optischen Zusammenwirkung im Falle der Adsorption der genannten Moleküle zeigt in den ersten Untersuchungen eine hohe Sensitivität, Reversibilität und schnelle Reaktionszeiten ähnlich herkömmlichen Halbleitersensoren. Dies deutet daraufhin, daß mikroporöse Metallsulfide unter Umständen sehr großes Potential für umwelttechnische, industrielle und medizinische Anwendungen haben.

⁵⁹ W.S.Sheldrick, H.G.Braunbeck, *Z.Naturforsch.* **1989**, 44 b, 851

⁶⁰ X. Chen, X. Huang, A. Fu, J. Li, L.-D.Zhang, H.-G. Guo, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2385

⁶¹ A. Loose, W. S. Sheldrick, *J. Sol. State Chem.* **1999**, 147, 146

⁶² K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 869

⁶³ J. Li, Z. Chen, R.-J. Wang, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 707

⁶⁴ a) T. Jiang, G. A. Ozin, A. Verma, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8,1649; b) C. L. Bowes, S. Petrov, G.Vovk,D.Young, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 711

1.2.2 Mesoporöse Verbindungen

Das Bestreben geht nun dahin, auf der Grundlage der oben ausgeführten Darstellung von mikroporösen Metallchalkogeniden, diese mit Porengrößen im Mesobereich zu erzeugen. Um entsprechend große Poren zu erhalten, kommen hier im Vergleich zu den bislang verwendeten kleinen organischen Molekülen sehr viel größere Tenside, wie z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (s. vorher), zum Einsatz.

Erfolgreich konnten bisher hexagonal strukturierte Cd-sulfide und Selenide sowie Zn-selenide durch Überleiten der Gase H_2S / H_2Se über eine hexagonale Mesophase eines Oligo-Ethylenoxid-Oleyl ethers ($C_{18}H_{35}-(OCH_2CH_2)_{10}OH$) mit einem Cd(II)-Salz in Wasser synthetisiert werden.⁶⁵ Die Synthese verläuft hier über die Bildung von inversen Mizellen des Polymers, und die Dimensionen der Mesophase sowie ihre Symmetrie werden direkt in dem entstehenden anorganisch-organischen Komposit kopiert.

Auf der Basis von Zinndisulfidverbindungen ist es möglich, organisch / anorganische Kompositverbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften herzustellen.⁶⁶ Beim Erhitzen dieser Schichtverbindungen, aufgebaut aus Zinn(IV)sulfidschichten und Doppelschichten von Cetylamin tritt beim Erreichen der flüssigkristallinen Phase eine Erhöhung der Leitfähigkeit um bis zu drei Zehnerpotenzen im Vergleich zur Raumtemperatur auf.

Die Verknüpfung von Clusterbausteinen, z.B. Keggin-Ionen, zu einem mesoporösen Netzwerk sind noch nicht erfolgreich gewesen⁶⁷.

⁶⁵ a) P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature* **1996**, 380, 325; b) V. Tohver, P. V. Braun, M. U. Pralle, S. I. Stupp, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1495

⁶⁶ T. Jiang, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2213

⁶⁷ A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Müller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 304

1.3 Nanostrukturierte Thio- und Selenogermanate

1.3.1 Allgemeines

Neben der Direktsynthese aus den Elementen und der Darstellung aus Verbindungen ist auch die Möglichkeit untersucht worden, durch die Verwendung von geeigneten Precursoren eine Strukturierung mit nachfolgender Kondensation der Festkörper zu erreichen.

Es ist lange bekannt, daß es eine Reihe von mehrkernigen Germaniumchalkogenidspezies gibt, die sich in wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert bilden (Abb. 1.3-1).⁶⁸

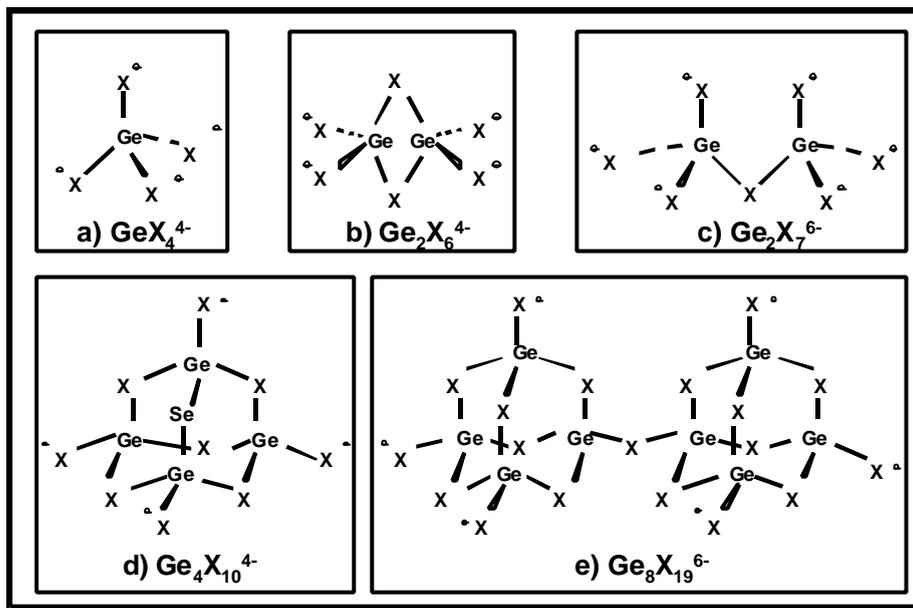


Abbildung 1.3-1: Verschiedenkernige Chalkogenidogermanate^{68, 69}: a) einkerniges Ion, b) kantenverknüpftes zweikerniges Ion, c) eckenverknüpftes zweikerniges Ion, d) adamantanartig aufgebautes vierkerniges Ion, e) achtkerniges Ion

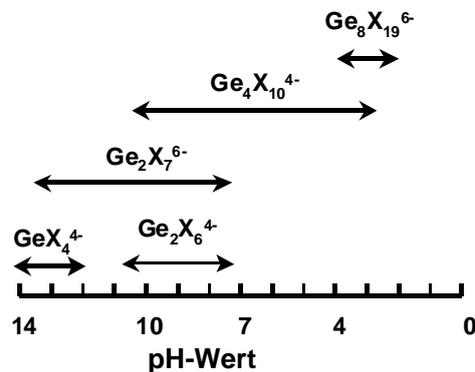


Abbildung 1.3-2: pH-Abhängigkeit des Kondensationsgrades der Selenogermanatanionen⁴⁹

⁶⁸ B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113

⁶⁹ X= Schwefel oder Selen

Die wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse (dargestellt in Abbildung 1.3-1) sind das tetraedrische $[\text{GeSe}_4]^{4-}$, als Alkalisalz sowohl in wäßriger Lösung^{70,71} als auch methanolothermal⁷² darstellbar ist, und das adamantanartige $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$, welches als Alkalisalz wiederum einerseits in wäßriger Lösung^{73,74,75,76} als auch auf methanolothermale Wege⁷⁷ hergestellt werden kann. Es gibt weiterhin zweikernige Anionen, die sich in der Verknüpfung der $[\text{GeSe}_4]$ -Tetraeder unterscheiden. Bei dem $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Ion^{78,79} liegt eine Kantenverknüpfung vor, während bei dem zweikernigen Anion $[\text{Ge}_2\text{Se}_7]^{6-}$ eine Eckenverknüpfung der Tetraeder auftritt.

Die vierkernige adamantanartige Spezies $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ tritt, ähnlich wie die entsprechende Schwefelverbindung, vorwiegend als Kondensationsprodukt bei niedrigeren pH-Werten (pH 7 - pH 3) auf. Bei sehr hohen pH-Werten (pH 12 - pH 14) liegt fast vollständig die einkernige Spezies $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ vor. Eine Kondensation findet nicht statt.

Zusätzlich tritt noch das kantenverknüpfte zweikernige Anion $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$ auf. Diese Art der Verknüpfung scheint eine typische Erscheinung bei den höheren Chalkogeniden zu sein, die bei den entsprechenden Oxid-Analoga eher die Ausnahme darstellt. Die Silicate zeigen nur Eckenverknüpfung der Tetraeder, wohingegen Siliciumsulfide und -selenide häufiger kantenverknüpft vorkommen.

Diese Vorläuferverbindungen, vor allen Dingen der adamantartige vierkernige Cluster $[\text{Ge}_4\text{X}_{10}]^{4-}$ (X= S, Se), ähneln den tetraedrisch aufgebauten einkernigen Silicat-Spezies in Form und Ladung und sollten daher gut geeignet sein für Ionenaustauschreaktionen und Selbstordnungsprozesse.

1.3.2 Mikroporöse Thio- und Selenogermanate

Die Herstellung eines kristallinen mikrostrukturellen Tetramethylammoniumbromid-Salzes des Typs $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$ gelang Ozin et al. unter hydrothermalen Bedingungen aus den Elementen; auch eine Röntgenstrukturverfeinerung konnte erreicht werden.⁸⁰

Die Herstellung des entsprechenden mikrostrukturierten manganotierten Clusters $(\text{TMA})_2\text{MnGe}_4\text{Se}_{10}$ ist durch Zusammengabe von Precursor und Manganacetat in Wasser gelungen. Diese kristallinen Verbindungen (Mn-Ge-Se) sind isostrukturell zu den analogen Sulfiden; die Selenogermanat-Cluster sind über die zweiwertigen Metallkationen verbunden, zum Ladungsausgleich in den Poren dienen die Tensidmoleküle. Insgesamt wird eine Zinkblende-Struktur ausgebildet.

⁷⁰ K. O. Klepp, *Z. Naturf.* **1985**, 40b, 878

⁷¹ B. Krebs, H.-J. Jacobsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 421, 97

⁷² W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1469

⁷³ G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 521

⁷⁴ B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. f. Krist.* **1993**, 206, 101

⁷⁵ B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. f. Krist.* **1993**, 205, 325

⁷⁶ B. Eisenmann, J. Hansa, *Mat. Res. Bull.* **1985**, 20, 1339

⁷⁷ W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 655

⁷⁸ B. Krebs, H. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **1983**, 496, 47

⁷⁹ A. Feltz, G. Pfaff, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, 442, 41

⁸⁰ H. Ahari, A. Garcia, S. Kirkby, G. A. Ozin, D. Young, A. J. Lough, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2023

Die Kombination von verschiedenen Metallkationen und der adamantartigen Spezies $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ ist im Bereich der mikrostrukturierten Verbindungen stark ausgedehnt worden. Zum Einsatz als verbrückende Baueinheiten gelangten auch Ionen wie $[\text{Ag}_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2]^{2+}$ in der Verbindung $(\text{Me}_4\text{N})_2(\text{Ag}, \text{Cu})_2 \text{Ge}_4\text{S}_{10}$.⁸¹

1.3.3 Mesostrukturierte Thio- und Selenogermanate

Die erste Gruppe, denen es gelang, mesostrukturierte Thiogermanate zu synthetisieren, waren Fröba et al.. Ausgehend von amorphem Germaniumdisulfid konnten unter hydrothermalen Bedingungen mit Tetraalkylammoniumbromiden lamellare Thiogermanate erhalten werden.⁸² Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen, vornehmlich durch Ramanspektroskopie, zeigt, daß diese Verbindungen hauptsächlich aus der adamantartigen Spezies $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ aufgebaut sind.⁸³

Vergleichbar den mikrostrukturierten Verbindungen der Chalkogenide konnten die entsprechenden mesostrukturierten Tensidsalze der Germaniumchalkogenide hergestellt werden. Kanatzidis et al.⁸⁴ konnten lamellare Verbindungen des Typs $(\text{Kation})_4[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ synthetisieren. Es formen sich Lamellen aus Tensidmolekülen, in denen die Alkylketten ineinander verzahnt (interdigitated) zwischen den Schichten vorliegen. Die einzelnen Cluster sind nicht verbunden, sie besitzen die allgemeine Formel $(\text{R-NMe}_3)\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ mit $\text{R} = \text{C}_{12}\text{-C}_{18}$.

Charakteristisch für diese Verbindungen sind die in der DSC auftretenden Phasenübergänge im Temperaturbereich von 120-160 °C, welche auf Schmelzvorgänge oder Umorganisation der organischen Ketten zurückzuführen sind (flüssigkristallines Verhalten der Strukturdirektoren). Dies zeigt, daß hier kein Netzwerk im eigentlichen Sinne vorhanden ist, die einzelnen Komponenten verhalten sich in ihren Eigenschaften ähnlich den reinen Verbindungen.

Erweiternd dazu folgten die Synthesen einer Reihe von tensidstabilisierten Kompositen auf der Basis der adamantartigen Selenogermanate.⁸⁵ Zum Einsatz kamen Tenside mit einer Anzahl von 8-18 C-Atomen. Hier sind erstmals kationische Ammoniumtenside mit einem verbleibenden Proton an der Kopfgruppe eingesetzt (Trialkylammoniumbromide) worden.

Neben lamellaren Strukturen, welche unterschiedliche Tensidanordnungen offenbarten (s. Abb. 1.3-3, -4, -5), konnten mit Octadecyldimethylammoniumbromid auch säulenartige Strukturen beobachtet werden. Eine Verknüpfung der Cluster konnte hier nicht erhalten werden.

⁸¹ C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R.L. Bedard, R. Broach, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2147

⁸² M. Fröba, N. Oberender, *Chem. Commun.* **1997**, 1729

⁸³ P. Klar, L. Chen, W. Heimbrodt, N. Oberender, D. Kempe, M. Fröba, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 24, 3965

⁸⁴ F. Bonhomme, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1153

⁸⁵ M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2914

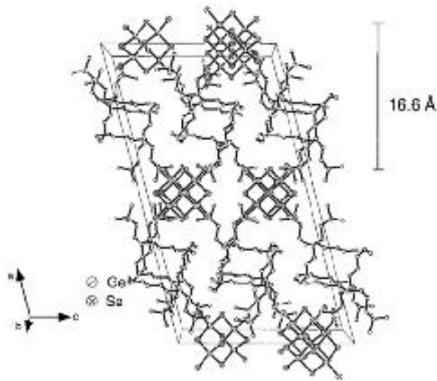


Abbildung 1.3-3: Einheitszelle von Octyltrimethylammoniumbromid-Ge-Se, die Clusterschichten sind getrennt durch überkreuzt angeordnete Tensidschichten, innerhalb einer Schicht tritt eine pseudo-hexagonale Anordnung der Cluster auf⁸⁷

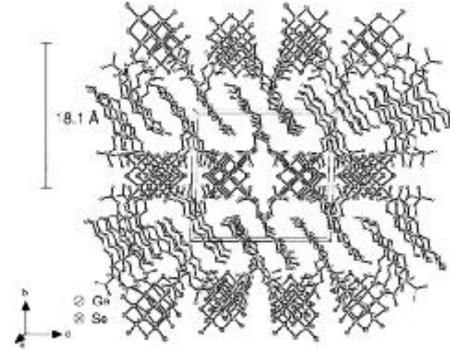
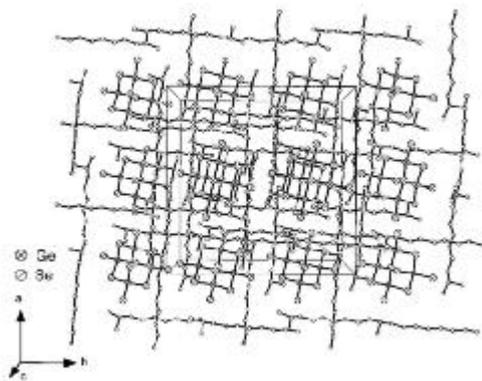


Abbildung 1.3-4: Einheitszelle von Nonyltrimethylammoniumbromid-Ge-Se, die Tenside liegen hier nicht mehr überkreuzt vor, sondern sind parallel angeordnet⁸⁷



a) Einheitszelle von Nonyldimethylammoniumbromid-Ge-Se, säulenartiger Aufbau⁸⁷

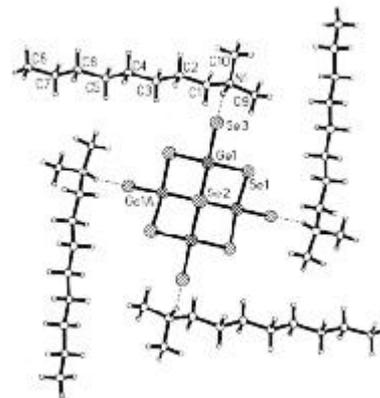


Abbildung 1.3-5:

b) Einzelbaustein der Säulenstruktur

Auch die Hydrothermalsynthese von metalldotiertem hexagonalen Mn/Ge₄S₁₀-Material mit Hilfe des Mesityltrimethylammoniumbromides als Tensid konnte von dieser Arbeitsgruppe erfolgreich durchgeführt werden.⁸⁶ Diese Verbindungen zeigen bis jetzt die einzige hexagonale Anordnung in dieser Klasse der Chalkogenide, welche in einem wässrigen System erzeugt werden konnte. Unter ansonsten analogen Bedingungen entstehen immer wurmartige Strukturen, wie im folgenden gezeigt wird.

⁸⁶ K.K.Rangan, S.J.L.Billinge, V.Petkov, J.Heising, M.G.Kanatzidis, *Chem.Mater.* **1999**, 11

Verwendet man eine alkoholische Lösung (Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 20-80 °C erhält man aus den Edukten $C_n\text{GeQ}$ (Q=S, Se) / MCl_2 / $C_n\text{-N}(\text{R}_3)^+$ oder $\text{A}_4\text{Ge}_4\text{Q}_{10}$ (A=Na,K) / MCl_2 / $C_n\text{-N}(\text{R}_3)^+$ wurmartige Strukturen, bei denen die Tunnel mit Tensid gefüllt sind (s. Abb. 1.3-6).⁸⁷

Hier liegt keine Fernordnung in der Wandstruktur vor, der anorganische Anteil in diesen Kompositen ähnelt mehr den ungeordneten mesoporösen Oxiden (MSU-Phasen).⁸⁸

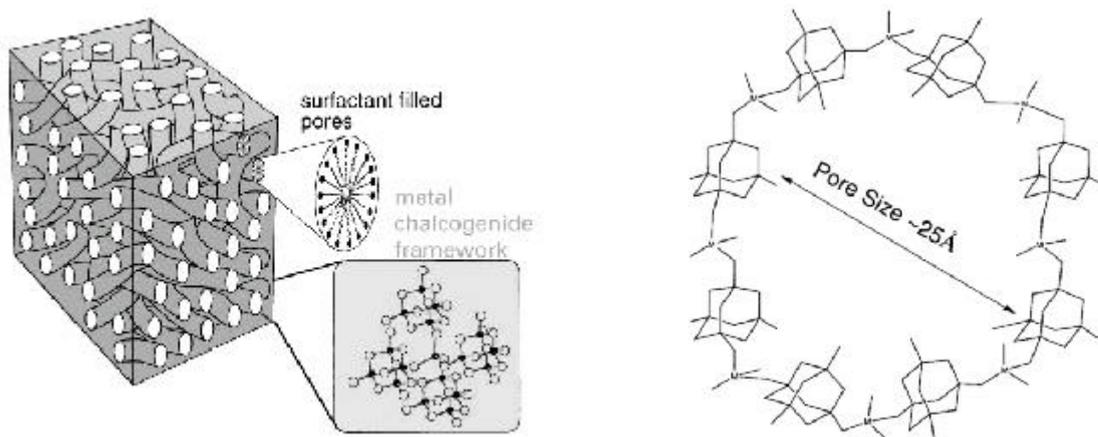


Abbildung 1.3-6 :

a) vorgeschlagenes Modell für die wurmartige Struktur⁸⁹ b) Schema der Bildung eines Ringes aus $[\text{M}(\text{Ge}_4\text{Q}_{10})]^{2-}$ -Cluster um die Tenside herum

Abweichend von den bisherigen Synthesen, die alle in einem wässrigen Medium durchgeführt wurden, hat die Arbeitsgruppe von Ozin ein gut geordnetes hexagonales Metall-Germanium-Sulfid aus einer Formamid-Lösung erhalten können (Ausgangsverbindungen: $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$, Übergangsmetallsalz und CTABr).⁸⁹ Dies ist möglich, da sich auch in diesem organischen Lösungsmittel flüssigkristalline Phasen mit CTABr ausbilden können (s. auch Kapitel 4.2).

Als zweiwertige verknüpfende Metalle sind hier Co, Ni, Cu und Zn verwendet worden. Ein den M41S-Phasen analoges Verhalten - die Dimensionen der Poren sind durch variable Kettenlänge des Tensides oder mit Hilfe eines Dehnungsreagenz wie Mesitylen erweiterbar - tritt auch bei diesen hexagonalen Phasen auf.

Erweiternd zu den bisher eingesetzten zweiwertigen Metallkationen zur Verknüpfung der Chalcogenid-Cluster ist es der Gruppe von Kanatzidis gelungen auch dreiwertige Metallionen, wie Ga^{3+} und In^{3+} , in ein Netzwerk aus $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Clustern einzubringen.⁹⁰ Es wurde Cetylpyridiniumchlorid in Formamid verwendet und unter diesen Bedingungen hexagonale Phasen der Kompositverbindung erhalten.

⁸⁷ a) M. Wachhold, K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 85; b) M. Wachhold, K. K. Rangan, M. Lei, M. F. Thorpe, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *J. Sol. State Chem.* **2000**, 152, 21

⁸⁸ P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865

⁸⁹ a) M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 397, 681; b) G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**

⁹⁰ K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10230

Die Einführung eines biologisch relevanten Bausteines in das Germaniumdisulfidnetzwerk in Form des Eisen-Schwefel-Clusters Fe_4S_4 mit Cubangeometrie ist derselben Gruppe kürzlich gelungen.⁹¹ Dieser Baustein koordiniert bevorzugt tetraedrisch, ist also gut geeignet, um zu einer Kondensation der Thiogermanat-Cluster beizutragen. Mit Hilfe von Cetylpyridiniumchlorid lassen sich so hexagonale Strukturen erzeugen. Durch die Einführung von bioanorganisch aktiven Elementen erhofft man sich die Einführung der, dieser Gruppe von Verbindungen zuzuordnenden, besonderen Eigenschaften (Elektronentransfer, katalytische und enzymatische Prozesse) und ihre Verankerung in einem anorganischen Netzwerk.

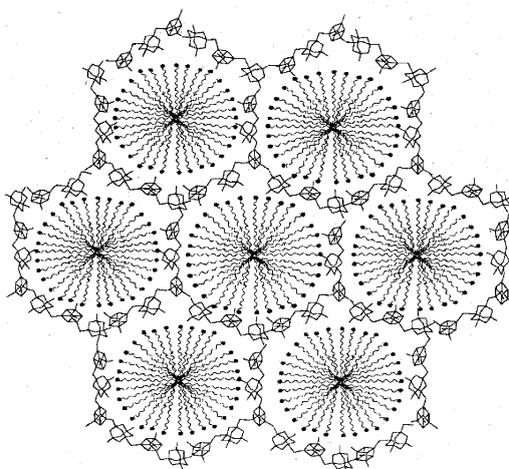


Abbildung 1.3-7: Einführung eines bioanorganischen Clusters in das Germaniumdisulfid-Netzwerk⁹¹

1.4 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Möglichkeiten zur Synthese von mesostrukturierten Selenogermanaten mit Hilfe von Tensiden als strukturdirigierenden Agenzien näher untersucht werden, da bisher ausschließlich Verbindungen mit lamellar angeordneten Ionenpaaren bestehend aus kleinen Selenogermanat-Clustern und Tensidmolekülen erhalten wurden

Besonderes Augenmerk sollte in dieser Arbeit zum einen auf die Synthese von schichtartigen Systemen mit einem hohen Vernetzungsgrad gelegt werden, zum anderen sollten Möglichkeiten gesucht werden, nicht-schichtartige Verbindungen mit gekrümmten Oberflächen herzustellen, da diese in der reinen Selenogermanat-Form ohne verbrückende Ionen bisher noch nicht erhalten werden konnten.

⁹¹ P. N. Trikalitis, T. Bakas, V. Papaefthymiou, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4558

Ein Schwerpunkt sollte dabei die Untersuchung des Einflusses verschiedenster Syntheseparameter auf die Bildung der mesostrukturierten Phasen sein.

Für die Synthese sollte, neben den bekannten Solvothermalverfahren, eine neue Methode entwickelt werden, bei welcher der mesostrukturierte Festkörper aus einer flüssigkristallinen Mischung durch eine Fällungsreaktion mit gasförmigem Selenwasserstoff erhalten wird.

Um Hinweise bezüglich der Bildung von lyotropen Phasen in den verwendeten Ausgangslösungen zu erhalten, sollten temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelstreuexperimente durchgeführt werden.

Zur Charakterisierung der hergestellten Produkte sollte zunächst, zur Bestimmung der Fernordnung in den hergestellten Produkten, die Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet werden. Zusätzliche Informationen über die Fernordnung sollte die Transmissionselektronenmikroskopie liefern.

Zur Bestimmung des Anteils einzelner Elemente sollten Standardanalyseverfahren wie die Verbrennungsanalyse genauso Anwendung finden wie auch thermoanalytische Methoden, welche Informationen über den Aufbau der erhaltenen Produkte liefern sollten. Ramanspektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie sollten zum Erhalt von Informationen über die Nahordnung herangezogen werden.

2 Theoretische Grundlagen zu den verwendeten Charakterisierungsmethoden

2.1 Allgemeines

Die Charakterisierung von mesostrukturierten und mesoporösen Verbindungen erfolgt auf unterschiedlichen Längenskalen. Um Aussagen über die bestehende Mesostruktur zu machen, d.h. liegen lamellare, hexagonale oder kubische Phasen vor, muß man Größen von 2-10 nm betrachten. Die Röntgenpulverdiffraktometrie gibt in diesem Größenbereich Auskunft über die vorliegende Porenstruktur, zusätzlich können bei einer Betrachtung der Anzahl und Intensität der auftretenden Beugungsreflexe Aussagen über den Grad der strukturellen Ordnung gemacht werden. Relativ ungeordnete mesostrukturierte Materialien zeigen oftmals nur einen Beugungsreflex. Hier findet die Transmissionselektronenmikroskopie Anwendung. Ausschlaggebend für den Einsatz dieser Methode ist jedoch die Labilität einer Probe gegenüber dem eingesetzten Elektronenstrahl sowie gegenüber dem vorliegenden Ultrahochvakuum. Nicht alle Proben sind unter diesen Bedingungen stabil, sondern können auch zur Zerstörung neigen.

Die Aufklärung der atomaren Struktur innerhalb des anorganischen Netzwerkes, d.h. die nah- und mittelreichweitige Ordnung muß, da hier keine kristallinen Materialien vorliegen, sondern röntgenamorphe, mit anderen Methoden untersucht werden. Hier kann sowohl die Schwingungsspektroskopie als auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie geeignete Informationen über die oben genannte Ordnung liefern.

Zur Untersuchung der flüssigen mesoskopischen Phasen, entweder in Form binärer Mischungen aus Tensid und Lösungsmittel sowie auch von Ausgangsreaktionslösungen, welche bereits einen anorganischen Precursor enthalten, kommt die Röntgenkleinwinkelstreuung zum Einsatz.

Neben den strukturellen Untersuchungen der erhaltenen Mesophasen werden zur Charakterisierung dieser Proben noch eine Anzahl weiterer Untersuchungsmethoden herangezogen, wie zum Beispiel die Bestimmung der inneren Oberfläche mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption.

Auf die wichtigsten Methoden wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Hauptziel bei der Verwendung der Röntgenpulverdiffraktometrie zur Untersuchung von mesostrukturierten Proben ist der Erhalt von Informationen über die im Komposit vorliegenden Phasen.

Desweiteren können mittels dieser Methode auch Aussagen über die Einheitlichkeit einer mesostrukturierten oder mesoporösen Probe gemacht werden.

Bei der Untersuchung von mesostrukturierten Verbindungen besteht die sich wiederholende Einheit innerhalb der Struktur (Einheitszelle) nicht aus einzelnen Atomen oder kleinen Atomgruppen, wie es bei kristallinen Festkörpern in der Regel der Fall ist, sondern aus einer großen Anzahl von Atomen, welche die Struktureinheit bilden. Begründet in der Größe der Dimensionen solcher Einheitszellen, werden die wesentlichen Informationen aus dem Röntgenpulverdiagramm in einem sehr kleinen Winkelbereich ($2 - 10^\circ 2\theta$) erhalten. Die Netzebenenabstände sind hier sehr groß.

Den meisten mesoporösen Verbindungen ist gemein, daß durch das Vorliegen einer amorphen Struktur innerhalb der anorganischen Wand Beugungswinkel bei größeren 2θ -Werten nicht mehr auftreten. Ausnahmen stellen hier selten lamellare Phasen dar, bei denen auch höhere Reflexe ($00l$) zu beobachten sind.

Die von den Forschern der Mobil Oil Company synthetisierten M41S-Phasen dienen häufig als Grundlage zur strukturellen Identifizierung von neuen Mesophasen. Abb. 2.2-1 zeigt die verschiedenen Silica-Phasen zusammen mit ihren charakteristischen Beugungsdiagrammen.

Anhand der gezeigten, der Raumgruppe entsprechenden, Beugungsmuster können die Strukturen aller anderen mesostrukturierten Verbindungen eindeutig zugeordnet werden. Die hexagonale Phase zeigt ausschließlich Reflexe der $hk0$ -Gruppe; bei lamellaren Phasen finden sich die Reflexe der $00l$ -Gruppe; etwas komplizierter ist das Beugungsdiagramm der kubischen Phase: die hier vorhandene Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ ruft eine Reihe von hkl -Reflexen hervor. Mit Hilfe der Formeln zur Berechnung der Netzebenenabstände (Tab. 2.2-1) der verschiedenen Kristallsysteme läßt sich, nach Umformung, aus dem d -Wert eines speziellen Reflexes die Zellkonstante a berechnen. Die Lage der höheren Reflexe ist mit Hilfe der Formeln zugänglich.

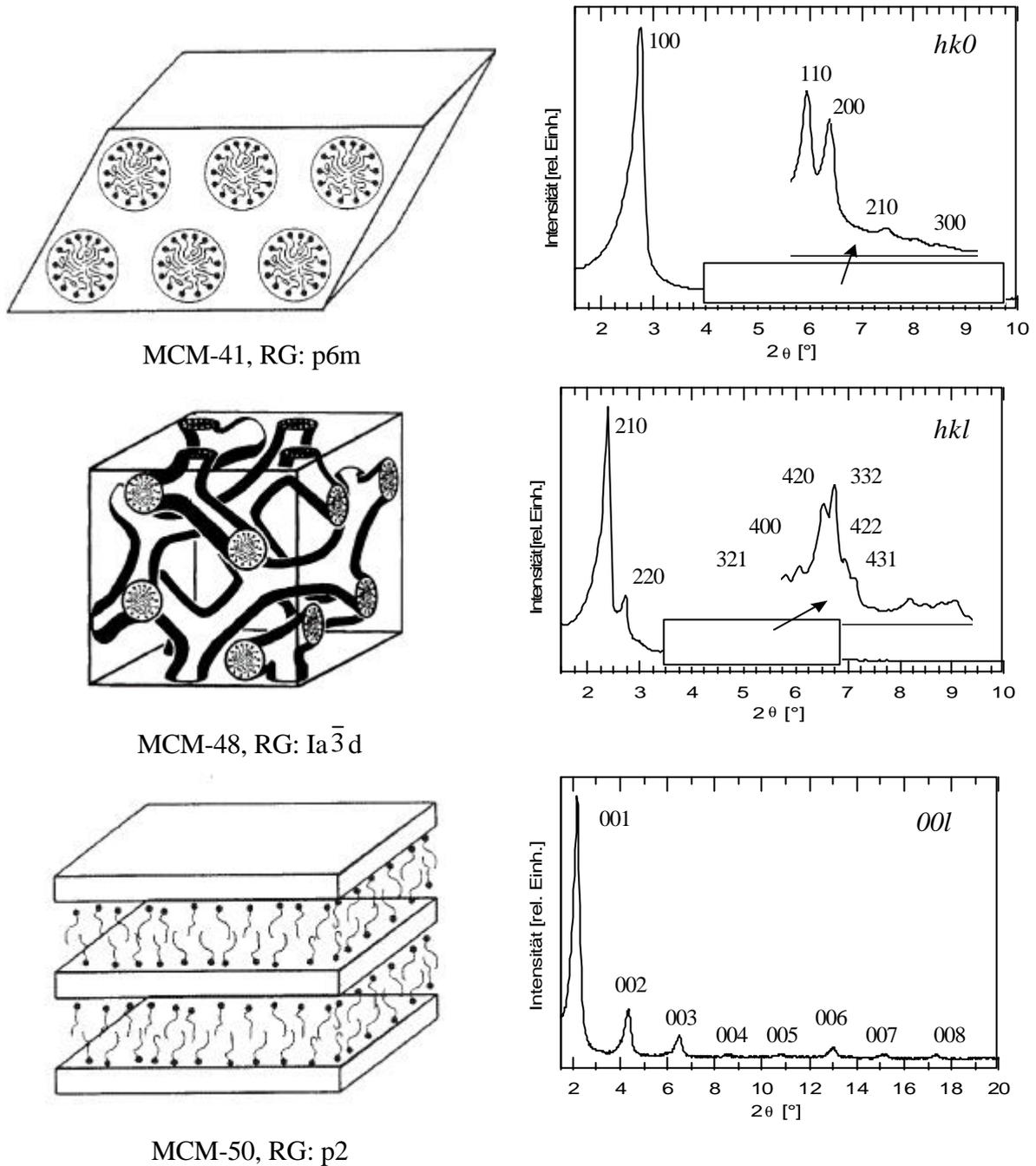


Abbildung 2.2-1: Charakterisierung der M41S-Silica-Phasen: Röntgenbeugungsdiagramme und die dazugehörige Mesostruktur⁹²

System	Kubisch	Hexagonal	Berechnung der Zellkonstante a: MCM-41 : $a = 2/\sqrt{3} * d_{100}$ MCM-48 : $a = \sqrt{6} * d_{211}$ MCM-50 : $a = d_{001}$
Translation	$a = b = c$	$a = b \neq c$	
Winkel	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
d_{hkl}	$a (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$	$[(4/3a^2)(h^2 + k^2 + hk) + (l^2/c^2)]^{-1/2}$	

Tabelle 2.2-1: Formeln zur Berechnung der Netzebenenabstände für ausgewählte Kristallsysteme, sowie die Berechnung der Zellkonstanten a für die M41S-Phasen

⁹² P. Behrens, A. Gläue, Ch. Haggmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* **1997**, 101-103, 255

Desweiteren kann mit Hilfe des Röntgenpulverdiffraktogramms eine Aussage über das Maß der vorliegenden Ordnung im Festkörper gemacht werden.

Zeigt die Probe eine große Fernordnung bezüglich ihrer Mesostruktur, d.h. es treten relativ große kohärent streuende Bereiche auf, so bewirkt dies eine Zunahme der Intensität der Beugungsreflexe. Einen weiteren Einfluß auf das Erscheinungsbild des Röntgenbeugungsdiagramms haben die Dimensionen der anorganischen Wand: sind diese nicht sehr einheitlich, kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe. Derselbe Effekt tritt auf, wenn die einzelnen Partikel der Probe eine bestimmte Größe unterschreiten.⁹³

⁹³ P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **1918**, 2, 98

2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie XAFS (X-ray Absorption-Fine-Structure) macht man sich die Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit der Materie in Abhängigkeit von der Energie der verwendeten Strahlung zunutze.

Bei einer Messung der Absorption $\mu(E)$ einer Probe in Transmission gilt für die verschiedenen Intensitäten das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\mathbf{m}(E) \cdot d = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Glg. 1}$$

I_0	=	Intensität vor der Probe
I	=	Intensität nach der Probe
d	=	Schichtdicke der Probe
$\mathbf{m}(E)$	=	linearer Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie

Die Absorption der Materie nimmt mit zunehmender Energie der eingestrahnten Photonen stetig ab. Diese Abhängigkeit kann mittels einer von Victoreen beschriebenen Formel für den Massenabsorptionskoeffizienten μ / ρ für verschiedene Elemente berechnet werden⁹⁴:

$$\mathbf{m} / \mathbf{r} = C I^3 - D I^4 + \mathbf{s}_{K-N} \cdot N_L \cdot Z / A \quad \text{Glg. 2}$$

C, D	=	Konstanten	N_L	=	Avogadro-Zahl
I	=	Wellenlänge	Z	=	Ordnungszahl
\mathbf{s}_{K-N}	=	Klein-Nishina Streukoeffizient	A	=	Atommasse

Zusätzlich zu diesem monotonen Abfall der Grundabsorption treten, spezifisch für jedes Element, sogenannte Absorptionskanten auf. Diese sind durch einen sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Energie gekennzeichnet. Grund für dieses Verhalten ist die Photoionisation, bei welcher Elektronen niedriger Energie durch die einfallende Strahlung angeregt werden, wenn die Energie der einfallenden Strahlung größer als die Bindungsenergie des jeweiligen Elektrons wird.

Der zur Messung der Röntgenabsorption genutzte Energiebereich der verwendeten Strahlung liegt in einem Bereich von 300-30000 eV; in diesem Bereich wird die Gesamtabsorption einer Probe zum Großteil durch die auftretende Photoionisation bestimmt. Andere mögliche Effekte wie z. B. die Compton- oder Thomsonstreuung sind hier zu vernachlässigen.

Für die kinetische Energie des auf diese Weise erzeugten Photons ergibt sich (bei Annahme des Elektrons als einer Welle):

$$E_{kin} = E_{X-ray} - E_0 = \hbar^2 \cdot k^2 / (2m_e) \quad \text{Glg. 3}$$

mit	E_{X-ray}	=	Energie der verwendeten Röntgenstrahlung
	E_0	=	Bindungsenergie des betrachteten Elektrons
	\hbar	=	$h / 2\pi$ mit h = Plancksches Wirkungsquantum
	k	=	Wellenzahlvektor
	m_e	=	Masse des Elektrons

⁹⁴ J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **1948**, 19, 885

Die Absorptionskanten werden nach der Hauptquantenzahl, aus welcher das Elektron entfernt wird, bezeichnet. Die Nebenquantenzahlen können noch zu einer Aufspaltung der L - oder M-Kanten führen (z.B. L_I , L_{II} , L_{III}).

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden zwei Bereiche unterschieden; zum einen der Nahkantenbereich XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) von ca. 20 eV vor der Kante bis ca. 70 eV nach der Kante und zum anderen der EXAFS- Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Diese beiden Bereiche unterscheiden sich in der Art der Streuung, welche jeweils vorliegt. Die Trennung dieser beiden Bereiche wird durch den Abstand des Absorberatoms zum nächsten Nachbarn bestimmt: ist die Wellenlänge des Photons größer als dieser Abstand, so handelt es sich um die XANES- Region; ist sie kleiner, handelt es sich um die EXAFS- Region. An der Grenze mit der Schwellenenergie gilt:

$$r = \lambda \quad \text{und somit} \quad k = 2\pi/r \quad \text{Glg. 4}$$

- $r =$ Abstand vom Absorber zum nächsten Nachbaratom
- $k =$ Wellenvektor des Photoelektrons
- $\lambda =$ Wellenlänge des Photoelektrons

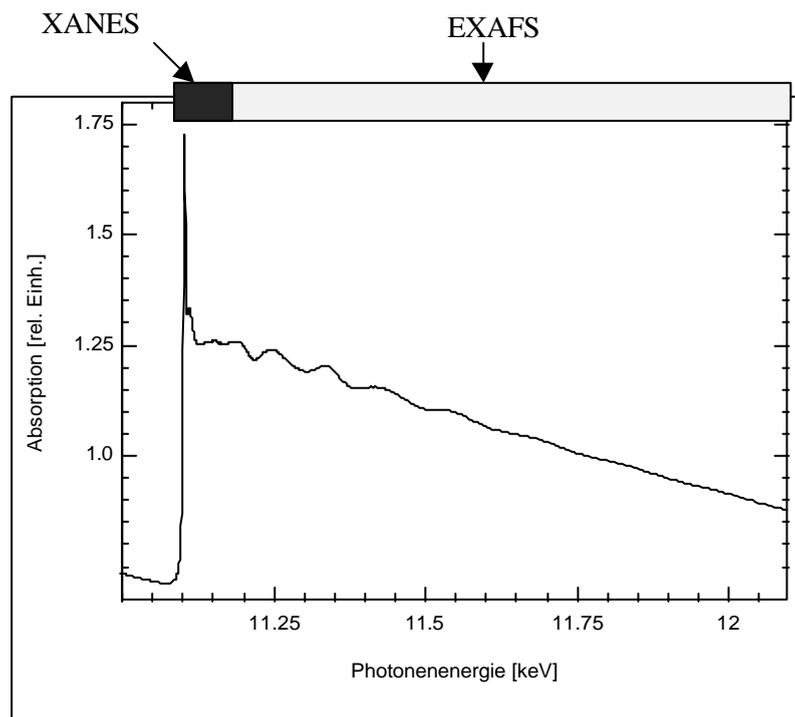


Abbildung 2.3-1: Röntgenabsorptionsspektrum von $c\text{-GeSe}_2$ an der Ge-K-Kante unter Angabe des XANES- und EXAFS-Bereiches

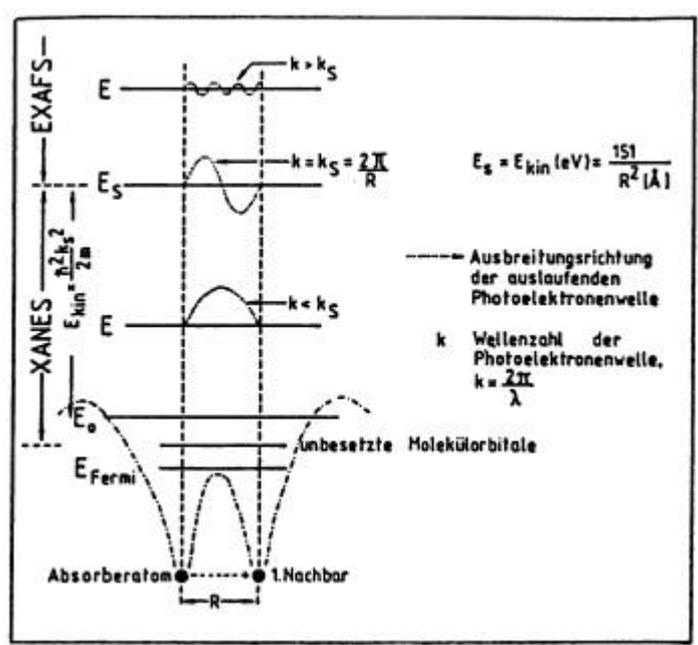


Abbildung 2.3-2: Definitionsbereiche von XANES und EXAFS⁹⁵

Die Abstände zwischen Ge und Selen in den amorphen Halbleiterverbindungen betragen ca. 2,36 nm, somit liegt die Grenze ungefähr bei $k = 2.7$.

Im weiteren wird näher auf die Prozesse bei der EXAFS eingegangen. XANES-Untersuchungen sind an den mesostrukturierten Selenogermanaten nicht durchgeführt worden.

2.3.1 EXAFS-Untersuchungen

Die Feinstruktur der EXAFS wird zum größten Teil verursacht durch Photoelektronen mit größerer kinetischer Energie und daher kleineren freien Weglängen, so daß hier primär, im Gegensatz zur XANES, Einfachstreuung vorliegen. Die vom Absorberatom ausgehende Photoelektronenwelle wird an den nächsten Atomen gestreut und gelangt zum Absorberatom zurück. Auf ihrem Weg dorthin zurück interferiert sie mit der austretenden Welle.

In Abhängigkeit von der Wellenlänge der Photoelektronen und dem Abstand zu den rückstreuenden Atomen kommt es zur konstruktiven oder destruktiven Interferenz. Die Summation über alle möglichen Einfachstreuungen führt schließlich zur Zu- oder Abnahme des Absorptionskoeffizienten in diesem Energiebereich der Photoelektronen.

Die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs in unbesetzte Zustände wird durch „Fermi's goldene Regel“ mathematisch beschrieben.

⁹⁵ H. Niemann, Dissertation, Universität Hamburg 1988 nach A. Bianconi, XANES Spectroscopy in D. C. Koningsberger, R. Prins Hrsg., X-ray Absorption, Bd. 92, in der Reihe Chemical Analysis, Wiley, New York 1988, 573

$$\mathbf{m}(E) \propto \sum \left| \langle f | \hat{\epsilon} \vec{r} | i \rangle \right|^2 \mathbf{d}(E - E_f) \quad \text{Glg. 5}$$

$\mathbf{m}(E)$:	Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie der eingestrahlten Photonen
E :	Energie der eingestrahlten Photonen
$\langle f $:	Wellenfunktion des Endzustandes (final state)
$\hat{\epsilon}$:	Polarisationsvektor des elektrischen Feldes der eingestrahlten Photonen
\vec{r} :	Ortsvektor des Elektrons
$ i \rangle$:	Wellenfunktion des Anfangszustandes (initial state)
E_f :	Energie des Endzustandes
$\mathbf{d}(E - E_f)$:	Dichte der Endzustände

Aus dem auftretenden Übergangsmatrixelement $\langle f | \hat{\epsilon} \vec{r} | i \rangle$ dieser Gleichung erwachsen die quantenmechanischen Auswahlregeln für elektronische Übergänge, welche hiernach ausschließlich dipolselektiv erfolgen können:

$$\Delta \ell = \pm 1 \text{ und } \Delta m = 0, \pm 1$$

Die EXAFS-Oszillationen des Absorptionskoeffizienten leiten sich allein aus dem Übergangsmatrixelement her, da die Dichte der unbesetzten, vom Photoelektron erreichten, Zustände in diesem Energiebereich als quasikontinuierlich angesehen werden können. Die Oszillationen des Übergangsmatrixelementes begründen sich wiederum in der Änderung der Wellenfunktion der elektronischen Endzustände, die durch die Interferenzen der ausgehenden und rückgestreuten Photoelektronenwellen hervorgerufen werden. Sayers zeigte 1971 als erster die tatsächliche Anwendbarkeit dieser Betrachtungsweise zur Gewinnung von Informationen über die nähere Umgebung eines Absorberatoms, im speziellen die Koordinationszahl, der Abstand, die Art und die Anordnung der Nachbaratome⁹⁶.

2.3.2 Mathematische Beschreibung der EXAFS

Die mathematische Beschreibung der EXAFS beinhaltet nur die normierten Oszillationen, nicht den Beitrag der atomaren Absorption der einzelnen isolierten Absorberatome ohne ihre nächsten Nachbarn. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\mathbf{c}(k) = \frac{\mathbf{m}(k) - \mathbf{m}_0(k)}{\mathbf{m}_0(k)} \quad \text{Glg. 6}$$

mit	$\mathbf{c}(k)$	=	normierte EXAFS-Oszillationen als Funktion des Wellenvektors
	$\mathbf{m}(k)$	=	gemessener Absorptionskoeffizient als Funktion des Wellenvektors
	$\mathbf{m}_0(k)$	=	Absorptionskoeffizient des isolierten Absorberatoms als Funktion des Wellenvektors

⁹⁶ D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1024

Für die extrahierten, normierten EXAFS-Oszillationen läßt sich - unter der Annahme, daß nur einfache Streuprozessen auftreten, daß das Photoelektron als ebene Welle betrachtet wird, daß nur solche Systeme betrachtet werden, deren Nachbaratome innerhalb einer Schale annähernd den gleichen Abstand besitzen und daß die thermische Auslenkung der Atome harmonisch ist- eine relativ einfache mathematische Beschreibung finden⁹⁷:

$$\mathbf{c}(k) = (-1)^l \sum_j S_0^2(k) \cdot \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot |F_j(\mathbf{p}, k)| \cdot e^{-2s_j^2 k^2} \cdot e^{-2r_j/I_j(k)} \cdot \sin(2kr_j + \Phi_{ij}(k)) \quad \text{Glg. 7}$$

l	=	Bahndrehimpulsquantenzahl des Photoelektrons im Grundzustand (K-, L _I -Kanten = 0; L _{II} -, L _{III} -Kanten = 1)
$S_0^2(k)$	=	Amplitudenreduktionsfaktor als Funktion des Wellenvektors
k	=	Wellenvektor des Photoelektrons
N_j	=	Anzahl der rückstreuenden Atome der Koordinationsschale j um das Absorberatom
r_j	=	Abstand der rückstreuenden Atome der Koordinationsschale j vom Absorberatom
$ F_j(\mathbf{p}, k) $	=	Betrag der Streuamplitudenfunktion eines Rückstreuatoms als Funktion des Streuwinkels und des Wellenvektors
s_j^2	=	Mittleres Auslenkungsquadrat der Streuatome der j-ten Schale
$I_j(k)$	=	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons als Funktion des Wellenvektors
$\Phi_{ij}(k)$	=	Phasenverschiebung, die das Photoelektron beim Austritt aus dem Potentialfeld des Absorberatoms, beim Streuprozess im Potentialfeld des Rückstreuatoms und beim Wiedereintritt in das Potentialfeld des Absorberatoms erfährt

Die Streuung wird über alle Schalen j summiert, in denen sich jeweils N_j Atome im Abstand r_j befinden.

Durch Mehrfachstreuungsvorgänge kommt es zu einer Verringerung der Ausbeute an elastisch gestreuten Photoelektronen, was sich in einer stetigen Reduktion der Amplitude der EXAFS-Schwingungen mit steigendem k bemerkbar macht. Dieses Verhalten wird mittels des Amplitudenreduktionsfaktors S_0^2 beschrieben. Der Ausdruck $|F_j(\pi, k)|$ wird als Amplitudenfunktion bezeichnet und beschreibt das Streuvermögen der Nachbaratome. Er ist sowohl vom Wellenvektor als auch vom Streuwinkel abhängig. Da die Energie der Photoelektronen im EXAFS-Bereich sehr hoch ist, erfolgt hier fast ausschließlich eine direkte Rückstreuung der Photoelektronenwelle, welche zu dem Amplitudenbetrag beiträgt. Es treten also nur noch Einfachstreuungsvorgänge auf. Die thermische und statische Unordnung der Rückstreuer geht durch den Debye-Waller-Faktor $e^{-2s_j^2 k^2}$ in Form einer Gauss-Verteilung mit in die EXAFS-Formel ein.

⁹⁷ P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 2795

Eine weitere Dämpfung erfahren die Oszillationen durch die begrenzte Lebensdauer der Anfangs- und Endzustände der Photoelektronen und durch inelastische Streuvorgänge, welche sich in dem Ausdruck $e^{-2r_j / l_j(k)}$ bemerkbar machen. Die Sinusfunktion am Ende der Formel beinhaltet alle Phasenverschiebungen, die durch die Streuung der Elektronenwelle verursacht werden. Als erster Summand tritt die relative Phasenverschiebung als Funktion des Absorber-Rückstreuer-Abstandes und des Wellenvektors auf. Der zweite Summand enthält in Form der sogenannten Phasenfunktion jene Phasenverschiebungen, die die Elektronenwelle beim Austritt aus dem Potentialfeld des Absorbers, beim Streuvorgang im Potentialfeld des Rückstreuers und beim Wiedereintritt in das Potentialfeld des Absorbers erfährt.

Um aus den Rohdaten die gewünschten strukturellen Parameter des untersuchten Materials erhalten zu können, müssen aus dem gemessenen Spektrum zunächst die EXAFS-Oszillationen ($\chi(k)$ -Funktionen) extrahiert werden. Eine Beschreibung dieses Verfahrens findet sich im folgenden Kapitel.

2.3.3 Datenreduktion und -analyse

Für die Datenanalyse der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Meßdaten wurde ausschließlich das Programm WINXAS⁹⁸ verwendet. Die Berechnungen der Phasenverschiebungen und der Rückstreuamplituden wurden immer mit den Programmen ATOMS 2.46b⁹⁹ und FEFF 7.02^{100,101} berechnet.

Die Reduktion der Rohdaten erfolgt in verschiedenen Schritten^{102,103}, hierzu gehören:

- ⇒ die Energiekalibrierung
- ⇒ die Untergrundkorrektur
- ⇒ die Normierung
- ⇒ die Konvertierung
- ⇒ der μ_0 -Fit

Energiekalibrierung:

Aufgrund des apparativen Meßaufbaus ist es nicht möglich, eine genaue Aussage über die Energie der einfallenden monochromatischen Strahlung bei der Messung zu machen. Neben der eigentlichen Probe wird daher immer eine Referenz mit genau definierter Energie der Kantenlage, welche sich innerhalb des aufgenommenen Spektrums befinden sollte, mitvermessen.

⁹⁸ T. Ressler, *J. Synchr. Rad.* **1998**, 5, 118

⁹⁹ B. Ravel, University of Washington **1994**

¹⁰⁰ J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5135

¹⁰¹ S. T. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B.* **1995**, 2995

¹⁰² B. K. Theo, „EXAFS: Basic Principles and Data Analysis,, Band 9 der Reihe *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer Verlag, Berlin, **1986**

¹⁰³ D. C. Koningsberger, R. Prins, „X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES,, Band 92 der Reihe *Chemical Analysis*, Wiley, New York, **1988**

Definitionsgemäß liegt diese Kantenenergie stets im ersten Wendepunkt der Absorptionskante. Bestimmt wird diese im Normalfall durch die Nullstelle der zweiten Ableitung, da diese numerisch besser zugänglich ist. Bei Messungen in Transmission erfolgt die Messung der Kalibriersubstanz simultan hinter der Probe. Bei sehr starker Absorption durch die eigentliche Probe zieht man auch die Möglichkeit in Betracht, zur Energiekalibrierung auf eine andere Kante zu wechseln, um die durch den Intensitätsverlust entstehenden Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Kantenlage zu vermeiden.

Wird nicht in Transmission gemessen, d.h. z.B. die Verwendung von TEY (Total Electron Yield), muss die Referenz regelmäßig zwischen den verschiedenen Proben vermessen werden, und die Energieverschiebung über eine Eichkurve als Funktion des Speicherringstromes ermittelt werden.

Untergrundkorrektur:

Um aus den Meßwerten die EXAFS-Oszillationen extrahieren zu können, wird die monoton abfallende Grundabsorption der gesamten Probe mit Hilfe einer Victoreen-Funktion (s. Glg. 2), angepaßt an den Bereich vor der Kante, angenähert und nach Extrapolation dieser auf das komplette Spektrum von diesem abgezogen.

$$m_{\text{Victoreen}}(E) = A + BE^{-3} + CE^{-4} \quad \text{Glg. 8}$$

Normierung:

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten wird mitbestimmt durch die Dicke der Probe und ihren Gehalt an absorbierenden Atomen. Für unterschiedliche Proben ist die daraus resultierende absolute Absorption jedoch nicht identisch. Um einen verlässlichen Vergleich, z. B. der Bandenintensitäten, zu erreichen, wird der Kantenhub normiert. Dafür wird innerhalb eines frei wählbaren Energiebereiches hinter der Absorptionskante eine von der Energie unabhängige Funktion an das Spektrum angepaßt und ihr Funktionswert zur Normierung auf 1 gesetzt. Um verschiedene Proben besser vergleichen zu können, sollte darauf geachtet werden, daß der gewählte Bereich bei den unterschiedlichen Proben annähernd übereinstimmt.

Konvertierung (Wellenzahlvektorisierung):

Um eine Vergleichbarkeit der EXAFS-Messungen herzustellen, müssen die Spektren in eine von ihrer ursprünglichen Kantenlage unabhängige und somit allgemeinere Form gebracht werden. Dies geschieht mittels einer Transformation der Energiewerte über Gleichung 3 in eine vom Wellenzahlvektor k abhängige, aber von der Energie unabhängige, Größe.

Als E_0 -Wert dient der erste Wendepunkt der Absorptionskante.

μ_0 -Fit:

Der atomare Absorptionskoeffizient $\mu_0(k)$ eines isolierten Absorberatoms wird hier mit Hilfe einer Spline-Funktion oder eines Polynoms höherer Ordnung über einen least-squares-fit an das Spektrum

im k -Raum angepaßt. Nach Gleichung 6 erhält man durch Subtraktion und gleichzeitige Division mit dieser atomaren Absorption die normierten EXAFS-Oszillationen als $\chi(k)$ -Funktion. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Oszillationen sich möglichst symmetrisch um die μ_0 -Nulllinie bewegen. Diese Funktion enthält nun sämtliche bereits erwähnte Informationen über die Umgebung des Absorbers und bildet die Grundlage für die weitere Analyse.

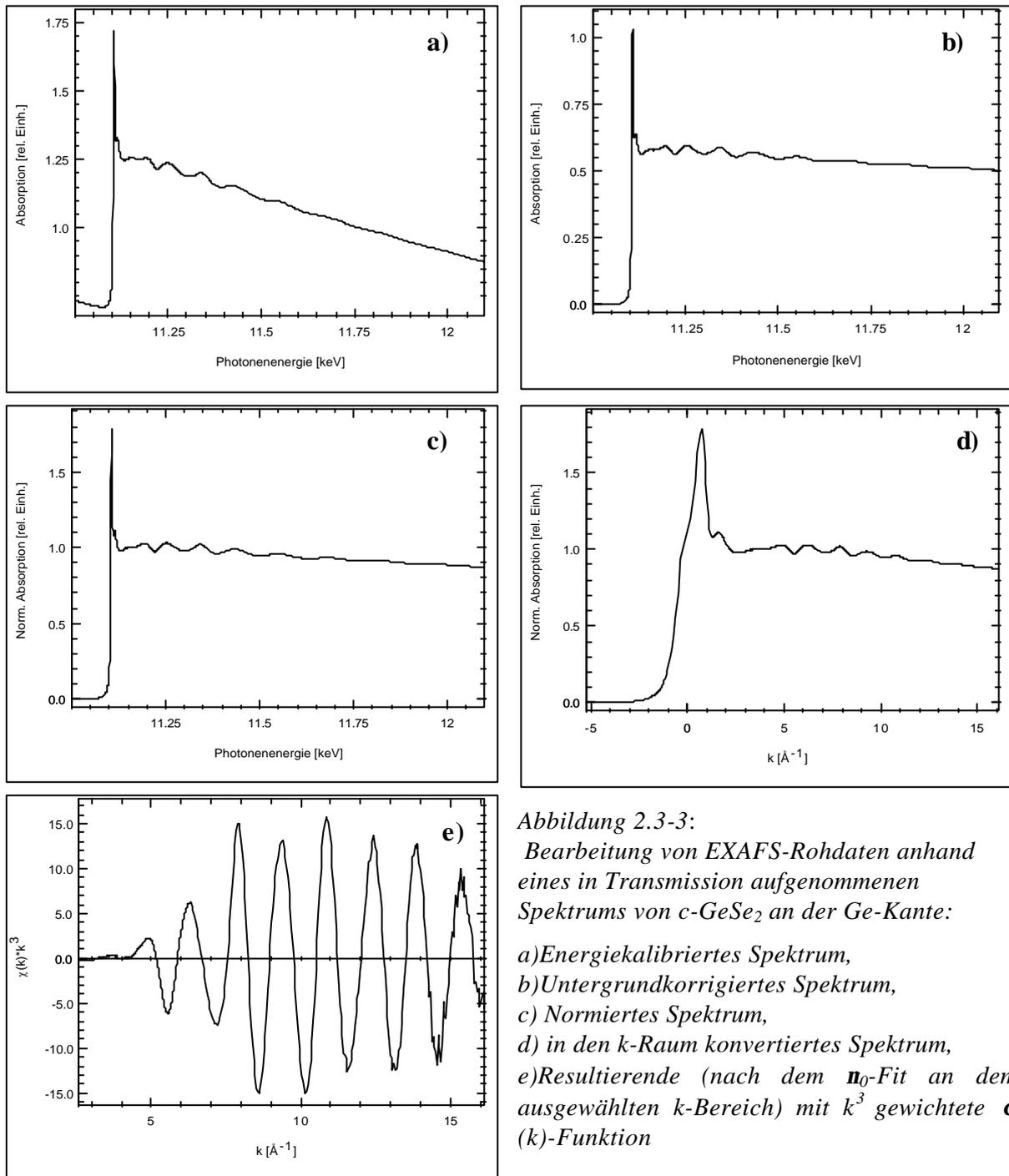


Abbildung 2.3-3:

Bearbeitung von EXAFS-Rohdaten anhand eines in Transmission aufgenommenen Spektrums von $c\text{-GeSe}_2$ an der Ge-Kante:

- a) Energiekalibriertes Spektrum,
- b) Untergrundkorrigiertes Spektrum,
- c) Normiertes Spektrum,
- d) in den k -Raum konvertiertes Spektrum,
- e) Resultierende (nach dem μ_0 -Fit an dem ausgewählten k -Bereich) mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktion

Durch die Anwendung einer Fourier-Transformation auf die erhaltene EXAFS-Oszillation gelangt man zu einer Verteilungsfunktion, in welcher die Schalen der Nachbaratome des Absorberatoms als einzelne Peaks in Erscheinung treten. Jeder einem Peak zuzuordnende Abstand entspricht der Frequenz einer ganz speziellen Schwingung:

$$FT(\tilde{R}) = \frac{1}{\sqrt{2p}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) \cdot c(k) \cdot k^n \cdot e^{i2k\tilde{R}} dk \quad \text{Glg. 9}$$

mit $FT(\tilde{R}) =$ radiale Verteilungsfunktion als Funktion des nicht
phasenkorrigierten Abstandes R
 $w(k) =$ Fensterfunktion
 $c(k) =$ EXAFS-Oszillationen als Funktion des Wellenvektors k

Aufgrund der mit steigendem k stark abfallenden Amplitude der Schwingungen durch unterschiedliche Dämpfungsterme (s. Glg. 7) sollte eine Gewichtung k^n (mit $n=1, 2, 3, \dots$) für die $\chi(k)$ -Funktion verwendet werden. Das verwendete n richtet sich nach der Stärke der Amplitudenreduktion. Erwünscht ist eine Amplitude, die sehr gleichmäßig über den gesamten Bereich der $\chi(k)$ -Funktion verläuft.

Die Fensterfunktion $w(k)$ bewirkt einen kontinuierlichen Übergang des Transformationsbereiches an den Grenzbereichen des Integrals (k_{\min} und k_{\max}), so daß auf diese Weise mögliche Satellitenpeaks unterdrückt werden.

Bei der Analyse von Proben mit sehr schweren Rückstreuern ($Z > 57$) wird der k-Bereich ab ca. 3 erst zur weiteren Auswertung verwendet, um sicherzustellen, daß nur Einfachstreuere in der Fouriertransformation betrachtet werden; bei leichteren Rückstreuern liegt der Wert für k meistens unterhalb dieses Wertes.

Der k-Bereich sollte weiterhin so weit wie möglich sich zu hohen Werten erstrecken, um in der $FT(\tilde{R})$ eine gute Auflösung zu erreichen.

In der radialen Verteilungsfunktion erscheinen die einzelnen Koordinationsschalen als gaußförmige Verteilungen von N Atomen im mittleren Abstand R mit der Abstandvarianz σ^2 . Die in dieser Verteilung auftretenden Abstände sind aufgrund der k-Abhängigkeit der Phasenverschiebung $\Phi_{ij}(k)$ etwas zu klein (s. Glg. 9), in der Regel ca. 20-50 pm.

Auch die destruktive Überlagerung einzelner EXAFS-Oszillationen kann auftreten und so zur Auslöschung von Peaks in der Radialfunktion führen. Auch das andere Extrem ist möglich, das Auftreten von imaginären Koordinationssphären in der $FT(\tilde{R})$, hervorgerufen durch spezielle Interferenzbedingungen. Der sogenannte „Linseneffekt“ führt zum verstärkten Auftreten von Mehrfachstreuungen im EXAFS-Energiebereich und somit zu entsprechenden Änderungen im Interferenzverhalten.

Die Auswertung der Daten erfolgt normalerweise nicht anhand der eben beschriebenen $FT(\tilde{R})$, sondern es wird eine Rücktransformation (backtransform, BT) einzelner oder nahe zusammenliegender Schalen gemacht.

$$BT = FT(\tilde{R})^{-1} = \bar{c}_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2p}} \cdot \frac{2}{w(k)k^n} \int_{\tilde{R}_{\min}}^{\tilde{R}_{\max}} FT(\tilde{R}) \cdot w'(\tilde{R}) \cdot e^{-i2k\tilde{R}} d\tilde{R} \quad \text{Glg. 10}$$

Die Rücktransformation in den k -Raum erfolgt mit einer Fensterfunktion $w'(k)$, welche in diesem Fall eine Rechteckfunktion war. Die Grenzen des Integrals und damit auch die Grenzen der Fensterfunktion sollen genau den Ausschnitt der entsprechenden Koordinationsschale repräsentieren. Die bei der ersten Transformation verwendete Fensterfunktion $w(k)$ und die k^3 -Gewichtung werden bei diesem Schritt wieder herausgerechnet.

Die so erhaltene komplexe Funktion $\chi_j(k)$ enthält nur noch die zu dem gewählten Abstandsbereich gehörigen EXAFS-Oszillationen. Diese Methode der Rücktransformation bietet den Vorteil, daß es im weiteren Verlauf der Datenanalyse weniger freie zu verfeinernde Parameter bei der Extraktion der strukturellen Informationen gibt.

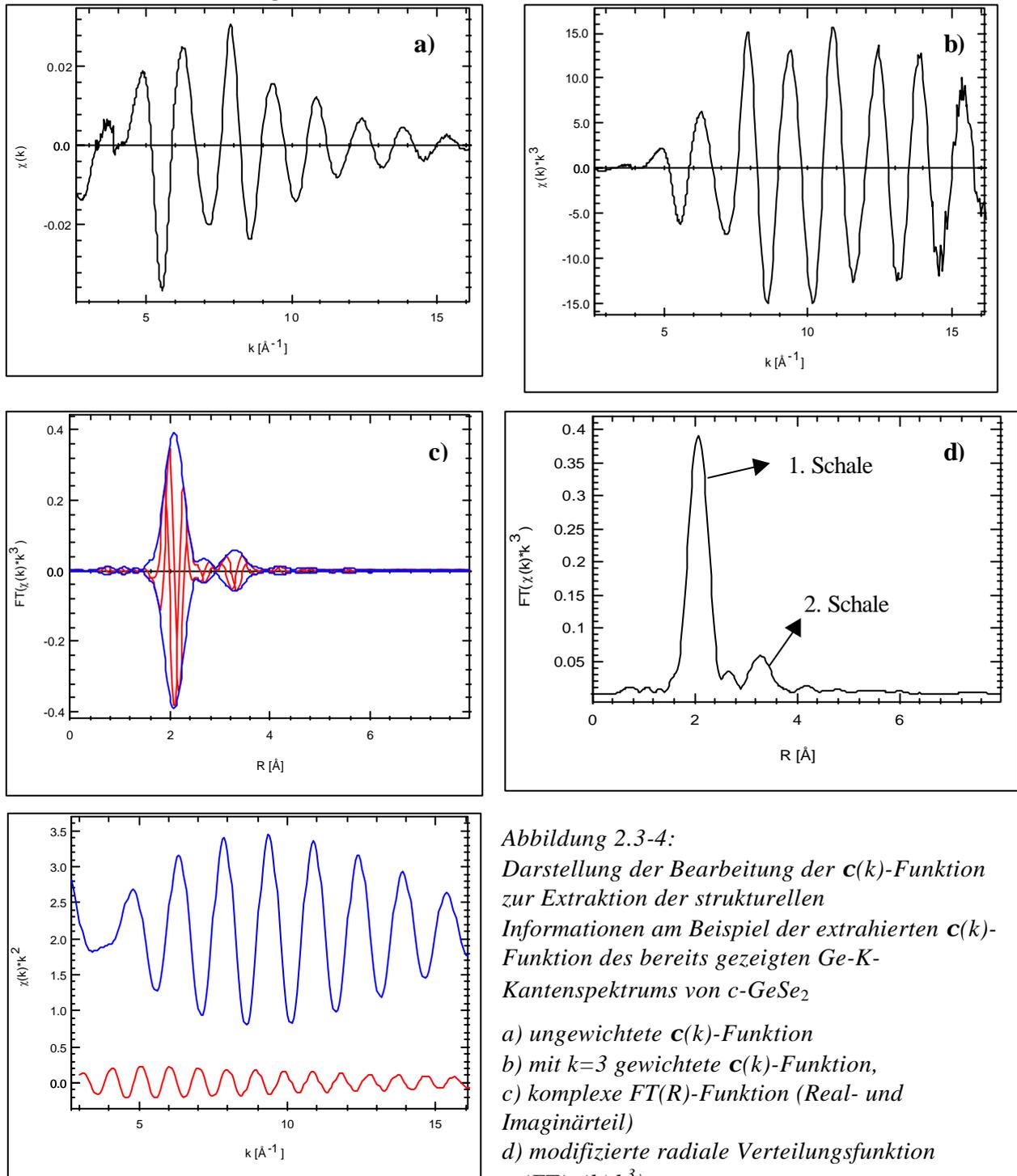


Abbildung 2.3-4:

Darstellung der Bearbeitung der $c(k)$ -Funktion zur Extraktion der strukturellen Informationen am Beispiel der extrahierten $c(k)$ -Funktion des bereits gezeigten Ge-K-Kantenspektrums von c -GeSe₂

- a) ungewichtete $c(k)$ -Funktion
- b) mit $k=3$ gewichtete $c(k)$ -Funktion,
- c) komplexe $FT(R)$ -Funktion (Real- und Imaginärteil)
- d) modifizierte radiale Verteilungsfunktion ($FT(c(k)k^3)$)
- e) gewichtete BT-Funktionen

2.3.4 Erhalt der strukturellen Informationen aus den behandelten Daten

Es gibt drei unterschiedliche Wege, die gewünschten Informationen der EXAFS durch least-squares-Fits zu erhalten. Im folgenden werden diese Wege einschließlich ihrer Vor- und Nachteile noch einmal gesondert betrachtet:

1) Anpassung der $c(k)$ -Funktion

Diese Funktion ist am wenigsten durch mathematische Behandlung verändert, und stellt somit die genaueste Informationsquelle dar. Andererseits ist sie jedoch auch die unanschaulichste, die einzelnen Charakteristika des Schwingungsverlaufes lassen sich nur schwer einzelnen Schalen bestimmter Oszillationsfrequenzen zuordnen.

Weist die zu untersuchende Struktur nur ein oder zwei Koordinationsschalen auf, kann dies die beste Möglichkeit sein, da die $\chi(k)$ auch am sensibelsten auf kleine Änderungen im Koordinationsmodell reagiert.

2) Anpassung der fouriertransformierten $FT(\tilde{R})$ -Funktion

Muß man von komplexen Koordinationsmodellen ausgehen, bedeutet die Anpassung der Fouriertransformierten im ersten Schritt einen recht schnellen Zugang zu ersten Ergebnissen. Diese sollten jedoch aber mit Hilfe von Methode 1 oder 3 noch weiter verifiziert werden.

3) Anpassung der rücktransformierten der einzelnen Schalen $c_i(k)$ -Funktion

Diese Methode stellt meistens einen sehr nützlichen Kompromiss zwischen den beiden erstgenannten Möglichkeiten dar. Ist die Auflösung in der $FT(R)$ für eine deutliche Trennung einzelner Schalen für die Rücktransformation ausreichend, ist diese Methode annähernd so genau wie die erste. Außerdem ist sie leichter anzuwenden, da bei einer Anpassung der rücktransformierten deutlich weniger freie Parameter gleichzeitig zu verfeinern sind.

Treten hier mehrere Schalen in nur geringen Abstandsdifferenzen auf, kann es auch hier gut sein, diese gemeinsam einer Rücktransformation zu unterziehen.

Die Entscheidung für eine bestimmte Art der Datenauswertung muß jedoch immer im Einzelfall getroffen werden.

Allen Methoden gemeinsam ist, daß ein bestimmtes Koordinations- oder Strukturbild vorliegen muß, mit welchem man in die Fitprozedur einsteigen kann. Dieses Modell sollte den Abstand, die Anzahl der Atome in den einzelnen Schalen sowie ihre Art genauer beschreiben.

Als weitere Voraussetzung für den Fit müssen die Amplituden- und Phasenfunktionen für alle in diesem Koordinationsmodell auftretenden Absorber-Rückstreuer-Paare ermittelt werden, da sie mit den Strukturparametern Bindungsabstand (R) und Koordinationszahl (N) eng zusammenhängen. Die genannten Funktionen sind zumeist aus entsprechenden Computerprogrammen theoretisch berechenbar, wie in dieser Arbeit mit FEFF7.02 durchgeführt. Ist dies nicht möglich, können sie auch über geeignete Referenzverbindungen mit der zu untersuchenden Probe ähnlichen Strukturparametern erhalten werden. Dieser Fall tritt meist ein, wenn keine vergleichbaren Referenzsubstanzen zugänglich sind. Über diesen Weg ist jedoch der Amplitudenreduktionsfaktor

$S_0^2(k)$ nicht bestimmbar, so daß dieser als weiterer zu verfeinernder Parameter in der Fitprozedur bedacht werden muß.

Die theoretische Berechnung erlaubt im Gegensatz zur experimentellen Bestimmung eine rechnerische Trennung von Mehrfach- und Einfachstreuanteilen, welches bei manchen Modellen von Bedeutung sein kann.

Hat man stärker ungeordnete Systeme vorliegen, kann trotzdem die Verwendung von experimentellen Daten von Vorteil sein.

Die Messgenauigkeit und damit die Güte der erhaltenen Daten ist sehr gut, der Fehler liegt im Durchschnitt bei 1-2 % für den Abstand Absorber-Rückstreuer, sowie bei ca. 15 % für die Koordinationszahl. Fehlerhafte Phasen und Amplituden machen sich meistens in unrealistischen Werten des Amplitudenreduktionsfaktors S_0^2 sowie des Phasenshifts E_0 bemerkbar.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an nanostrukturierten Proben

Durch ihr hohes Auflösungsvermögen ist die Transmissionselektronenmikroskopie gut geeignet, um zu der Aufklärung von Mesostrukturen beizutragen.

Prinzip des Transmissionselektronenmikroskops:

Elektronen werden von einem Wolframfaden emittiert und durch eine Hochspannung beschleunigt. Ihre Wellenlänge ergibt sich mit der Beschleunigungsspannung zu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot V}} = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad \text{Glg. 11}$$

mit

λ	= Wellenlänge der Elektronen
h	= Plancksche Konstante
m	= Masse des Elektrons
e	= Ladung des Elektrons
V	= Beschleunigungsspannung

Die Wellenlänge der Elektronen ist viel kleiner als jene von Röntgenstrahlen, die bei der Beugung verwendet werden. Eine Wellenlänge λ von 0.04 Å kann man bei einer Beschleunigungsspannung von 90 kV erreichen.

Bei den modernen Standardgeräten ist man heute in der Lage Beschleunigungsspannungen von 300 und 400 kV zu erreichen und somit in den Bereich der Auflösungsgrenze zu kommen, welche durch die Wellenlänge der verwendeten Elektronen jeweils vorgegeben wird.

Die sich aus obiger Formel ergebende theoretische Auflösung von z.B. 0.7 Å bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV wird bei guten Geräten fast erreicht (< 2 Å). Der Dimensionsbereich, der mit dieser Methode untersucht werden kann, liegt also genau in dem Bereich der Abmessungen wie ihn mesostrukturierte Proben zeigen.

Der Nachteil dieser Methode ist die Erfordernis von sehr dünnen Proben, um eine vollständige Absorption der Elektronen zu vermeiden (< 2000 Å) sowie der Beschuß der dünnen Probe mit hochenergetischen Elektronen zu einer strukturellen Änderung des Materials führen kann oder Teile des Materials einfach zerstört werden.

Wichtig ist auch, immer in Betracht zu ziehen, daß es sich nur um minimalste Ausschnitte aus der Probe handelt, und man keinesfalls auf die Gesamtheit einer Probe schließen kann.

Die in Kapitel Eins erwähnten Mesostrukturen ergeben unter dem Elektronenstrahl in Abhängigkeit ihrer Lage charakteristische Bilder, welche im folgenden am Beispiel der M41S-Silicaphasen einmal kurz dargestellt werden sollen:

Um ein elektronenmikroskopisches Abbild einer lamellaren Phase zu erhalten, müssen bestimmte Bedingungen, die Anordnung der Probe betreffend, erfüllt sein. Der schichtartige Aufbau ist nur bildhaft darzustellen, wenn der einfallende Elektronenstrahl parallel zu den Lamellen einfällt (Abb. 2.4-1). Die Abweichung von diesem Idealeinfallswinkel darf sich nur minimal ändern, um eben noch ein Bild zu erhalten. Teilchen, welche sich in der geeigneten Position gegenüber dem Elektronenstrahl befinden, liegen häufig am äußeren Rand von den Partikeln.

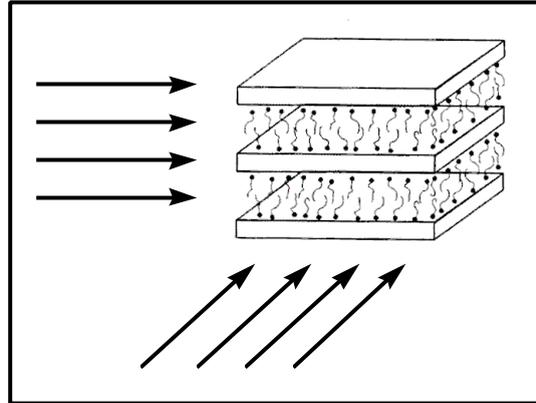


Abbildung 2.4-1: MCM-50, lamellar

Auch im Falle der hexagonalen Porenstruktur gibt es nur eine Möglichkeit, im Elektronenmikroskop die charakteristische Wabenstruktur zu beobachten. Der Elektronenstrahl muß genau senkrecht auf die Poren treffen, die Abweichung von diesem Einfallswinkel darf wiederum nur sehr gering sein, um ein Bild zu beobachten. Trifft der Probenstrahl senkrecht auf die Porenkanäle, so kann man eine Lamellenstruktur beobachten, welche zu einer Verwechslung mit einer echten lamellaren Struktur führen kann. Es ist nachgewiesen worden, daß der in diesem Falle gemessene Schichtabstand mit der Zellkonstanten a der hexagonalen Phase über den Faktor $\sqrt{3}/2$ korreliert ist.¹⁰⁴

Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zu finden, dessen Porenkanäle sich parallel zum einfallenden Elektronenstrahl befinden, ist sehr viel geringer als Teilchen, welche sich senkrecht dazu befinden. In einer hexagonalen Struktur wird man von daher immer mehr Anteile von schichtartigen Strukturen erkennen als die für die eindeutige Charakterisierung wichtige Wabenstruktur.

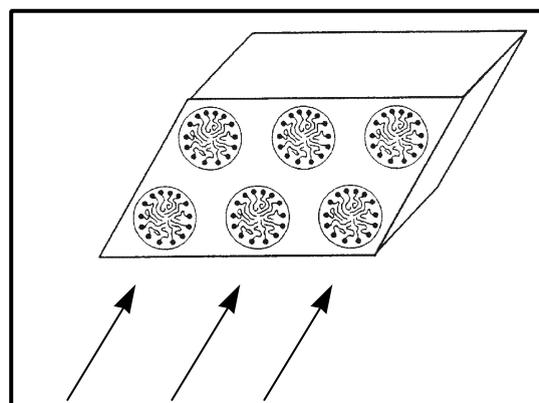


Abbildung 2.4-2: MCM-41, hexagonal

¹⁰⁴ A. Chenite, Y. lePage, A. Sayari, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1015

Im Falle der hochsymmetrischen Raumgruppe $Ia\bar{3}d$, der sogenannten kubischen Struktur, gibt es, vergleichbar zu den bisher genannten Strukturen, mehrere mögliche Ebenen, welche das dieser Struktur typische Bild liefern. Daher sind diese Strukturen, so man sie einmal hergestellt hat, im Mikroskop relativ einfach zu finden. Je nach Einfallswinkel des Elektronenstrahls kann es aber auch hier zu Verwechslungen kommen, da manchmal auch fälschlicherweise hexagonale Anordnungen zu beobachten sind.

Weitere Ausführungen zu der elektronenmikroskopischen Beobachtung der kubischen Phase findet sich bei Olsen¹⁰⁵, Anderson¹⁰⁶ und Fröba¹⁰⁷.

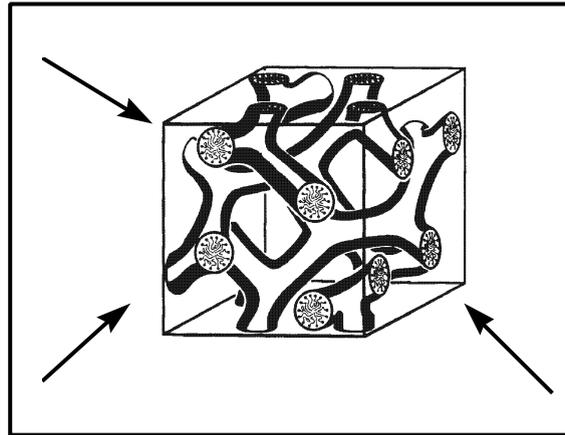


Abbildung 2.4-3: MCM-48, kubisch $Ia\bar{3}d$

Bei der Synthese von mesostrukturierten nicht-silicatischen Phasen tritt häufig das Problem auf, dass diese in der Röntgenbeugung nur einen Reflex aufweisen, was eine genaue Bestimmung der Struktur nicht möglich macht. Hier wird häufig die Transmissionselektronenmikroskopie mit zur Strukturaufklärung solcher Verbindungen herangezogen.

¹⁰⁵ R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. H. Tørstad, A. Olsen, *Microporous Mater.* **1995**, *5*,1

¹⁰⁶ V. Alfredsson, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1141

¹⁰⁷ M. Fröba, R. Köhn, Gaëlle Bouffaud, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2858

2.5 Ramanspektroskopie

Durch Absorption von geeigneter Strahlung können in einem Feststoff Schwingungen bestimmter Atomgruppen angeregt werden. Diese Schwingungen besitzen Frequenzen im Bereich von 10^{12} bis 10^{13} Hertz.

Bei der Ramanspektroskopie wird die zu untersuchende Probe monochromatischem Licht, erzeugt durch einen Laser, ausgesetzt. Auf diese Weise entstehen zwei Arten von Lichtstreuung, die Rayleighstreuung, mit der gleichen Wellenlänge des einfallenden Lichtes und die Ramanstreuung, welche dem einfallenden Licht gegenüber kleinere (Anti-Stokes) oder größere Wellenlängen (Stokes) besitzt. Photonen des Lasers mit einer Frequenz ν_0 induzieren Schwingungsübergänge in der Probe und verlieren oder erhalten dabei je nach Anregung Energie. Für Schwingungsübergänge mit der Frequenz ν_1 ergeben sich die Ramanlinien zu $\nu_0 \pm \nu_1$ im gestreuten Strahl. Das gestreute Licht wird senkrecht zu dem einfallenden Strahl gemessen.

Ausschlaggebend für ein Ramanspektrum sind bestimmte Auswahlregeln; bei der Ramanspektroskopie werden nur Schwingungsbanden erkennbar sein, wenn diese mit einer Änderung der Polarisierbarkeit der Atomgruppierung einhergehen. Der bei den meisten Ramanmessungen abgedeckte Wellenzahlbereich erstreckt sich von $100 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

Zur genaueren Untersuchung der Struktur in der anorganischen Wand von mesostrukturierten Selenogermanatverbindungen sowie zur Verifizierung des hergestellten Selenogermanates, findet diese Methode häufige Anwendung. Hierbei ist aber einschränkend zu bemerken, daß viele Verbindungen unter dem eingestrahnten energiereichen Laserlicht eine Veränderung erfahren können, und daher nur Laser mit einer sehr geringen Leistung (20 mW) verwendet werden können.

In der Klasse der Germaniumdiselenide gibt es eine Fülle von bis heute klassifizierten Strukturen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in der Verknüpfung ihrer einzelnen Bausteine, der $[\text{GeSe}_4]$ -Tetraeder. Sowohl in der kristallinen als auch in der amorphen Form aus besteht die Struktur aus GeSe_4 -Tetraedern, die auf zwei verschiedene Arten verknüpft sein können. Die erste Möglichkeit besteht in der Eckenverknüpfung der einzelnen GeSe_4 -Tetraeder, so daß das Selenatom beiden Tetraedern gemeinsam angehört. Werden zwei Tetraeder jedoch über eine Kante verknüpft, so teilen sie sich zwei Selenatome¹⁰⁸. Die Koordinationszahl des Selen beträgt also immer zwei.

Tetragonales GeSe_2 , eine unter erhöhter Temperatur und hohem Druck zu erhaltene Verbindung, besteht ausschließlich aus eckenverknüpften Tetraedern.¹⁰⁹ (s. Abb. 2.5-1)

¹⁰⁸ K. Inoue, O. Matsuda, K. Murase, *Solid State Commun.* **1991**, 79, 905

¹⁰⁹ T. Grande, M. Ishii, M. Akaishi, S. Aasland, H. Fjellvåg, S. Stølen, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 167

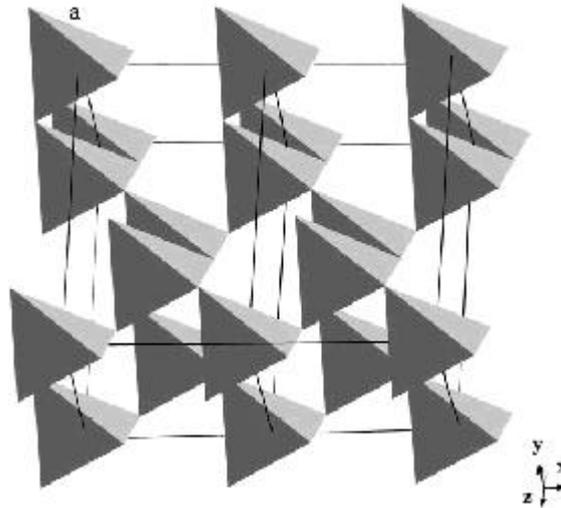


Abbildung 2.5-1: Tetragonales GeSe_2 , die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt ausschließlich über die Ecken der Polyeder¹⁰⁹

Bei Einführung von kantenverknüpften Tetraedern innerhalb der Struktur gelangt man zu der kristallinen Hochtemperaturmodifikation des Germaniumdiselenids, HT- GeSe_2 . Diese kristallisiert in einem Schichtgitter analog zu $\alpha\text{-GeS}_2$, mit den Gitterparametern $a = 701.7 \text{ pm}$, $b = 1679.7 \text{ pm}$, $c = 1183.2 \text{ pm}$ und $\beta = 90.66^\circ$ ¹¹⁰. Die Struktur besteht aus Ketten, gebildet aus eckenverknüpften Tetraedern, welche untereinander zweidimensional durch kantenverknüpfte Tetraeder verbunden sind.¹¹¹ Hieraus resultiert eine schichtartige Struktur (s. Abb. 2.5-2). Die Bindungslängen zwischen Germanium und Selen variieren zwischen 233,7 und 236,9 pm, die Winkel Ge-Se-Ge liegen zwischen $80,2^\circ$ und $100,1^\circ$.

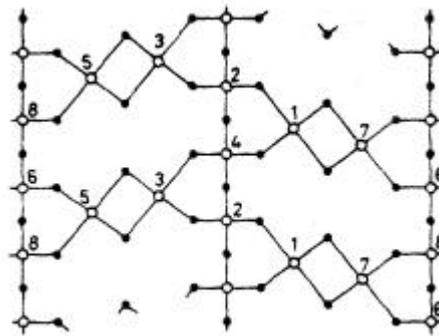


Abbildung 2.5-2: Schematische Darstellung der Netzwerkstruktur von HT- GeSe_2 ,¹¹¹

● Selenatome □ Germaniumatome

1-8: verschiedene Tetraederplätze in einer Einheitszelle der Schicht
(-2-4-2-4- und -6-8-6-8-): lineare Ketten entlang der [100]-Achse
1-7 und 3-5 Verbrückung der Ketten

¹¹⁰ G.Dittmar, H.Schäfer, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 2726

¹¹¹ G. Dittmar, H. Schäfer, *Acta Crystallogr.* **1976**, B 22, 2726

Diese Hochtemperaturmodifikation unterscheidet sich von einer weiteren, der sogenannten Tieftemperaturmodifikation (LT-GeSe₂) dadurch, daß die Ketten nicht nur in der gleichen Ebene verknüpft sind, sondern dreidimensional.¹¹²

Beiden Modifikationen ist gemeinsam, daß ihnen eine lineare Kettenstruktur (-Ge-Se-Ge-Se)_n aus eckenverknüpften Tetraedern zugrundeliegt.

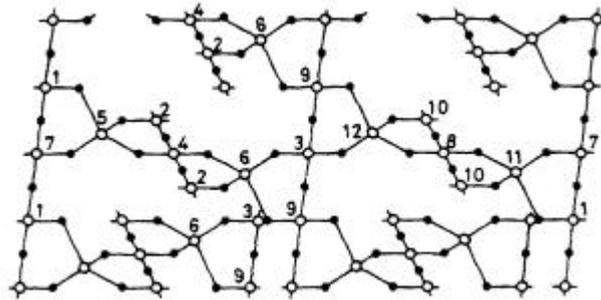


Abbildung 2.5-3: Schematische Darstellung der Netzwerkstruktur von LT-GeSe₂,¹¹²

● Selenatome □ Germaniumatome

1-12: verschiedene Tetraederplätze in einer Einheitszelle

(-1-7-1-7- und -3-9-3-9-) und (-2-4-2-4- und -8-10-8-10-): zwei unterschiedliche lineare Ketten entlang der [001]-Achse sowie entlang der [101]-Achse, sie liegen nicht in einer Ebene
Verknüpfung erfolgt dreidimensional über kantenverknüpfte Tetraeder, bezeichnet als 5, 6, 11 und 12

Auch die Ausbildung von „ring-ähnlichen“ Strukturen durch statistisch verteilte Vernetzung der Brücken aus kantenverknüpften Tetraedern ist bekannt.

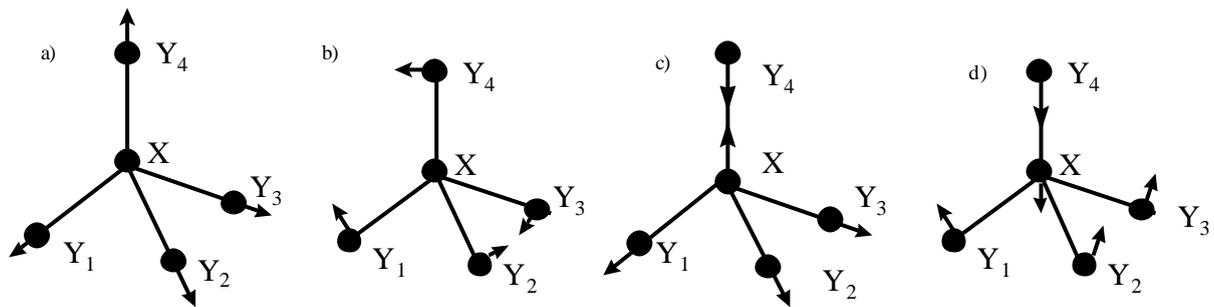
Für die Struktur des amorphen Germaniumdiselenids (a-GeSe₂) gibt es zwei Modelle.¹¹³ Das eine besagt, daß a-GeSe₂ aus einem chemisch geordneten Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften GeSe₄-Tetraedern besteht, während das zweite eine zufällig orientierte eindimensionale Anordnung von Clustern annimmt, die sich aus der kristallinen Modifikation ableiten. Dieses Modell schließt auch das Vorhandensein von Element-Element-Bindungen ein. Nach einer Untersuchung der elektronischen und optischen Eigenschaften von GeSe₂ durch Pollard et al. ähnelt a-GeSe₂ mehr der Hochtemperaturmodifikation des kristallinen GeSe₂, da es einen größeren prozentualen Anteil an kantenverknüpften GeSe₄-Tetraedern aufweist.

Die verschiedenen Anteile an kantenverknüpften Tetraedern lassen sich mit Hilfe des Ramanspektrums nachweisen.

Für ein Molekül mit Tetraedersymmetrie gibt es verschiedene mögliche Schwingungsarten. Am intensivsten ist der A₁-Schwingungsmodus. Daneben können noch einige weitere Moden auftreten. Abb. 2.5-4 stellt die verschiedenen Möglichkeiten dar.

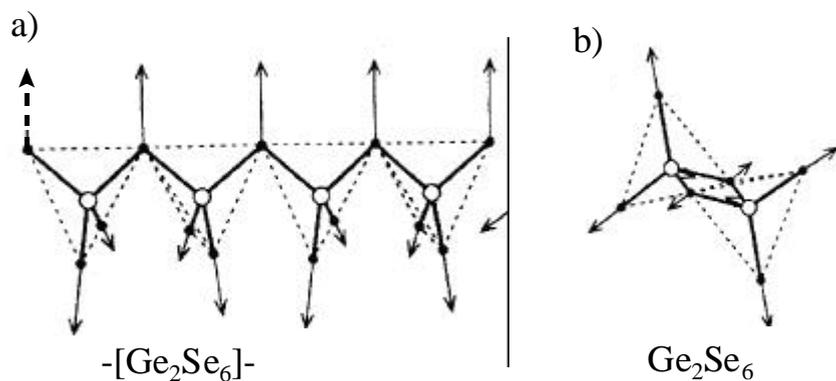
¹¹² K. Inoue, O. Matsuda, K. Murase, *Solid State Commun.* **1991**, 79, 905

¹¹³ W. Pollard, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 144, 70



1) Schwingungsmoden eines tetraedrischen Moleküls

a) nicht-entartete A_1 -Mode b) zweifach entartete \mathbf{n}_2 (E)-Mode c)+ d) dreifach entartete \mathbf{n}_3 und \mathbf{n}_4 (F_2)-Mode



2) Schwingungen im A_1 -Modus der ecken- (a) und kantenverknüpften (b) Tetraeder im $GeSe_2$

Abbildung 2.5-4: Verschiedene Schwingungsarten in tetraedrisch aufgebauten Molekülen

Betrachtet man allgemein das Ramanspektrum der genannten Verbindungen, so lassen sich einige Bereiche festlegen, denen bestimmte Schwingungsmoden zugeordnet werden können. Unterhalb von 150 cm^{-1} findet man die bond-bending-modes, zwischen 150 und 250 cm^{-1} treten die symmetrischen Valenzschwingungen des Tetraeders (A_1) auf und oberhalb von 250 cm^{-1} liegen höhere Vibrationen des F_2 -Modus.

Die energetische Trennung der Schwingungen des A_1 und F_2 -Modus ist begründet in der ungefähr gleichen Masse des Se und des Ge. Die F_2 -Mode ist mit einer Lageänderung des Germaniums verbunden, während dieses beim A_1 -Modus nahezu unbewegt ist. Da Atome gleicher Masse in Schwingungen versetzt werden, muß die Frequenz und damit die Energie der F_2 -Schwingung deutlich größer sein, als die des A_1 -Modus. Abweichendes Verhalten davon findet sich bei dem analogen GeS_2 , dort ist das Ge deutlich schwerer als der Schwefel, es bewegt sich auch im F_2 -Mode kaum, daher liegt seine Frequenz nahe bei der des A_1 -Moduls.

Abbildung 2.5-5 zeigt die Ramanspektren von kristallinem $GeSe_2$, amorphem $GeSe_2$ und der nur eckenverknüpfte Tetraeder enthaltenden tetragonalen Modifikation.

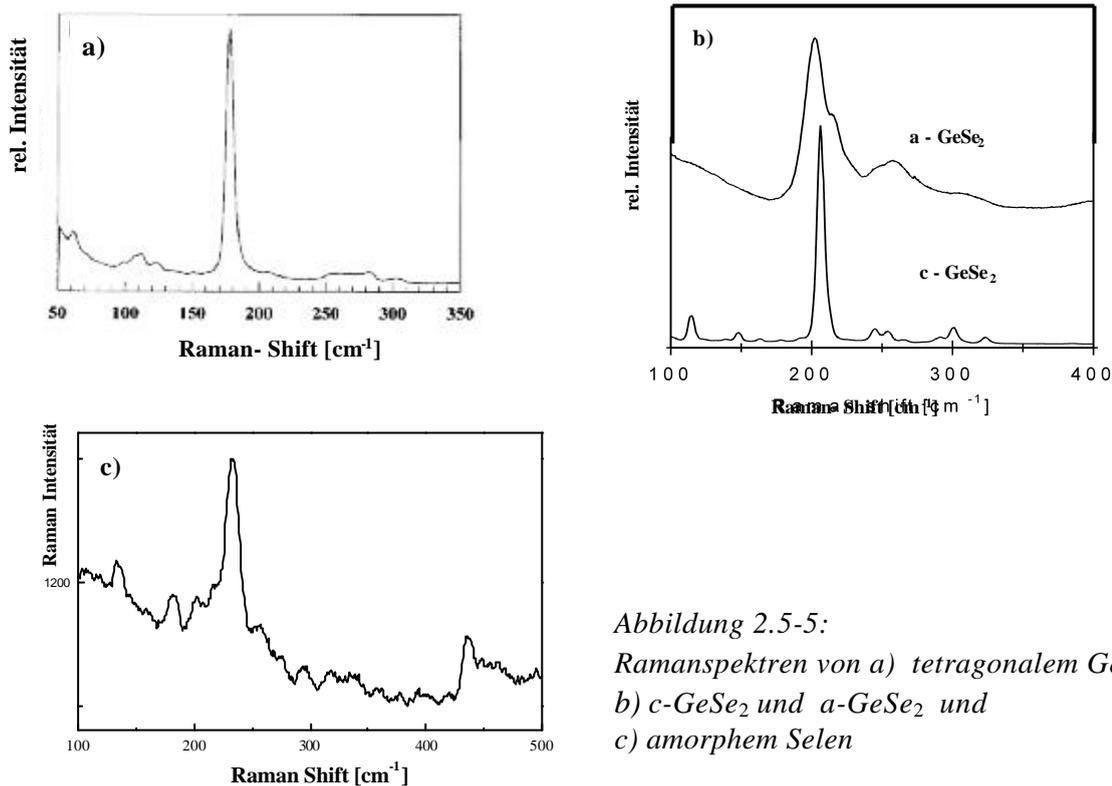


Abbildung 2.5-5:
 Ramanspektren von a) tetragonalem GeSe_2 ,
 b) $c\text{-GeSe}_2$ und $a\text{-GeSe}_2$ und
 c) amorphem Selen

Bei der tetragonalen Modifikation liegt die A_1 -Linie bei 178 cm^{-1} . Mit steigendem Anteil an Kantenverknüpfung verschiebt sie sich zu höheren Frequenzen und erhält noch einen schwachen Begleitpeak, welcher Schwingungen der kantenverknüpften Spezies beschreibt. Die Abnahme der Frequenz der symmetrischen Streckschwingung wird verursacht durch die Verkleinerung des Bindungswinkels Ge-Se-Ge mit Abnahme der Kantenverknüpfung.

Häufig treten in den Ramanspektren auch Banden bei 250 und 235 cm^{-1} auf. Untersucht man das Schwingungsverhalten von amorphem Selen, so findet man auch dort diese Banden. Sie lassen sich dem A_1 - und E_2 -Modus der Se_8 -Ringe bzw. dem A_1 - und E-Modus von Se-Ketten zuordnen¹¹⁴. Diese Banden sind häufig ein Indiz für eine nicht phasenreine Selenogermanatverbindung; durch Oxidation hat sich elementares Selen gebildet.

Neben den geschilderten Ramanmessungen an den genannten Festkörperstrukturen gibt es auch Untersuchungen an den adamantanartigen Clustern $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^4$. Nimmt man für diesen Baustein eine ideale Tetraedersymmetrie T_d an, so ergibt sich für die reduzible Darstellung

$$\Gamma = 3 A_1 + 3 E + 3 T_1 + 6 T_2$$

Nur die Moden A_1 , E und T_2 sind raman-aktiv, es sollten also höchstens 12 Banden zu sehen sein. Die 3 A_1 -Moden sind die stärksten, da hier die größte Änderung der Polarisierbarkeit auftritt. Sie unterteilen sich in drei Frequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 , die beiden letztgenannten beschreiben Schwingungen innerhalb des Ge_4Se_6 -Käfigs, während die erstgenannte die totalsymmetrische Schwingung des gesamten Käfigs, also einschließlich der endständigen Ge-Se-Bindungen, beschreibt.

¹¹⁴ N. Kumagai, J. Shirafuji, Y. Inuishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1977**, *42*, 1262

In der Referenzverbindung $K_4Ge_4Se_{10}$ treten diese Banden z.B. bei 322 cm^{-1} , 201 cm^{-1} und 134 cm^{-1} auf.

Auch der Einfluß von verbrückenden Metallionen auf das Ramanspektrum, welche die endständige Ge-Se-Bindung starr machen, ist untersucht worden. Diese Verknüpfung führt zu einer Unterdrückung der ν_1 -Frequenz, zum Teil bis zur gesamten Auslöschung dieser Linie.

Raman-Messungen liefern somit eine gute Möglichkeit, die atomare Struktur innerhalb des gebildeten Komposits zu untersuchen.

Unter Zuhilfenahme des Ramanspektrums von GeO_2 ist zusätzlich eine Aussage über das Vorhandensein von Ge-O-Bindungen möglich. Die intensivste Schwingungsbande des Germaniumdioxids liegt mit 441 cm^{-1} mit in dem zugrundeliegenden Meßbereich bei der ramanspektroskopischen Untersuchung der Selenogermanate.

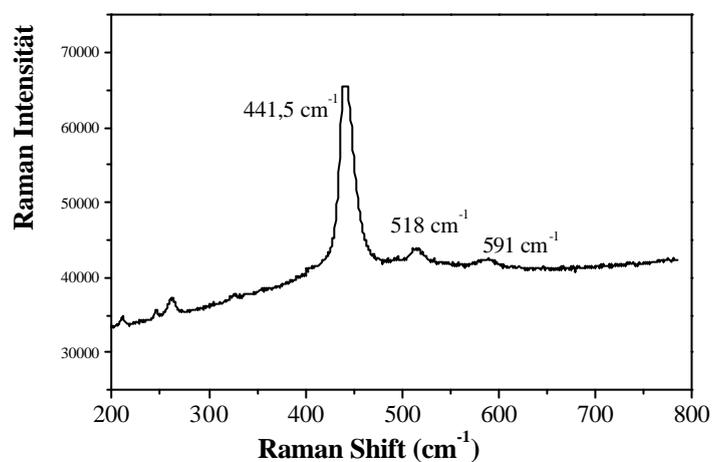


Abbildung 2.5-6: Ramanspektrum von GeO_2

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthesen

3.1.1 Solvothermale Synthese von mesostrukturierten Selenogermanaten, Precursor α -GeSe₂

In Analogie zur Synthese der Silica-Phasen wurde hier eine Solvothermalsynthese verwendet; Germaniumdiselenid dient als anorganischer Precursor, als Template fanden sowohl kationische wie auch neutrale Tenside Anwendung.

Die Synthese läßt sich verallgemeinert wie folgt darstellen (die genauen Parameter wie das verwendete Tensid, seine Konzentration, das Lösungsmittel u.a. sind den entsprechenden Tabellen zu entnehmen):

Das organische Tensid wird in der gewünschten Menge eingewogen und immer mit 6.3 g des entsprechenden Lösungsmittels vermischt und homogenisiert. Zur Erzeugung einer klaren Lösung wird dieses binäre Gemisch unter Rühren bis zum Erreichen einer Lösung erwärmt. Zu dieser Tensidlösung wird das abgewogene und fein gemörserte α -GeSe₂ unter Rühren hinzugefügt. Die eingewogene Menge an GeSe₂ ist, falls nicht ausdrücklich anderes erwähnt, immer konstant und beträgt 0.4 g.

Nach 10 minütigem Rühren erfolgt die pH-Messung; Änderung des pH-Wertes wird mittels einer 10 %igen KOH-Lösung erreicht. Nach der Zugabe der Lauge wird weitere 5 min gerührt, bevor erneut der pH-Wert gemessen wird.

Die Reaktionsmischung wird in einen Autoklaven gefüllt und einem entsprechenden Temperatur / Zeit-Programm in einem Trockenschrank unterworfen. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung abgekühlt, der Feststoff unter Inertgas abgetrennt und mehrfach mit warmem Lösungsmittel gewaschen. Die Trocknung erfolgt abschließend am Ölpumpenvakuum.

Die so erhaltenen Produkte wurden dann der Weiterverarbeitung (Tempern, Extraktion etc.) sowie der Charakterisierung zugeführt. Zur jeweiligen Nachbehandlung wurden ca. 70-80 mg der Ausgangssubstanz verwendet.

3.1.1.1 Verwendung eines kationischen Strukturdirektors in wäßriger Lösung

Im folgenden werden zusammenfassend die mit dem kationischen Tensid CTABr hergestellten Produkte aufgelistet. Weiterhin findet sich hier die Art der Nachbehandlung verschiedener Produkte.

Produkt	Tensid	Lösungs- mittel	Gew.% Tensid ¹⁵	Ge/Tensid	T [°C]	Zeit	pH
1	CTABr	H ₂ O	10	1 / 2	120	55	10
2	CTABr	H ₂ O	20	1 / 2	120	55	8-9
3	CTABr	H ₂ O	20	1 / 1	120	66	8-9
3 a	Wärmebehandlung im Vakuum bei 120 °C, 1 Tag						
3 a1	Wärmebehandlung im Vakuum bei 120 °C, 2 Tage						
4	CTABr	H ₂ O	20	1 / 1.5	120	66	8-9
6	CTABr	H ₂ O	20	1 / 2	150	56	8-9
8	CTABr	H ₂ O	35	1 / 5	120	68	8-9
9	CTABr	H ₂ O	50	1 / 5	120	62	8-9
10	CTABr	Formamid	20	1 / 2	130	70	--
11	CTABr	Glykol	20	1 / 2	125	71	--
12	CTABr	Glykol	20	1 / 2	150	68	--

Tabelle 3.1-1: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus α -GeSe₂ unter Verwendung des kationischen Strukturdirektors CTABr

Die Weiterentwicklung der bis dahin durchgeführten Solvothermalsynthese der mesostrukturierten Selenogermanate hat zum Einsatz von verknüpfenden Mangan²⁺-Ionen geführt. Diese wurden bzgl. des Germaniums in der vierfachen Stoffmenge zugesetzt. Dies bedeutet, daß, unter Annahme von vierkernigen adamantanartigen Clustern, pro Cluster ein verknüpfendes Metallkation eingesetzt wird. Tab. 3.1-2 zeigt die kompletten Synthesebedingungen ausgewählter Produkte dieser Versuchsreihe.

Ansatz Nr.	Tensid	Lösungs- mittel	Gew.% Tensid	Ge/Tensid	T [°C]	Mn : Ge	Zeit	pH
13	CTABr	H ₂ O	20	1 / 2	120	1 / 4	62	8-9
14	CTABr	H ₂ O	20	1 / 1	120	1 / 4	65	8-9

Tabelle 3.1-2: Ausgewählte Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus α -GeSe₂ unter Verwendung von CTABr und MnSe

¹¹⁵ Der CTABr-Anteil gibt in Gewichtsprozenten den Anteil des Tensides an der Lösungsmittelmenge an. Das GeSe₂:CTABr-Verhältnis gibt Auskunft über die molaren Verhältnisse zwischen beiden Verbindungen, wobei die Berechnung jeweils auf das Germanium in der Verbindung bezogen ist.

3.1.1.2 Verwendung von neutralen Strukturdirektoren

Der Einsatz von langkettigen Alkylaminen anstelle der kationischen Alkylammoniumbromide in der Hydrothermalsynthese der mesostrukturierten Selenogermanate erfolgt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen. Die genaue Zusammensetzung der Reaktionslösungen ist in Tabelle 3.1-3 aufgeführt. Zusätzlich zu der Synthese der Rohprodukte finden sich hier auch die Angaben zu verschiedenen postsynthetischen Behandlungen der Produkte.

Produkt	Tensid	Lösungs- mittel	Gew.% Tensid	Ge/Tensid	T [°C]	Zeit [h]	pH
15	C ₁₂ NH ₂	H ₂ O	10	1 / 2	120	95	7
15 a	Hydrothermalbehandlung in Wasser						
15 b	Hydrothermalbehandlung in Wasser unter Zusatz von Na ₂ Se						
16	C ₁₂ NH ₂	H ₂ O	20	1 / 4	120	95	7
16 a	Behandlung mit Cyclohexan 1 Std. bei RT						
17	C ₁₂ NH ₂	H ₂ O	30	1 / 6	120	95	7
18	C ₁₄ NH ₂	H ₂ O	10	1 / 1.7	120	96	7
18 a	Hydrothermalbehandlung in Wasser						
18 b	Behandlung mit Ethanol						
18 c	Behandlung mit Cyclohexan						
19	C ₁₄ NH ₂	H ₂ O	20	1 / 3.5	120	96	7
19 a	Behandlung mit Cyclohexan						
20	C ₁₄ NH ₂	H ₂ O	20	1 / 2	125	96	7
20 a	Behandlung mit Ethanol / HCl						
20 b	Hydrothermalbehandlung mit Ethanol / HCl						
21	C ₁₆ NH ₂	H ₂ O	10	1 / 1.5	120	96	7
21 a	Hydrothermalbehandlung in Wasser						
21 b	Behandlung mit Cyclohexan						
22	C ₁₆ NH ₂	H ₂ O	20	1 / 3	120	95	7

Tabelle 3.1-3: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus α -GeSe₂ unter Verwendung von neutralen Strukturdirektoren

Eine weitere Überlegung zur Synthese der Selenogermanate mit neutralen Templaten führte zu dem Einsatz von verschiedenen organischen Lösungsmitteln anstelle von Wasser.

Desweiteren wurden den Ansätzen auch verschiedene Verbindungen zugesetzt, welche den Vernetzungsgrad erhöhen sollten. Tabelle 3.1-4 listet die Syntheseparameter der verschiedenen Ansätze zusammenfassend auf.

Produkt	Tensid	Lösungs- mittel	Gew.% Tensid	Ge/Tensid	T [°C]	Zeit [h]	
23	C ₁₂ NH ₂	Butanol	10	1 / 2	120	92	---
24	C ₁₄ NH ₂	Ethanol	10	1 / 1.7	120	86	---
25	C ₁₆ NH ₂	Isopropanol	20	1 / 3	120	95	---
26	C ₁₄ NH ₂	H ₂ O	10	1 / 1	120	81	+ KBH ₄
27	C ₁₄ NH ₂	H ₂ O	10	1 / 1	120	85	+ Se-HS
28	C ₁₄ NH ₂	H ₂ O	10	1 / 1	120	85	+Se-Harnstoff/Se

Tabelle 3.1-4: Variationen des hydrothermalen Ansatzes zur Herstellung von mesostrukturierten Selenogermanaten aus GeSe₂ und n-Alkylaminen

3.1.2 Synthese von mesostrukturierten Selenogermanaten durch Fällung von Germanium(IV)-Salzen mit H_2Se

Der zweite Syntheseweg zur Herstellung der Selenogermanate nutzt die Bildung von $GeSe_2$ aus einem Ge(IV)-Salz in einer Formamidlösung durch eine Fällungsreaktion mit Selenwasserstoff.

Die Synthese einer Probe erfolgt in zwei Schritten. Beide Schritte müssen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erfolgen.

Zum Zweck der Gasentwicklung wurde eine spezielle Apparatur entworfen, in welcher zunächst aus Al_2Se_3 mit Hilfe einer protischen wäßrigen Lösung Selenwasserstoff entwickelt wurde.¹¹⁶ Dieses Gas wird, um eine definierte Menge zu erhalten, sofort nach seiner Bildung in einer Kühlfalle ausgefroren. Nach Beendigung der Zersetzungsreaktion des Aluminiumselenids wird der feste Selenwasserstoff langsam in einem Kolben mit definiertem Volumen aufgetaut. Anhand des Partialdrucks und unter Annahme des idealen Gasgesetzes läßt sich dann die entstandene Stoffmenge berechnen. Diese Menge bildet die Grundlage für die weitere Berechnung der Einwaagen aller anderen Komponenten. Das einzusetzende Tensid wird in einem Kolben unter Inertgas mit Formamid versetzt, danach wird die zur Bildung der stöchiometrischen Menge $GeSe_2$ benötigte Menge an der entsprechenden Ge(IV)-Quelle hinzugefügt. Diese Reaktionsmischung wird auf 70 °C erwärmt und der zuvor entwickelte Selenwasserstoff mit Hilfe einer Kapillare unter Rühren in diese Mischung eingebracht. Nach Beendigung der Gaszufuhr wird das entstandene Produkt weitere 3 Stunden bei genannter Temperatur unter gelegentlichem Rühren und mit nach außen geöffneter Apparatur gehalten. Nach der Abtrennung des Feststoffes wird dieser mehrfach mit dem Lösungsmittel gewaschen und abschließend am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die so erhaltenen Produkte wurden dann der Weiterverarbeitung (Tempern, Extraktion etc.) sowie der Charakterisierung zugeführt.

Zur jeweiligen Nachbehandlung wurden ca. 70-80 mg der Ausgangssubstanz verwendet.

¹¹⁶ $Al_2Se_3 + 6 H_2O (HCl) \rightarrow 2 Al(OH)_3 + 3 H_2Se$

3.1.2.1 $GeCl_4$ als anorganischer Precursor

Tab. 3.1-5 listet zusammenfassend die mit diesem Precursor synthetisierten mesostrukturierten Selenogermanate sowie die an ihnen durchgeführten verschiedenen Nachbehandlungen auf. Als zusätzliche Angabe ist der d-Wert des ersten Beugungsreflexes angegeben.

Produkt	Gew% CTABr	Ge/CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
29	10	1	3 Std. bei 70 °C	3.6
29 a	thermische Nachbehandlung 50 Std. bei 75 °C			3.76
30	10	4	3 Std. bei 70°C	4.7
30 a	15 Min. H ₂ -Plasma			4.8
31	20	1 / 1	3 Std. bei 70 °C	3.36
32	20	1 / 4	3 Std. bei 70 °C	3.6
32 a	thermische Nachbehandlung 50 Std. bei 75 °C			3.65
33	30	1 / 1	3Std. bei 70 °C	3.55
33 a	thermische Nachbehandlung 50 Std. bei 75 °C			3.7
34	30	1 / 4	3h bei 80 °C	3.5
35	40	1 / 1	3 h bei 70 °C	3.6
36	40	1 / 4	3 h bei 70°C im Kolben	3.7
36 a	15 Min. im H ₂ -Plasma			3.5
36 b	thermische Nachbehandlung 50 Std. bei 70 °C			3.5
37	50	1 / 4	3 Std. bei 90 °C	3.4
37 a	thermische Nachbehandlung 50 Std. bei 70 °C			3.7/3.0
Temperaturreihe				
38	30	1 / 4	Temperaturreihe 50 °C	3.5
39	30	1 / 4	Temperaturreihe 55 °C	3.5
40	30	1 / 4	Temperaturreihe 75 °C	3.65
41	30	1 / 4	Temperaturreihe 85 °C	3.7
42	30	1 / 4	Temperaturreihe 100 °C	3.4
43	ohne Tensid			
variable Tensidkettenlänge				
44	30% C ₁₂ TABr	1 / 4	3 Std. bei 70 °C im Kolben	2.9
45	30% C ₁₄ TABr	1 / 4	3 Std. bei 70 °C im Kolben	3.2
46	30% C ₁₈ TABr	1 / 4	3 Std. bei 70 °C im Kolben	4.3

Tabelle 3.1-5: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus einer Fällungsreaktion unter Verwendung von $GeCl_4$ als anorganischem Precursor sowie langkettigen Tetraalkylammoniumbromiden als Strukturdirectoren, Lösungsmittel: Formamid

Eine Bestimmung des in dem Produkt vorliegenden Tensidgehaltes wurde mit Hilfe der Elementaranalyse durchgeführt. Eine Bestimmung des Germanium- und Selenanteils in den Produkten wurde stichprobenartig durchgeführt und sollte den Nachweis erbringen, ob sich durch die Fällungsreaktion ein Selenogermanat gebildet hat. Die erhaltenen Daten sind übersichtsweise in Tab. 3.1-6 dargestellt.

Produkt	N [%]	C [%]	H [%]	S C, H, N [%]	Ge [%]	Se [%]
29	0.82	13.45	2.62	16.9	31.0	49.3
30	0.97	15.52	2.96	19.5		
31	1.5	19.8	3.3	25		
32	1.02	15.27	3.19	19.5		
33	1.1	17.38	3.08	22		
35	1.55	22.02	4.22	27.8		
36	0.89	12.97	2.47	16.3	24.96	59.44
36 a	0.91	13.15	2.71	16.8	24.5	53.7
36 b	0.72	12.61	2.44	15.8		
37	1.66	26.56	4.98	33	14.1	40.6

Tab. 3.1-6 :Elementaranalyseergebnisse ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate des Systems GeCl_4 / CTABr / Formamid

3.1.2.2 Tetraalkylorthogermanate als anorganische Precursoren

Der bei der Kondensationsreaktion dieser Precursoren freiwerdende Alkohol wird während der Temperphase des Rohproduktes kontinuierlich, durch Einstellen von Temperaturen über dem Siedepunkt des Alkohols, verdampft. Durch den Entzug eines Reaktionsproduktes soll eine verstärkte Kondensationsreaktion der Selenogermanatcluster unterstützt werden.

3.1.2.2.1 Tetraethylorthogermanat $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Tab. 3.1-7 listet zusammenfassend die mit Tetraethylorthogermanat synthetisierten mesostrukturierten Selenogermanate sowie die an ihnen durchgeführten verschiedenen Nachbehandlungen auf. Als zusätzliche Angabe ist der d-Wert des ersten Beugungsreflexes angegeben.

Die Einflüsse der Syntheseparameter Temperatur sowie Tensidkettenlänge auf das bei diesem System resultierende Produkt sind in einer Reihe von Ansätzen untersucht worden. Tabelle 3.1-8 stellt die entsprechenden Synthesedaten dieser Produkte zusammenfassend dar.

Der Einbau des Tensides in die Kompositstruktur wurde zuerst über die Elementaranalyse untersucht. Tabelle 3.1-9 zeigt die mit Hilfe der CHN-Analyse erhaltenen Daten.

Produkt	Gew% CTABr	Ge:CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
47	10	1 / 1	3 Std. bei 70 °C	3.5
47 a	Extraktion 45 Min. Bei 60 °C mit Isopropanol			3.3
47 b	Extraktion 5 Std. bei 65 °C mit Isopropanol			3.3
48	10	1 / 4	3 Std. bei 70 °C	3.5
49	20	1 / 1	3 Std. bei 60 °C	3.3
50	20	1 / 4	3 Std. bei 60 °C	3.4/3
51	30	1 / 1	3 Std. bei 60 °C im Kolben	3.62
52	30	1 / 4	3 Std. bei 60 °C im Kolben	3.5
52 a	thermische Nachbehandlung 50 Std. bei 70 °C			3.5/2.9
53	30	1 / 8	3 Std. bei 60 °C	3.7
53 a	Extraktion 60 Min. bei 25 °C mit Cyclohexan			3.5
53 b	Extraktion 3 Std. bei 55 °C mit Cyclohexan			3.5
53 c	Extraktion 3 Std. bei 55 °C mit Cyclohexan			3.6
53 d	Extraktion 3 Std. bei 55 °C mit Cyclohexan			3.5
53 e	Extraktion 3 Std. bei 25 °C mit EtOH / HCl			3
53 f	Nachbehandlung 20 Min. H ₂ -Plasma			3.5
54	40	1 / 1	3 Std. bei 60 °C	3.3
55	40	1 / 4	3 Std. bei 60 °C	3.3
56	40	1 / 10	3 Std. bei 60 °C	3.4
57	50	1 / 4	3 Std. bei 60 °C	3.3

Tabelle 3.1-7: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus einer Fällungsreaktion unter Verwendung von $Ge(OC_2H_5)_4$ als anorganischem Precursor sowie CTABr als Strukturdirektor, Lösungsmittel: Formamid

a) Temperaturreihe				
Produkt	Gew% CTABr	Ge:CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
58	30	1 / 4	Temperaturreihe 50 °C	3.6
59	30	1 / 4	Temperaturreihe 70 °C	3.52
59 a	thermische Nachbehandlung über 8 Std. bei 65 °C			3.5/2.9/2.4
60	30	1 / 4	Temperaturreihe 95 °C	3.52
60 a	thermische Nachbehandlung über 8 Std. bei 65 °C			3.5/3
60 b	thermische Nachbehandlung über 30 Std. bei 65 °C			3.7/2.8
60 c	thermische Nachbehandlung über 30 Std. bei 65 °C			3.6/3.1
61	30	1 / 4	Temperaturreihe 120 °C	3.6

b) variable Tensidkettenlänge				
Produkt	Gew% CTABr	Ge:CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
62	30% C ₁₂ -TABr	1 / 8	3 Std. bei 60 °C	2.9
63	30% C ₁₄ -TABr	1 / 8	3 Std. bei 60 °C	3.3
64	30% C ₁₈ -TABr	1 / 8	3 Std. bei 60 °C	3.9
65	30% C ₁₂ -TABr	1 / 4	3 Std. bei 60 °C	2.97
66	30% C ₁₄ -TABr	1 / 4	3 Std. bei 60 °C	3.3
67	30% C ₁₈ -TABr	1 / 4	3 Std. bei 60 °C	4.4
68	30% C ₁₂ -TABr	1 / 1	3 Std. bei 60 °C	2.7
69	30% C ₁₄ -TABr	1 / 1	3 Std. bei 60 °C	3
70	30% C ₁₈ -TABr	1 / 1	3 Std. bei 60 °C	4.05

Tabelle 3.1-8: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus einer Fällungsreaktion unter Verwendung von $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ als anorganischem Precursor

a) Variation der Synthesetemperatur

b) Einsatz von langkettigen kationischen Tetraalkylammoniumbromiden variabler Kettenlänge als Strukturdirektoren

Produkt	N [%]	C [%]	H [%]	S C, H, N [%]	Ge [%]	Se [%]
47	1.4	21.56	4.2	27		
48	1.89	30.58	6.14	39		
49	1.34	19.73	3.88	25	18	51.1
50	2.71	29.28	6.39	38.4		
51	1.25	20	4.13	25.4	7.78	29.22
52	1.9	29.45	5.32	36.67		
53	2	30.63	5.81	38.4		
53 b	1.34	21.44	4.02	26.8		
53 f	2.31	30.86	5.67	38.8		
53 g	1.89	30.86	5.66	38.4		
54	1.57	18.41	3.51	23.5		
56	1.8	29.52	5.4	37.7		

Tabelle 3.1-9: Elementaranalysergebnisse ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate synthetisiert aus $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und CTABr in Formamid

3.1.2.2.2 Tetramethylorthogermanat $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$

Tab. 3.1-10 listet zusammenfassend die mit Tetramethylorthogermanat synthetisierten mesostrukturierten Selenogermanate sowie die an ihnen durchgeführten verschiedenen Nachbehandlungen auf. Als zusätzliche Angabe ist der d-Wert des ersten Beugungsreflexes angegeben.

Der Einbau des Tensides in die Kompositstruktur wurde zuerst über die Elementaranalyse untersucht. Tabelle 3.1-11 zeigt die mit Hilfe der CHN-Analyse erhaltenen Daten.

Produkt	Gew% CTABr	Ge/CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
71	10	1 / 1	3 Std. bei 70 °C	3.4
72	10	1 / 4	3 Std. bei 70 °C	3.6/3.0
73	30	1 / 1	3 Std. bei 70 °C	3.4
74	30	1 / 4	3 Std. bei 70 °C	3.5

Tabelle 3.1-10: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus einer Fällungsreaktion unter Verwendung von $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ als anorganischem Precursor sowie CTABr als Strukturdirektor, Lösungsmittel: Formamid

Produkt	N [%]	C [%]	H [%]	S C, H, N [%]
71	2.83	28.28	5.11	36.22
72	3.05	31.38	6.8	41.68
73	1.46	16.3	3.34	21.1
74	2.32	27.41	5.01	34.74

Tabelle 3.1-11:

Elementaranalyseergebnisse ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate synthetisiert aus $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ und CTABr in Formamid

3.1.2.2.3 Tetraisopropylorthogermanat $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

Tab. 3.1-12 listet zusammenfassend die mit Tetraisopropylorthogermanat synthetisierten mesostrukturierten Selenogermanate sowie die an ihnen durchgeführten verschiedenen Nachbehandlungen auf. Als zusätzliche Angabe ist der d-Wert des ersten Beugungsreflexes angegeben.

Der Einbau des Tensides in die Kompositstruktur wurde zuerst über die Elementaranalyse untersucht. Tabelle 3.1-13 zeigt die mit Hilfe der CHN-Analyse erhaltenen Daten.

Produkt	Gew% CTABr	Ge/CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
75	10	1 / 1	3 h bei 70C	3.5/2.3
76	10	1 / 4	3 h bei 70C	3.6
77	30	1 / 1	3 h bei 70C	3.6
78	30	1 / 4	3 h bei 70C	3.5

Tabelle 3.1-12: Zusammenfassung der Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten aus einer Fällungsreaktion unter Verwendung von $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ als anorganischem Precursor sowie CTABr als Strukturdirektor, Lösungsmittel: Formamid

Produkt	N [%]	C [%]	H [%]	Tensidgeh. [%]
76	1.75	29.05	5.6	36.4
77	1.56	20.81	4.14	26.5
78	1.7	24.86	4.66	31.22

Tabelle 3.1-13: Elementaranalysenergebnisse mesostrukturierter Selenogermanate synthetisiert aus $Ge(OC_3H_7)_4$ und CTABr in Formamid

3.2 Geräteinformationen und Durchführung der Messungen

3.2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsspektren wurden an der Beamline X1 (Ge- und Se-K-Kante) im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) aufgenommen. Die Erzeugung des Röntgenstrahls erfolgt an der Beamline am DORIS III Speicherring durch einen ‘bending magnet‘ mit der kritischen Energie 16.6 keV. Der Strahl wird über Spiegel und Blendensysteme direkt zum Spektrometer geführt.

Für eine Messung wurden 20-30 mg Probe so eingewogen, daß der Kantenhub der Absorption im Spektrum für K-Kanten ca. 0.8 betrug. Die Probensubstanz wurde gemörsert, mit ca. 30 mg Polyethylen (Uvasol, Fa. Merck) vermengt und bei $1 \cdot 10^7$ Pa in ca. 10 s zu Pillen verpreßt.

Ein übliches Meßprogramm für ein EXAFS-Spektrum sieht dabei wie folgt aus:

Bereich	Energie in Bezug zur Kantenenergie [eV]	Messpunkteabstand [eV]	Messzeit pro Messpunkt [s]
Vorkantenbereich	-100 bis -20	1	1
Kantenbereich	-20 bis + 100	0,2	1
Nachkantenbereich	+100 bis +200	1	1
	+ 200 bis +500	2	1
	+ 500 bis + 700	3	1
	+ 700 bis + 1000	4	1

Zur Datenauswertung wurden die im folgenden kurz dargestellten Routineoperationen durchgeführt: Als Energiereferenz diente sowohl an der Ge-K- als auch an der Se-K-Kante eine Platinfolie; die Spektren der Proben wurden gegen den ersten Wendepunkt der Absorptionskante im Referenzspektrum kalibriert (Pt-L_{III} 11564 eV).

Zur Normierung der Spektren wurde der Absorptionskoeffizient in den folgenden Bereichen gemittelt und gleich 1 gesetzt:

Ge-K-Kante 11150 - 11400 eV
Se-K-Kante 12700 - 12950 eV

Der μ_0 -Fit in der Auswertung wurde mit einer kubischen spline-Funktion mit 7 splines angepaßt. Der k -Bereich, über welchen die Anpassung der Spektren erfolgte, variiert mit der Spektrengüte und wird in den entsprechenden Ergebnisteilen mit angegeben. Gleiches gilt für die k^n -Gewichtung bei der Fouriertransformation.

3.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Philipps STEM 400 gemacht. Die Proben wurden hierfür gemörsert, in Hexan suspendiert und dann auf Kupfernetze (400 mesh) mit amorpher Kohlefolie aufgetragen. Nach der Trocknung im Vakuum wurden die Proben in das Gerät eingeschleust und bei einer Beschleunigungsspannung von 80kV und Vergrößerungsfaktoren zwischen 80000 und 380000 untersucht.

3.2.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteils innerhalb der Proben erfolgte in der Analytikabteilung des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg mit den üblichen Methoden der Verbrennungsanalyse. Verwendet wurde ein CHN-O-Rapid der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

Die Bestimmung des Selenanteils erfolgte durch ICP, nachdem die Probe mittels der Schönigermethode aufgeschlossen war.

3.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Aufnahmen der Röntgenpulverdiagramme wurde ein Pulverdiffraktometer D8 Advance mit gefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung der Firma Bruker AXS verwendet. Als Probenträger wurden Null-Untergrundträger verwendet.

3.2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering SAXS)

Die Experimente wurden am Strahl A2 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor am DESY durchgeführt. Das zu vermessende Reaktionsgemisch wurde kurz vor der Messung zusammengegeben und dann in einen Messing-Probenträger eingebracht, der aus Kapton bestehende röntgenstrahldurchlässige Fenster besaß.

Mittels eines Peltier-Heizelementes wurden alle Proben mit Hilfe eines Standardheizprogrammes vermessen. Die Proben wurden von einer Temperatur von 30 °C in Schritten von 10 ° bis 90 °C vermessen, die Heizrate zwischen den einzelnen Temperaturen betrug 10 °C / Min.. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde jeweils eine Wartezeit von 5 Min. eingehalten. Mittels eines linearen 1024 Mehrkanaldetektors¹¹⁷ wurden über 2 Min. Daten gesammelt. Der vom Detektor

¹¹⁷ A. Gabriel, *Rev. Sci. Instrum.* **1977**, 48, 1303

aufgezeichnete Winkelbereich wurde gegen das Röntgenbeugungsdiagramm von Silberbehenat kalibriert. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit dem Programm OTOKO¹¹⁸.

3.2.6 TG/DTA/MS

Die thermogravimetrischen bzw. differenzthermoanalytischen Messungen wurden mit einer Simultan-Thermoanalyse-Anlage STA 409C / MS der Firma Netzsch durchgeführt. Das Gerät ist über ein Kapillarkopplungssystem 403/4 mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMS 421 der Firma Balzers verbunden. Die verwendeten Probenträger bestanden aus Aluminiumoxid.

Die Selenogermanate wurden in dynamischer Luftatmosphäre mit einer Durchflußrate von 50 ml / Min. vermessen. Die Substanzmengen betragen 4-10 mg. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 °C / Min. im Bereich von 35 °C bis 900 °C auf ihr thermochemisches Verhalten untersucht. Die Reaktionsgase wurden im Massenspektrometer durch Elektronenstöße über die Cross-beam-Elektronenquelle ionisiert. Bei allen Messungen wurde im Multiple Ion Detection Mode (MID) der zeitliche Verlauf der Massen/Ladungsverhältnisse m/z untersucht.

3.2.7 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren sind bei Raumtemperatur mit einem Einzelstrahlspektrometer aufgenommen worden. Das Gerät ist ausgerüstet mit einem holographischen Notch Filter und einem stickstoffgekühlten charge-coupled device detector. Als Strahlungsquelle diente ein HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm (1.96 eV).

Die Ramanmessungen wurden am Institut für Physik an der Universität Marburg durchgeführt.

¹¹⁸ C. Boulin, R. Kempf, M. H. J. Koch, S. M. McLaughlin, *Nucl. Instr. Methods Physics Research A* **1986**, 249,399

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Solvothermalsynthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten, Precursor: amorphes GeSe₂

Die Herstellung von mesostrukturierten Verbindungen, ausgehend von dem bulk-Material des Metallchalkogenids, durch hydrothermale Umsetzung mit organischen Strukturdirektoren ist auf dem Gebiet der Chalkogenidverbindungen bis jetzt eher selten eingesetzt worden. Zum heutigen Zeitpunkt sind einerseits Synthesen von mikroporösen Chalkogeniden¹¹⁹ aus dem entsprechenden Metallchalkogenid bekannt und andererseits, im Bereich der mesostrukturierten Systeme, ist die Herstellung von Thiogermanaten aus Germaniumdisulfid als anorganischer Quelle gelungen¹²⁰. Die so erhaltenen Strukturen der genannten Thiogermanate weisen alle eine schichtartige Struktur auf.

Selenogermanatverbindungen, deren struktureller Aufbau Dimensionen im Nanometerbereich aufweist, sind bis jetzt nur durch den Einsatz von Salzen des Typs (Tensid⁺)₄[Ge₄Se₁₀⁴⁻] als Precursor erhalten worden. Bei genauerer Betrachtung dieser Verbindungen stellt sich heraus, daß es sich nicht um dreidimensional vernetzte Komposite mit einer durchgehenden Netzwerkstruktur handelt, sondern ausschließlich um die schichtartige Zusammenlagerung von einzelnen Ionenpaaren, bestehend aus Selenogermanat-Cluster und Tensid¹²¹ (s. Einleitung).

Die Synthese von mesostrukturierten Selenogermanat-Kompositen mit anderer Symmetrie als der lamellaren ist bis jetzt nur durch den Einsatz von verknüpfenden zweiwertigen Metallionen sowohl in wäßriger¹²² als auch in organischer Lösung¹²³ gelungen (s. auch Einleitung).

Dreidimensionale vernetzte Strukturen der reinen Selenogermanate sind bis jetzt ohne Verwendung von zusätzlichen, die Kondensation der anorganischen Baueinheiten unterstützenden, zweiwertigen Metallkationen nicht erreicht worden.

Der Erhalt einer Mesostruktur aus einem bulk-Material bedingt das mindestens teilweise Aufbrechen der Netzstruktur der Vorläuferverbindung sowie eine dann einsetzende neue Kondensation der kleineren durch die Spaltung erhaltenen Cluster. Ein Aufbrechen der Festkörperstruktur liefert anionische Baugruppen, welche dann in Abhängigkeit von der Wahl der eingesetzten Tenside, nach verschiedenen Mechanismen strukturell neu angeordnet werden.

¹¹⁹ s. Literatur [82]

¹²⁰ s. Literatur [84]

¹²¹ s. Literatur [87]

¹²² s. Literatur [88]

¹²³ s. Literatur [91]

4.1.1 Kationische Tenside als Strukturdirektoren

4.1.1.1 Hydrothermalsynthese

Die Verwendung des kationischen Tensides Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr) unter hydrothermalen Bedingungen sowie GeSe_2 als Vorläuferverbindung liefert in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur und der Tensidkonzentration zwei in ihrem Aufbau etwas unterschiedliche lamellare Strukturen¹²⁴. Diese zeichnen sich durch eine voneinander abweichende Schichtdicke der anorganischen Schicht aus. Der schichtartige Aufbau der Komposite konnte eindeutig durch Röntgenbeugung und Transmissions-elektronenmikroskopie nachgewiesen werden.

In Abb. 4.1-1 sind die beiden charakteristischen Beugungsdiagramme dieser beiden Verbindungen zusammen mit ihren genauen Synthesebedingungen noch einmal dargestellt.

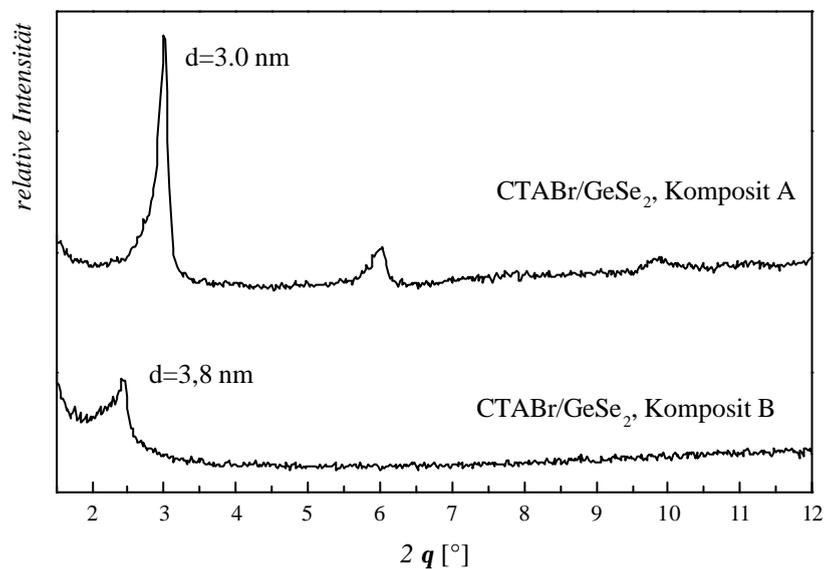


Abbildung 4.1-1: Röntgenbeugungsdiagramme des Systems $\text{GeSe}_2 / \text{CTABr} / \text{H}_2\text{O}$
oben: Komposit A, Synthesebedingungen: pH 10, 10 Gew.% Tensid, 120°C
unten: Komposit B, Synthesebedingungen: pH 8.5, 20 Gew.% Tensid, 120°C

Aus dieser Zusammenstellung ist zu erkennen, daß der Erhalt der verschiedenen Produkte sowohl sehr stark von dem pH-Wert als auch von der Tensidkonzentration abhängig ist. Bei hohen pH-Werten werden, unabhängig von der eingesetzten Tensidmenge, Produkte größerer Kristallinität mit kleinerem d-Wert erhalten (Komposit A). Bei einem pH-Wert von 8-9 ist jedoch die Tensidkonzentration ausschlaggebend für die Synthese eines ganz bestimmten Produktes. Bei einem Tensidgehalt von 20 Gew.% in der Reaktionslösung bildet sich ein Produkt geringerer Kristallinität mit einem größeren d-Wert (Komposit B).

Die strukturelle Ordnung dieser Komposite, vornehmlich jene von Komposit B, ist nicht sehr hoch. Die Verbesserung der Struktur der Verbindungen ist auf verschiedenen Wegen versucht worden.

¹²⁴ D. Kempe, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg 1998

4.1.1.2 Variationen verschiedener Syntheseparameter

Änderung des Germanium:CTABr-Verhältnisses

Zum einen wurde das Germanium : CTABr - Verhältnis, welches zuvor bei 1:2 konstant gehalten wurde, sowohl in Richtung höherer Werte als auch in Richtung kleinerer Beträge geändert. Bei vollständigem Einbau des Tensides in das resultierende Komposit wird mit steigenden Germanium : Tensid - Verhältnis die Bildung von größeren Clustern angestrebt, und somit ist die Bildung einer einheitlicheren Struktur denkbar. Dies konnte praktisch jedoch nicht erreicht werden.

Änderung des Lösungsmittels

Desweiteren erfolgte ein Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zu Formamid und Glykol, um aufgrund der Eigenschaften der organischen Lösungsmittel unter den solvothermalen Synthesebedingungen einen besseren Schutz sowohl der Edukte als auch der Produkte vor oxidierenden Einflüssen zu erhalten.

Obwohl das Phasendiagramm CTABr/Formamid bekannt ist (s. Kapitel Fällung) und somit auch Informationen über den Bildungsbereich von lyotropen Phasen in diesem Medium vorlagen, ist es nicht gelungen, mesostrukturierte Selenogermanate unter, den Hydrothermalsynthesen vergleichbaren, Reaktionsbedingungen zu erhalten. Es ist davon auszugehen, daß aufgrund der niedrigeren Dampfdrücke der organischen Lösungsmittel im Vergleich zu Wasser, keine der Hydrothermalsynthese vergleichbaren Reaktionsbedingungen vorlagen, welche zu einer Um- und Neustrukturierung des Eduktes führen könnten.

Änderung von Tensidkonzentration und Temperatur

Auch die Erhöhung der Synthesetemperatur auf 150 °C führt nicht zu einem geordneteren Komposit.

Die Verwendung von Tensidlösungen mit Konzentrationen, welche bereits im lyotropen Bereich des Phasendiagramms CTABr / Wasser liegen, ergeben nicht die gewünschte Ausbildung von Phasen andersartiger Symmetrie als die der lamellaren.

Verwendung von verbrückenden Ionen

Weitere Überlegungen zur Verbesserung des Kondensationsgrades innerhalb des anorganischen Netzwerkes führten zu der postsynthetischen Behandlung verschiedener Produkte bei erhöhter Temperatur im Vakuum. Die Nachkondensation der anorganischen Cluster innerhalb des Komposits zum Erhalt von größeren anorganischen Baueinheiten konnte jedoch nicht erreicht werden.

In Anlehnung an die bereits aus der Literatur bekannte Möglichkeit, zweiwertige Metall-Kationen (z.B. Ni^{2+} oder Mn^{2+}) einerseits zur Verbesserung des Kondensationsgrades und andererseits als Unterstützung zur Erzeugung einer gekrümmten Oberfläche (und damit den Erhalt einer von der lamellaren Struktur abweichenden Symmetrie zu ermöglichen) einzusetzen, hat auch in der Hydrothermalsynthese der Selenogermanate Anwendung gefunden. Als Manganquelle in wässriger Lösung wurde hier festes Manganselenid eingesetzt.

Abb. 4.1-2 zeigt ein ausgewähltes Röntgenbeugungsdiagramm einer Verbindung, welche unter dem Zusatz von festem MnSe während der Hydrothermalsynthese dargestellt wurde.

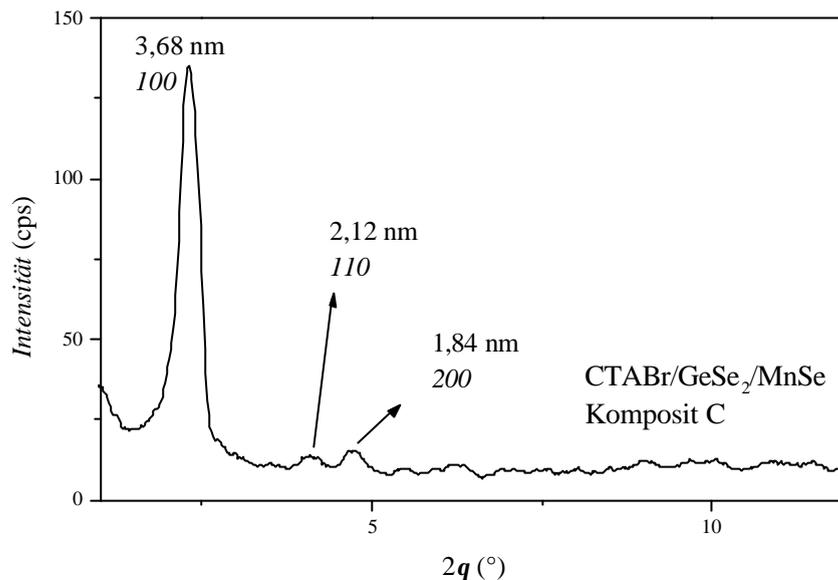


Abbildung 4.1-2: Röntgenbeugungsdiagramm des Systems $\text{GeSe}_2 / \text{CTABr} / \text{MnSe} / \text{H}_2\text{O}$
Synthesebedingungen: 20% CTABr / Ge:CTABr 1:2 / Mn:Ge 1:4 / 100 °C

Hier ist es zum ersten Mal gelungen, aus der amorphen Ausgangsverbindung ein Komposit hexagonaler Symmetrie zu erhalten. Die Beugungsreflexe des Komposits C können eindeutig als $hk0$ -Reflexe einer hexagonalen Phase indiziert werden.

4.1.1.3 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie soll versucht werden, die innerhalb der anorganischen Wand vorliegende Nahordnung genauer zu untersuchen. Zu diesem Zweck sind die aufgenommenen Spektren der mesostrukturierten Selenogermanate mit den Daten verschiedener Referenzverbindungen (s. Kapitel Ramanspektroskopie), verglichen worden.

Die gemessenen Spektren zeigen sowohl für die Verbindungen, synthetisiert aus dem anorganischen Halbleiter bei niedrigem pH-Wert ohne Zusatz von MnSe (Komposit B) als auch für das mit MnSe hergestellte Produkt (Komposit C) ein dem amorphen GeSe_2 ähnliches Spektrum (s. Abb. 4.1-3, vergl. Kap. Ramanspektroskopie). Dies läßt darauf schließen, daß während der Reaktion ein Großteil der amorphen Ausgangsverbindung erhalten geblieben ist. Die anorganische Wand besteht somit aus ecken- und kantenverknüpften Baueinheiten, eine Verunreinigung dieser Komposite mit elementarem Selen oder aber mit Sauerstoff ist in den Ramanspektren nicht zu erkennen.

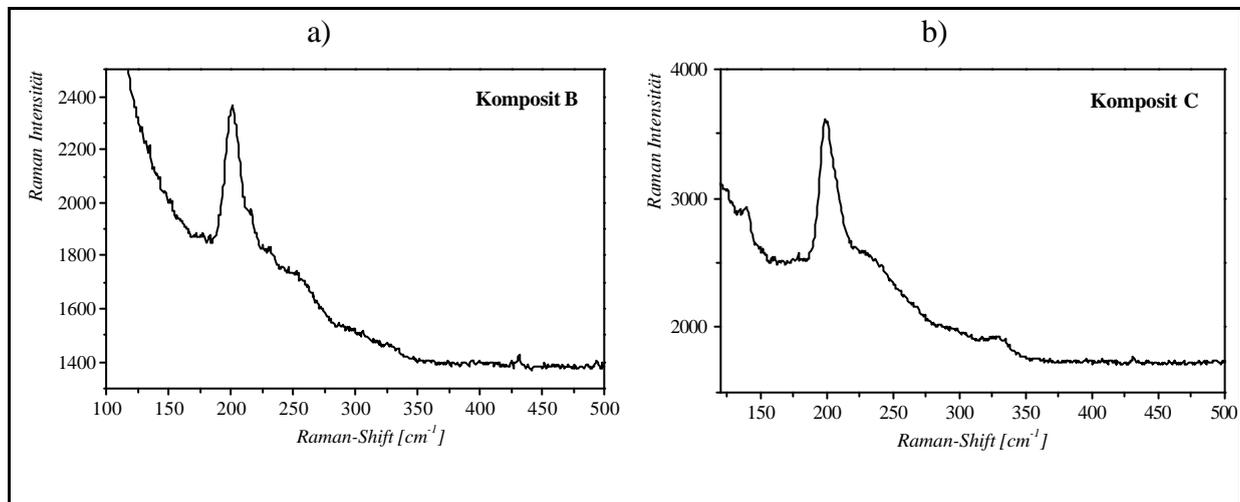


Abbildung 4.1-3: Ramanspektren des System $\text{GeSe}_2 / \text{CTABr} / \text{H}_2\text{O}$

a) Komposit B, kein Zusatz von MnSe

20% CTABr/ Ge:CTABr 1:2 / pH 8.5 /
120°C

b) Komposit C, mit MnSe

20% CTABr/ Ge:CTABr 1:2 / Mn:Ge 1:4/pH
8.5 / 120°C

Ramanuntersuchungen und XAFS-Messungen an Komposit A konnten nicht durchgeführt werden, da diese Proben sowohl unter dem Laserstrahl und auch unter dem energiereichen Röntgenstrahl zerstört werden.

Mit Hilfe von kationischen Strukturdirektoren gibt es unter den verwendeten Synthesebedingungen im hydrothermalen Ansatz nur die Möglichkeit, schichtartige Verbindungen herzustellen. Eine Verbesserung der Struktur durch Variation verschiedener Syntheseparameter ist nicht erfolgreich. Allein durch die Zugabe von Manganselenid zu dem hydrothermalen Ansatz konnte eine mesostrukturierte Phase hexagonaler Symmetrie synthetisiert werden.

Der Einsatz von ungeladenen Strukturdirektoren unter ansonsten gleichen synthetischen Bedingungen sollte eine Verringerung der Wechselwirkungen zwischen den organischen und anorganischen Bestandteilen zur Folge haben und somit eventuell eine bessere Ordnung des Komposits hervorrufen.

4.1.2 Neutrale Tenside als Strukturdirektoren

4.1.2.1 Hydrothermalsynthese

Mit dem Einsatz von neutralen Tensiden in der Synthese der mesostrukturierten Komposite werden die bei Verwendung von kationischen Tensiden auftretenden starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den ionischen Bestandteilen untereinander durch die schwächeren Van-der-Waals-Kräfte ersetzt. Diese sollten eine verbesserte Kondensation innerhalb der anorganischen Wand ermöglichen und sind aufgrund ihrer lyotropen Eigenschaften auch in der Lage, supramolekulare Aggregate zu bilden.

Zu dieser Klasse von neutralen Tensiden, welche in der Hydrothermalsynthese Anwendung finden, gehören neben den langkettigen n-Alkylaminen auch Polymere wie zum Beispiel verschiedenste Polyethylenoxide.

Zur Hydrothermalsynthese von mesostrukturierten Selenogermanaten wurden ausschließlich n-Alkylamine mit Kettenlängen von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen verwendet. Der pH-Wert der Reaktionslösung liegt im neutralen Bereich, es liegen keine protonierten Ammoniumkationen vor.

Abbildung 4.1-4 zeigt die Röntgenpulverdiagramme sowie die dazugehörigen Synthesebedingungen ausgewählter Proben, welche in wäßriger Lösung unter hydrothermalen Bedingungen mit Hilfe von langkettigen Aminen dargestellt wurden.

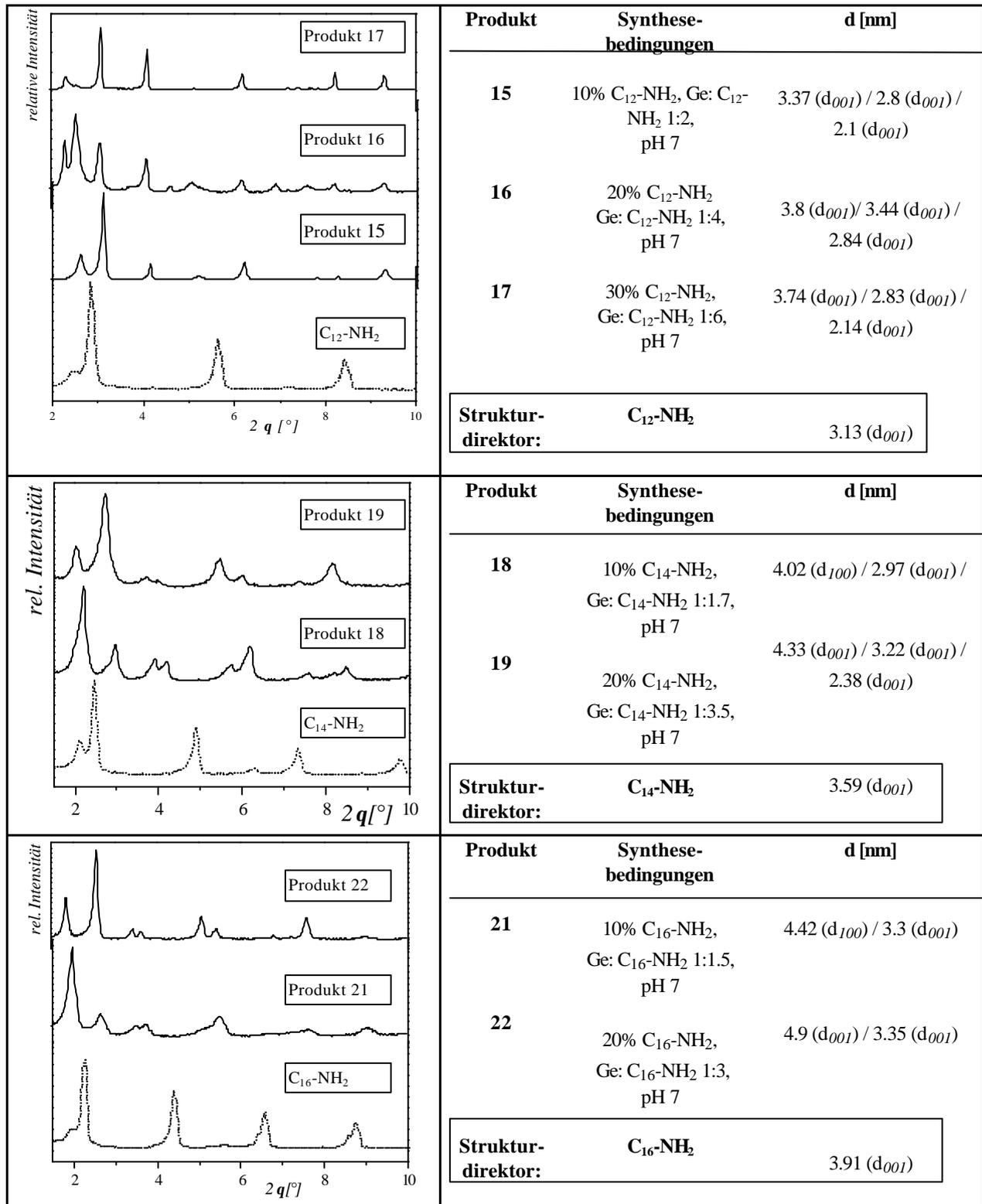


Abbildung 4.1-4 :Ausgewählte Proben des Systems GeSe₂ / R-NH₂ / H₂O zusammen mit den d-Werten des ersten Reflexes der verschiedenen Phasen

Unter Verwendung von n-Alkylaminen als strukturdirigierenden Agenzien lassen sich unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen mesostrukturierte Selenogermanatphasen herstellen. Die Produkte bestehen immer aus einem Gemisch verschiedener Phasen, welche hauptsächlich einen schichtartigen Aufbau aufweisen.

Die Größe der sich wiederholenden Struktureinheiten der Wiederholungseinheit liegen in einem Bereich von 2.1 - 4.9 nm.

Das reine Tensid weist, wie die meisten der mesostrukturierten Produkte, auch eine schichtartige Struktur auf; es ist daher schwierig anhand der Röntgenbeugung zu unterscheiden, ob es sich bei den auftretenden Phasen um ein echtes organisch-anorganisches Komposit handelt oder nur um das reine nicht umgesetzte Tensid. Die d_{001} -Werte der reinen Tenside werden vom Betrag her selten in den Röntgenbeugungsdiagrammen gefunden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sich im Verlauf der Synthese und der Bildung der Produkte die Anordnung der Alkylketten der Tenside im Vergleich zu der reinen Verbindung verändert. Die Änderung des Kippwinkels der Tensidketten innerhalb einer Schicht sowie auch eine veränderte Verzahnung der Alkylketten ineinander kann somit bereits zu einer merklichen Änderung des zu beobachtenden d_{001} -Wertes führen.

Auch bei auftretenden Phasen, deren d_{001} deutlich geringer ist als bei dem eingesetzten Tensid, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier kaum um ein organisch-anorganisches Komposit handeln wird, sondern die erhöhte Verzahnung der Alkylketten ineinander zu der Ausbildung einer reinen Tensidschicht mit verringertem d-Wert geführt hat.

In wenigen Fällen (Produkt 18 und Produkt 21) läßt sich auch das Auftreten einer Phase hexagonaler Ordnung erkennen.

Der Zusammenhang zwischen Syntheseparametern und der resultierenden Struktur wird im folgenden kurz dargelegt.

Ausgehend von einer konstanten Menge an GeSe_2 in jedem Reaktionsansatz wird der Tensidanteil schrittweise um jeweils 10 % erhöht. Dies bewirkt gleichzeitig eine Erhöhung des Verhältnisses n-Alkylamin:Germanium. Der pH-Wert in den Reaktionsmischungen wird zunächst nicht verändert, die aminhaltige Lösung besitzt einen pH von ≈ 7 .

Unabhängig von der Menge des eingesetzten Tensides bilden sich bei Einsatz des Dodecylamins immer drei lamellare Phasen aus. Die d_{001} -Werte des ersten Beugungsreflexes der verschiedenen Phasen differieren etwas in Abhängigkeit von der eingesetzten Tensidmenge. Bei einer Konzentration von 10 Gew.% Dodecylamin liegt der d_{001} der ersten Phase bei 3.37 nm, gegenüber dem reinen Tensid leicht erhöht. Die weiteren Phasen folgen bei $d_{001} = 2.8$ nm und $d_{001} = 2.1$ nm, also deutlich geringer als der Schichtabstand in reinem Dodecylamin ($d_{001} = 3.13$ nm).

Der d_{001} -Wert der lamellaren Phase mit dem größten Schichtabstand bei Produkten mit 20 und 30 Gew.% Tensid im Reaktionsgemisch (Produkt 16 und Produkt 17) liegt bei 3.78 nm, somit deutlich gegenüber der Verbindung mit dem geringeren Tensidanteil in der Reaktionsmischung erhöht.

Bei den beiden letztgenannten Verbindungen tritt zusätzlich noch eine Phase mit einem d_{001} von 2.83 nm auf. Die dritte lamellare Phase ist bei diesen beiden Kompositen unterschiedlich, sie liegt zum einen, bei der 20%igen Reaktionsmischung (Pr. 16), bei 3.44 nm (vergleichbar Phase 1 in Pr. 15) und bei der 30%igen Mischung bei 2.14 nm (vergleichbar Phase 3 in Pr. 15).

Je höher der Tensidgehalt der Reaktionsmischung ist, desto mehr unterscheiden sich die drei gebildeten Schichtverbindungen innerhalb eines Komposits in ihrem d_{001} -Wert. Eine erhöhte Tensidkonzentration führt zur Ausbildung von lamellaren Phasen mit auffallend großen d_{001} -Werten.

Vergleichbare Proben unter Verwendung des um zwei Kohlenstoffatome verlängerten Tetradecylamins ergeben bei Erhöhung des Tensidanteils (Produkt 18 + 19) voneinander abweichende Strukturen.

Das Komposit mit einem Tensidanteil von 10% (Pr. 18) zeigt, neben einer lamellaren Phase mit einem d_{001} von 2.97 nm, zum ersten Mal auch eine hexagonale Struktureinheit mit $d_{100} = 4.02$ nm.

Dementgegen bildet sich bei Verwendung von einer höheren Konzentration des Templates ein Komposit, welches ausschließlich aus lamellaren Phasen mit $d_{001} = 4.33$ nm / 3.22 nm / 2.38 nm besteht (Prod. 19).

Die Ausbildung eines, den obigen Produkten analogen, Phasengemisches findet sich auch bei der Verwendung von Hexadecylamin als Strukturdirektor (Pr. 21 + 22). Die d-Werte der sich hier bildenden Phasen liegen, verglichen mit den Daten der Produkte aus Tetradecylamin, etwas höher.

Die Kettenlänge des verwendeten Tensides hat auf den d-Wert der entstehenden Phasen einen deutlichen Einfluß. Die Zunahme der Ausdehnung der zugrundeliegenden Struktureinheit beträgt 0.4 - 0.5 nm bei Erhöhung der Kettenlänge um jeweils zwei Kohlenstoffatome (Pr. 16 + 19 sowie Pr. 18 + 21).

Werden bei der Synthese von lamellaren Phasen Tenside mit unterschiedlichen Kettenlängen eingesetzt, so kann mit Hilfe einer Auftragung der d-Werte der erhaltenen Produkte gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette des verwendeten Tensides eine Aussage über die Anordnung der Tenside innerhalb der Schicht gemacht werden¹²⁵. Bei einer Steigung von 0.125 nm / Kohlenstoffatom sollte eine ineinander verwobene Tensidschicht vorliegen, während sich bei einer Änderung des d-Wertes von 0.252 nm / Kohlenstoffatom eine Tensiddoppelschicht ausbilden sollte.

Die hier zu beobachtende Änderung des d-Wertes um 0.2 - 0.25 nm je zusätzlicher CH_2 -Gruppe in der Alkylkette des Amins deutet auf eine leicht verkippte Doppelschicht der Tensidketten gegenüber der Normalen hin.

Da die vorliegenden Rohprodukte keine reinen Phasen sind, muß im nächsten Schritt die Herstellung von phasenreinen Kompositen das Hauptziel sein. Die zur Erreichung dieses Zieles eingesetzten Methoden und ihr Ergebnis werden im folgenden dargestellt.

4.1.2.2 Postsynthetische Methoden zur Verbesserung der Rohprodukte

Die Auftrennung von den verschiedenen Proben zur Erzeugung phasenreiner Gemische ist auf verschiedene Arten durchgeführt worden.

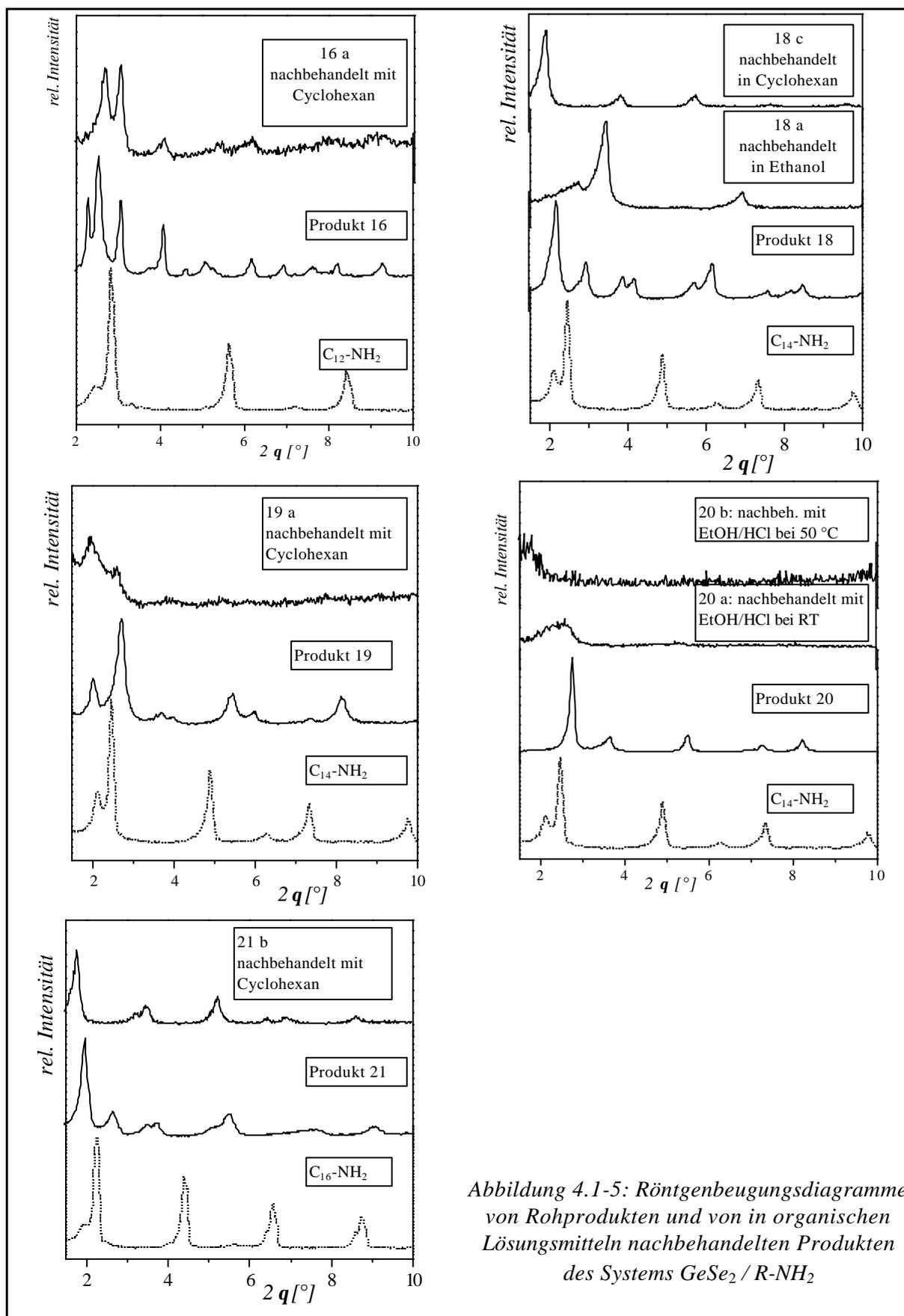
4.1.2.2.1 Nachbehandlung in einem organischen Lösungsmittel

Die Verwendung eines organischen Lösungsmittels, welches nachweislich die organische Komponente in reinem Zustand bei Raumtemperatur zu lösen vermag, soll die Abtrennung von eventuell vorhandenen reinen Tensidphasen aus den Phasengemischen ermöglichen.

Hierzu wird das Rohprodukt unter Inertgasatmosphäre mit wenigen Millilitern des gewünschten Lösungsmittels versetzt und einige Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum getrocknet.

Abb. 4.1-5 zeigt die Auswirkungen dieser Nachbehandlung auf die Strukturen der Rohprodukte anhand ihrer Röntgenbeugungsdiagramme.

¹²⁵ s. A. Weiss, in *Organic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin 1969, 737



Die Behandlung eines Phasengemisches mit Cyclohexan bei Raumtemperatur liefert sehr unterschiedliche Ergebnisse.

Zum einen führt diese nachträgliche Behandlung zu einer Reduktion in der Intensität der zuvor vorhandenen Beugungsreflexe (Produkt 16). Die Ordnung des Komposits wird schwächer. Zum anderen führt es hier auch dazu, daß eine lamellare Phase - jene mit dem größten Schichtabstand - nicht mehr vorhanden ist. Die im Rohprodukt vorliegenden weiteren Phasen bleiben jedoch erhalten. Ähnliches tritt auch bei Komposit 19 auf; die Struktur erfährt einen Verlust der Ordnung, die beiden lamellaren Phasen bleiben jedoch erhalten.

Interessant ist, das diese Schwächung der Ordnung nicht zwangsläufig bei einer Behandlung mit Cyclohexan der Fall ist. Durch den Zusatz von Cyclohexan kann auch eine größere Phasenreinheit erzeugt werden.

Betrachtet man das Produkt 18, so erhält man nach der Behandlung eine reine lamellare Phase aus dem vorherigen Phasengemisch. Der Schichtabstand verschiebt sich geringfügig zu größeren Werten, welches mit einer Einlagerung der unpolaren organischen Lösungsmittelmoleküle in den organischen unpolaren Anteil des Komposits zu erklären ist. So eine Aufweitung der Struktur ist auch bei dem Einsatz von Mesitylen bekannt.

Produkt 21 liefert durch diese Behandlung eine rein hexagonale Struktur. Der zunächst vorhandene schichtartige Anteil in dem Produkt konnte durch das Lösungsmittel herausgelöst werden. Wiederum führt die Verwendung des unpolaren Cyclohexans einer Erhöhung des d-Wertes.

Um eine Veränderung der zugrundeliegenden Struktur in den Kompositen durch die Einlagerung von unpolaren organischen Molekülen zu verhindern, sind im weiteren Verlauf polare organische Lösungsmittel bei der Nachbehandlung eingesetzt worden.

Die Verwendung von Ethanol unter ansonsten vergleichbaren Bedingungen (bei Raumtemperatur einige Stunden rühren) ergibt, verglichen mit dem Ausgangsprodukt, ein phasenreineres Produkt (Pr. 18 b). Die neue gebildete Phase steht jedoch in keinem Zusammenhang mehr mit den ursprünglich vorhandenen Phasen. Zusätzlich erfolgt durch den Einsatz von Ethanol eine Schrumpfung der Struktur. Diese kann nur durch eine Veränderung innerhalb der anorganischen Struktur verursacht werden, das polare Lösungsmittel bewirkt eine Veränderung der im normalen Zustand vorhandenen Tensiddoppelschicht in Richtung einer Monoschicht mit ineinander verwobenen Alkylketten.

Die Behandlung der Komposite mit einem protonenhaltigen Lösungsmittel zur Unterstützung der Entfernung rein tensidischen Phasen, resultiert, bei niedrigen Konzentrationen an H^+ -Ionen, in dem Erhalt einer einzelnen Struktur aus dem vorher vorhanden Gemisch. In Abhängigkeit von der Temperatur, bei welcher diese Behandlung durchgeführt wurde, entsteht eine neue Phase mit mehr oder weniger guter Ordnung (Produkt 20 a und b). Wiederum verbunden mit dieser Umwandlung ist eine Erhöhung des d-Wertes des 1. Beugungsreflexes.

Die Behandlung des Rohproduktes mit einem Lösungsmittel führt nur bedingt zu einem phasenreineren Komposit. Daher müssen andere Möglichkeiten gesucht werden, dieses Ziel zu erreichen.

4.1.2.2.2 Hydrothermale Nachbehandlung

Die nochmalige Behandlung des Rohproduktes bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck ohne Einwirkung von mechanischen Kräften (wie z.B. Rühren) in einer wäßrigen Lösung soll eine Neu- bzw. Umorganisation der Strukturelemente des Rohproduktes ermöglichen. Die Überlegung ist, auf diese Weise zu phasenreinen Produkten zu gelangen.

Abbildung 4.1-6 stellt die Röntgenbeugungsdaten der erhaltenen, hydrothermal behandelten, Produkte dar.

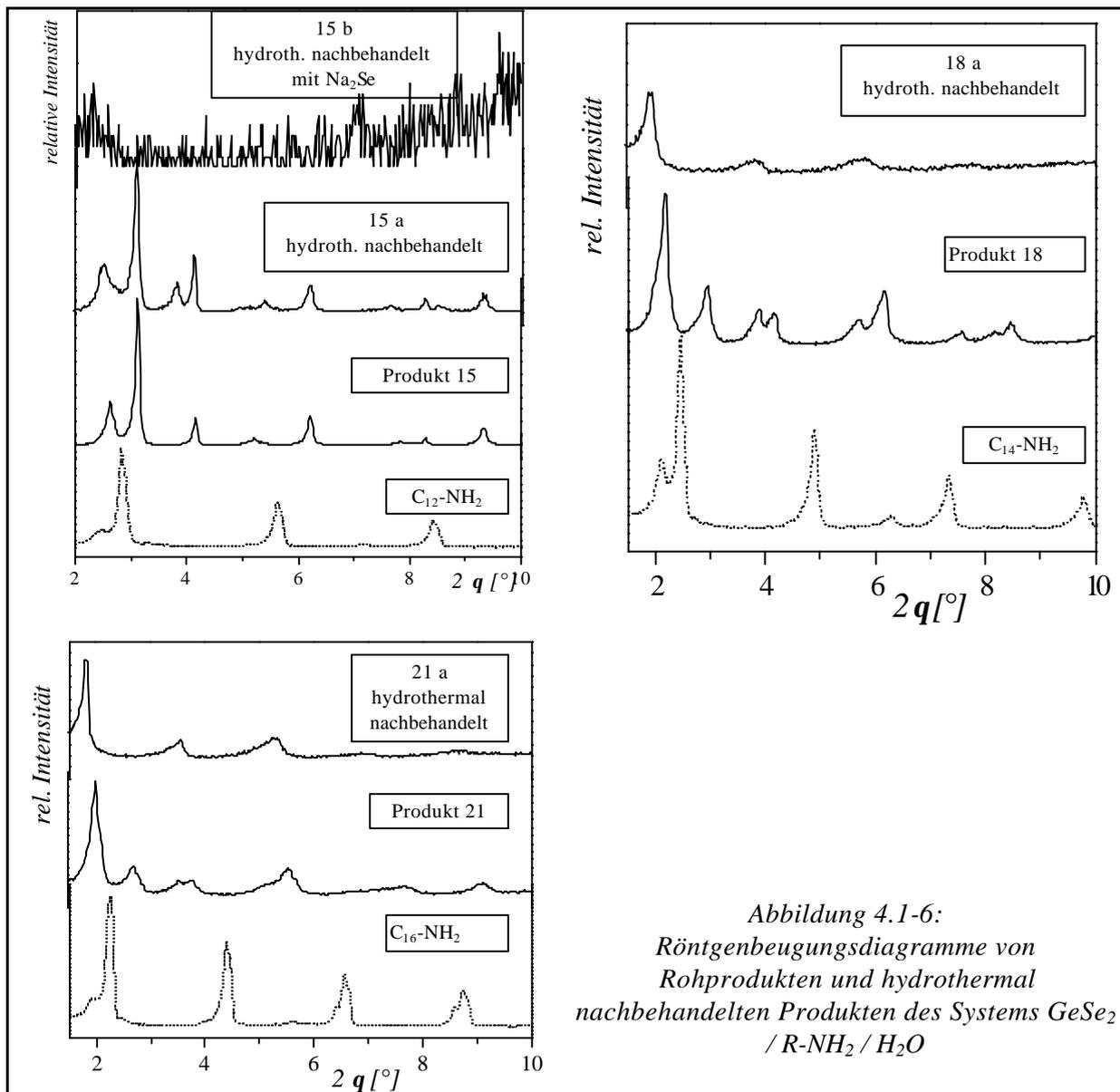


Abbildung 4.1-6:
Röntgenbeugungsdiagramme von
Rohprodukten und hydrothermal
nachbehandelten Produkten des Systems GeSe_2
/ R-NH_2 / H_2O

Die Behandlung der Rohprodukte in wäßriger Lösung bei erhöhter Temperatur in einem geschlossenen System bewirkt, daß sich aus dem vorhandenen Phasengemisch des Rohproduktes eine einzelne Phase deutlicher hervorhebt (Produkt 15) oder sogar nur eine reine Phase resultiert, wenn auch mit sehr schwachen Intensitäten, aber relativ guter Ordnung (bis 003) (Produkt 21 a und 18 a).

Die Hydrothermalbehandlung des Rohproduktes liefert ausschließlich lamellare Phasen, unabhängig von der vorher vorliegenden Struktur. Die d_{001} -Werte liegen im Bereich von 4.5 bis 4.9 nm, sind also deutlich größer als die des reinen Tensides. In diesem Fall kann man von dem Vorliegen einer echten organisch-anorganischen Schichtverbindung ausgehen.

Mit der Umstrukturierung innerhalb des Komposits geht auch eine Erhöhung des d-Wertes und somit eine leichte Strukturaufweitung der zugrundeliegenden Einheit einher.

Die Zugabe von Feststoffen wie z.B. Na_2Se , welche in wäßriger Lösung Selenidionen freisetzen, zu der wäßrigen Suspension des Rohproduktes vor der Hydrothermalbehandlung führt nicht, wie erwartet, zu einem erhöhten Kondensationsgrad, sondern resultiert in einer fast kompletten Zerstörung der vorliegenden Struktur (Produkt 15).

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit Hilfe der hydrothermalen Nachbehandlung der Erhalt einer größeren Phasenreinheit der Produkte möglich ist. Doch neben diesem gewünschten Umstrukturierungseffekt tritt in den meisten Kompositen nach der postsynthetischen Behandlung zusätzlich noch eine Zersetzung des anorganischen Anteils unter der Bildung von elementarem Selen auf (s. Abbildung 4.1-7). Diese Verunreinigung ist deutlich an den Beugungsreflexen von elementarem Selen bei größeren Beugungswinkeln zu erkennen.

Die Reaktionen dieser Verbindungen, welche ausschließlich in einem Autoklaven durchgeführt wurden, können nicht komplett unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff erfolgen.

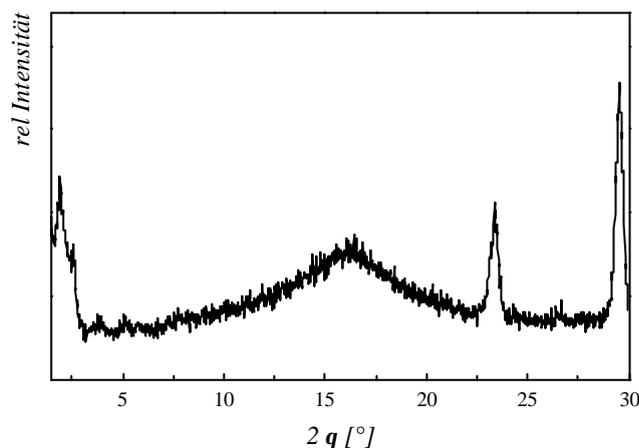


Abbildung 4.1-7: Röntgenbeugungsdiagramm eines hydrothermal nachbehandelten Rohproduktes des Systems $\text{GeSe}_2/\text{R-NH}_2/\text{H}_2\text{O}$

4.1.2.2.3 Wechsel des Lösungsmittels (Solvothermalsynthese)

Die Synthese aller bisherigen Komposite erfolgte ausschließlich in wäßriger Lösung. Mit Hilfe von verschiedenen anderen organischen Lösungsmitteln soll untersucht werden, ob sich mit ihrer Hilfe unter Verwendung der neutralen Alkylamine phasenreine mesostrukturierte Selenogermanate bilden. Das Tensid wird in Konzentrationen von 10-20 Gew.% eingesetzt, über die Ausbildung von supramolekularen Aggregaten in den Lösungsmitteln Isopropanol, Butanol und Ethanol läßt sich keine Aussage machen.

Abbildung 4.1-8 zeigt eine Zusammenstellung der Röntgenpulverdiagramme der erhaltenen Verbindungen:

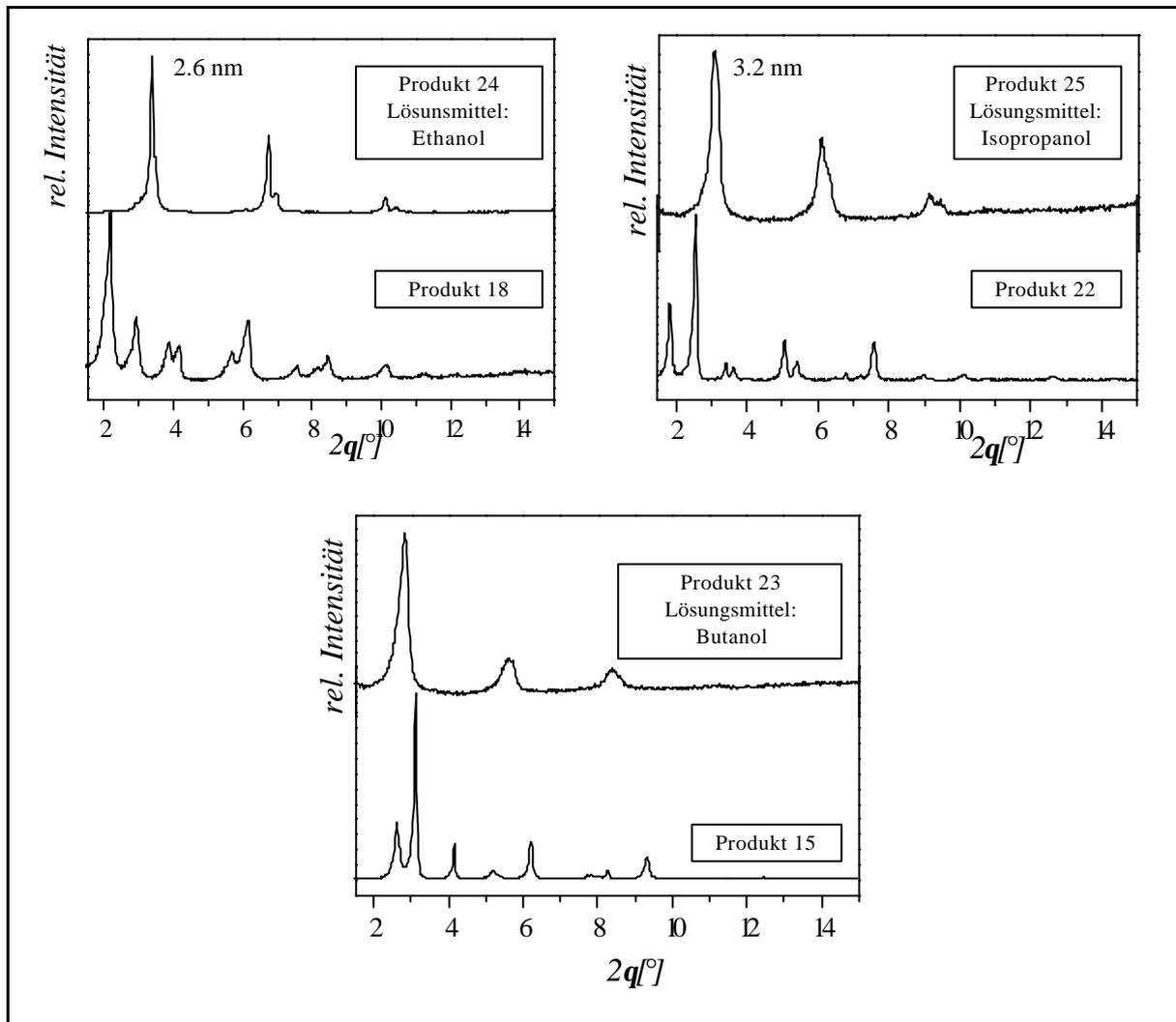


Abbildung 4.1-8: Röntgenbeugungsdiagramme vergleichbarer Komposite des Systems $\text{GeSe}_2 / \text{R-NH}_2$ synthetisiert sowohl in wässriger Lösung als auch in alkoholischer Lösung

Die Verwendung der Alkohole Ethanol, Butanol und Isopropanol als Lösungsmittel in der Synthese der Selenogermanate liefert, im Gegensatz zu den aus wässriger Lösung erhaltenen Produkten, ausschließlich lamellare Phasen mit d -Werten zwischen 2.8 und 3.5 nm.

Der Betrag der d_{001} -Werte liegt bei allen hergestellten Proben unterhalb dem für das reine Tensid, ca. 0.7 - 1 nm geringer. Dies mag daran liegen, daß in den Lösungsmitteln im Vergleich zu Wasser eine andere Anordnung der organischen Alkylketten energetisch günstiger ist.

Diese Proben wurden nicht weiter untersucht, da sie sich gegenüber einer Lagerung unter Inertgas als sehr instabil erwiesen und sich nach kurzer Zeit unter Bildung von elementarem Selen zersetzten.

4.1.2.2.4 Einsatz von Netzwerkstabilisatoren in der Hydrothermalsynthese

Zur Verbesserung des Kondensationsgrades innerhalb der anorganischen Schicht sind unterschiedlichste Kondensationshelfer während der hydrothermalen Reaktion verwendet worden. Diese wurden als Feststoff zu der Reaktionsmischung zugegeben.

KBH_4 sollte vorhandenes elementares Selen wieder reduzieren und so weitere Reaktionen innerhalb der anorganischen Struktur ermöglichen.

Durch die Zugabe von selenidhaltigen Verbindungen (Selen, Selenoharnstoff) wurde ähnliches erwartet.

Alle Methoden haben jedoch zu keinem Erfolg geführt.

4.1.3 EXAFS-Untersuchungen

Zur Beurteilung der Struktur auf molekularer Ebene innerhalb der anorganischen Wände wurden EXAFS-Messungen an der Germanium-K- und Selen-K-Kante durchgeführt. Neben den bereits besprochenen Ramanuntersuchungen kann mittels dieser Methode Einblick in die lokale Umgebung der betrachteten Absorberatome gewonnen werden.

Als Referenzverbindungen dienen hier die Verbindungen c-GeSe_2 sowie elementares Selen, welche bereits tiefergehend untersucht worden sind.

4.1.3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie an Referenzverbindungen

Die in der Röntgenabsorptionsspektroskopie zu erwartende Radialverteilungsfunktion von kristallinem Germaniumdiselenid läßt sich anhand der vorliegenden Struktur (s. Kapitel Charakterisierungsmethoden).

Abb. 4.1-9 stellt schematisch die zu erwartenden Koordinationssphären um das Absorberatom herum dar.

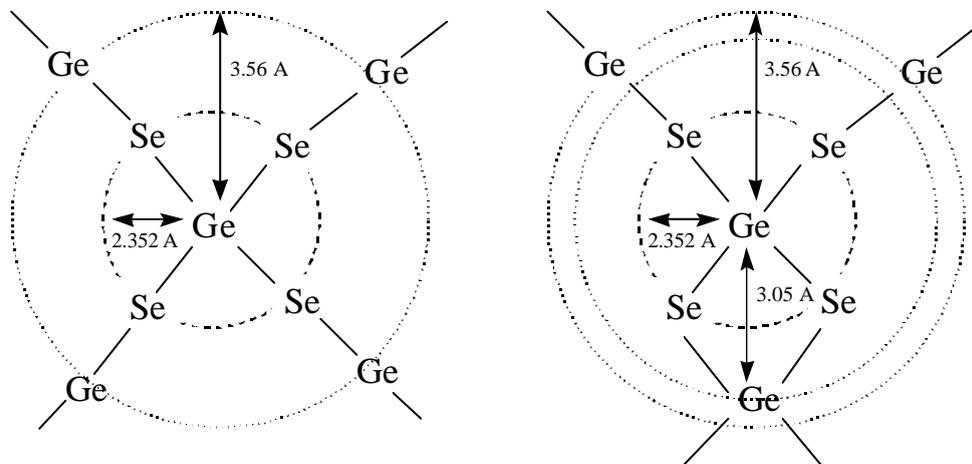


Abbildung 4.1-9: Schematische Darstellung der möglichen auftretenden Koordinationszahlen und Bindungsabstände in der Verbindung Germaniumdiselenid

Die Koordinationszahl eines Germaniumatoms beträgt in der ersten Schale immer vier, die erste Koordinationssphäre eines Selenatoms besteht stets aus zwei Germaniumatomen.

Die zweite Schale macht eine Aussage über die in der Verbindung enthaltenen Anteile an kanten- und eckenverknüpften Tetraedern. Wie Abbildung 4.1-9 zeigt, wird die Koordinationszahl in der zweiten Koordinationssphäre aus diesem Grund zwischen drei und vier liegen.

Eine Betrachtung der zweiten Schale des Selenatoms gestaltet sich relativ schwierig, da die Se-Se-Paare im Festkörper sehr weit gestreut vorliegen.

Abbildung 4.1-10 zeigt die modifizierte radiale Verteilungsfunktion $FT\chi(k)k^3$ von den Verbindungen c-GeSe₂ und a-Se, während Tab. 4.1-1 die experimentell ermittelten charakteristischen Werte für diese beiden Verbindungen an der Ge-K- und Se-K-Kante.

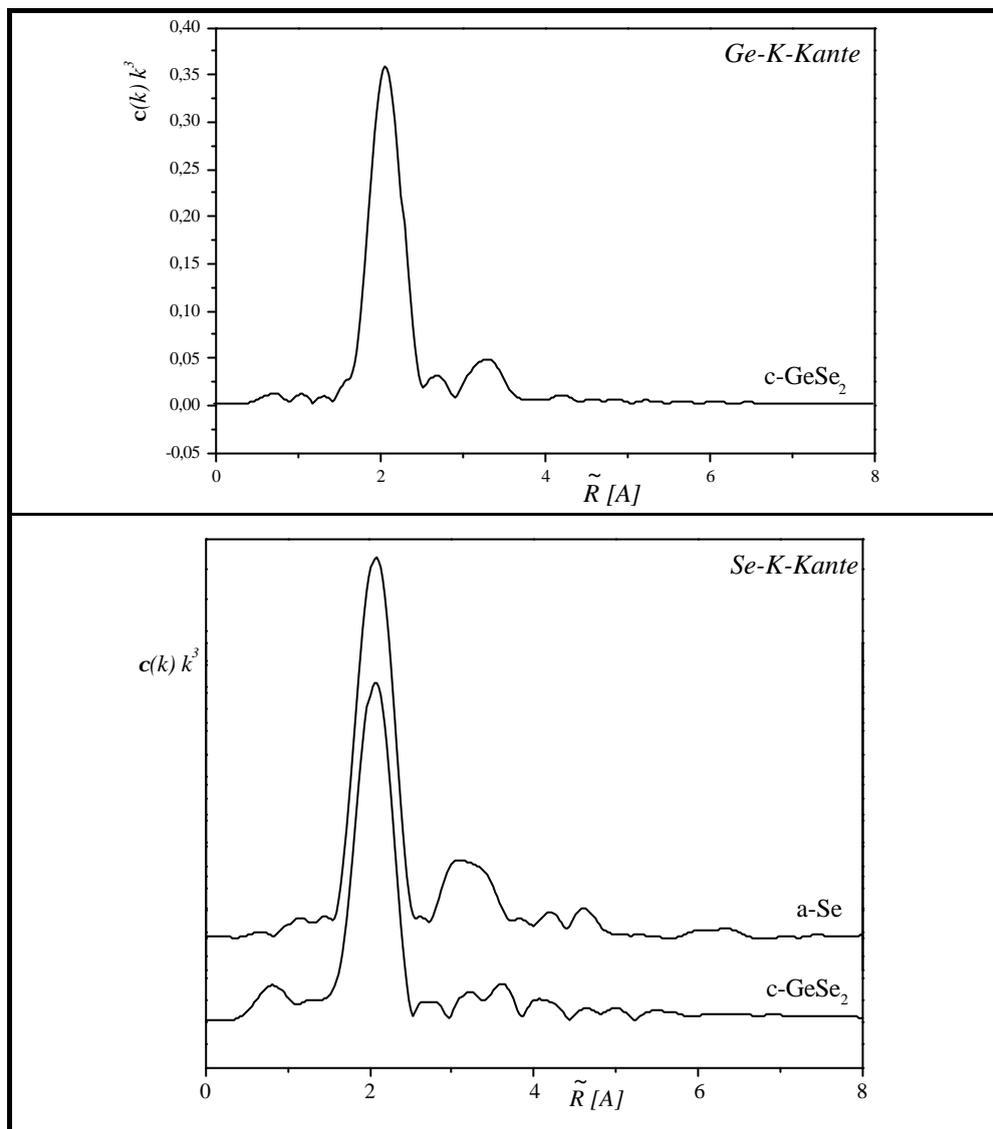


Abbildung 4.1-10: Modifizierte radiale Verteilungsfunktion von den Referenzverbindungen c-GeSe₂ (an der Ge-K- und Se-K-Kante) und a-Se (an der Se-K-Kante)

Referenz		S_0^2	N	R [Å]	DS^2 [Å ²]	DE_0 [eV]
c-GeSe ₂	Ge-Se	0.73	4	2.362	0.0025	4.7
c-GeSe ₂	Se-Ge	0.73	2	2.356	0.0023	3.29
a-Se		0.73	1.8	2.382	0.002	1.17

Tabelle 4.1-1: Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der ersten Schale der FT $c(k)k^3$ von einigen Referenzverbindungen

Etwas abweichend von den bisher dargestellten Werten finden Gulbrandsen et al. in amorphem GeSe₂ einen mittleren Ge-Se-Abstand von 2.348 Å bei einem Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 von 0.79 und einem Debye-Waller-Faktor von 0.0033 Å².¹²⁶

Neben den Informationen über die Struktur des gewünschten Festkörpers können mit Hilfe von EXAFS-Untersuchungen auch geringfügige Verunreinigungen der Probe mit Sauerstoff genauer bestimmt werden. Der Ge-O-Abstand in reinem GeO₂ liegt im Bereich von 1.74 - 1.91 Å, abhängig von der vorliegenden Modifikation.

4.1.3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie an Kompositen synthetisiert mit kationischen Tensiden

Abbildung 4.1-11 zeigt die FT $\chi(k) \cdot k^3$ einiger ausgewählter Proben der mesostrukturierten Selenogermanate.

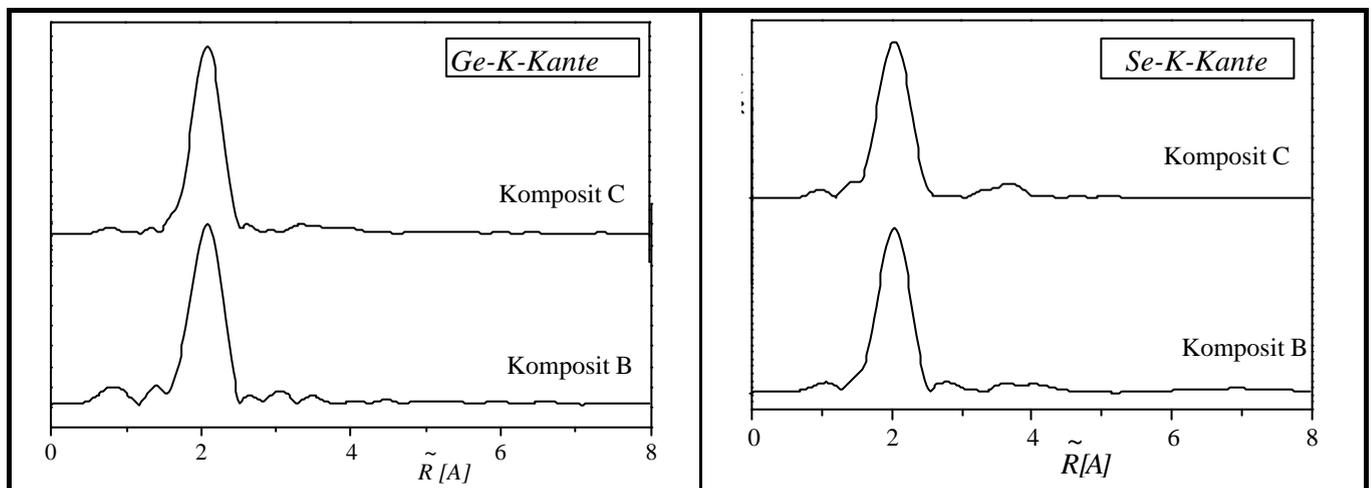


Abbildung 4.1-11:

links: $FT\chi(k) \cdot k^3$ von ausgewählten mesostrukturierten Selenogermanaten an der Ge-K-Kante

rechts: $FT\chi(k) \cdot k^3$ von ausgewählten mesostrukturierten Selenogermanaten an der Se-K-Kante

Die dargestellten Proben sind ausgewählte Beispiele für schichtartige Verbindungen (Komposit B) sowie für eine manganhaltige Verbindung mit hexagonaler Symmetrie (Komposit C).

Der Vergleich der ersten Koordinationsschale der beiden mesostrukturierten Proben mit den Referenzproben zeigt, wie erwartet, bezüglich der Amplitude keine gravierenden Unterschiede, da der Grundbaustein die tetraedrische GeSe₄-Einheit ist.

Abweichungen zeigen sich erst in der zweiten Koordinationssphäre, bei denen die Amplitude des Komposits B deutlich reduziert ist. Die Nahordnung innerhalb der anorganischen Schicht ist im Vergleich zu der kristallinen Verbindung deutlich verringert.

Die Struktur innerhalb der Schichten ähnelt eher dem amorphen Precursor, bei welchem eine verstärkte Störung in der zweiten Koordinationssphäre auftritt.

¹²⁶ E. Gulbrandsen, H. B. Johnsen, M. Endregaard, T. Grande, S. Stølen, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 253

Der Einsatz von Mangaselenid zur Verknüpfung der anorganischen Baueinheiten macht sich, bei Untersuchungen an der Ge-K-Kante, nicht bemerkbar. Bei Komposit C ist keine zweite Schale zu beobachten, welche auf eine dem kristallinen GeSe₂ ähnliche Nahordnung hinweisen würde.

An der Selen-K-Kante stellt es sich etwas anders dar: die manganhaltige Probe (Komposit C) zeigt ansatzweise das Auftreten einer zweiten Schale, ähnlich dem c-GeSe₂. Der Einsatz von Mangaselenid in der Reaktion führt zu einer leichten Erhöhung der strukturellen Ordnung innerhalb der anorganischen Wand.

Wie bereits auch in den Röntgenbeugungsdaten zu sehen ist, besteht der anorganische Anteil eindeutig aus GeSe₂. Es liegen hier keine Verunreinigungen mit elementarem Selen vor, da keine höheren Schalen auftreten, und auch keine Germanium-Sauerstoffbindungen.

Zur Extraktion der EXAFS-Parameter der mesostrukturierten Komposite und der Referenzverbindungen wurde die Rücktransformierte der jeweiligen Schale verwendet.

Die numerischen Ergebnisse der Least-Squares-Fits an der Rücktransformierten der ersten Koordinationsschale zeigt Tab. 4.1-2. Zum Erhalt von vergleichbaren Verbindungen wurde der Amplitudenreduktionsfaktor konstant gehalten.

Probe	Schale	s_0^2	N	R [Å]	Ds ² [Å]	DE ₀
	Ge-Se					
Komposit B		0,73	6.3	2,360	0,0035	5,19
Komposit C		0,73	5.26	2,372	0,0038	7.4
	Se-Ge					
Komposit B		0,73	3.4	2,356	0,003	2.95
Komposit C		0,73	2.16	2.363	0,0039	4.65

Tabelle 4.1-2: Ergebnisse von Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der ersten Schale der FT $c(k) \cdot k^3$ von verschiedenen mesostrukturierten Selenogermanaten und einigen Referenzverbindungen

Die durch die Verfeinerung erhaltenen Daten weichen von der Referenzverbindung c-GeSe₂ etwas ab. Die Koordinationszahl des Germaniumatoms liegt deutlich über 4, die stärkste Abweichung zeigt sich bei Komposit B. Der Bindungsabstand Ge-Se in der manganfreien Verbindung stimmt jedoch mit den ermittelten Werten für das c-GeSe₂ überein, während dieser Wert bei der hexagonalen Verbindung leicht erhöht ist.

Auch die Koordinationszahl des Selenatoms ist etwas bei beiden Kompositen erhöht. Wiederum findet sich in Komposit B die stärkere Abweichung verglichen mit der kristallinen Referenzverbindung, der Bindungsabstand Se-Ge ist jedoch vergleichbar groß.

Komposit C zeigt dagegen eine geringe Aufweitung des Bindungsabstandes Se-Ge.

4.1.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie an Verbindungen synthetisiert mit neutralen Tensiden

Abb. 4.1-12 zeigt beispielhaft zwei FT $\chi(k) \cdot k^3$ einer mit neutralem Tensid hergestellten Probe sowohl an der Se-K- als auch an der Ge-K-Kante.

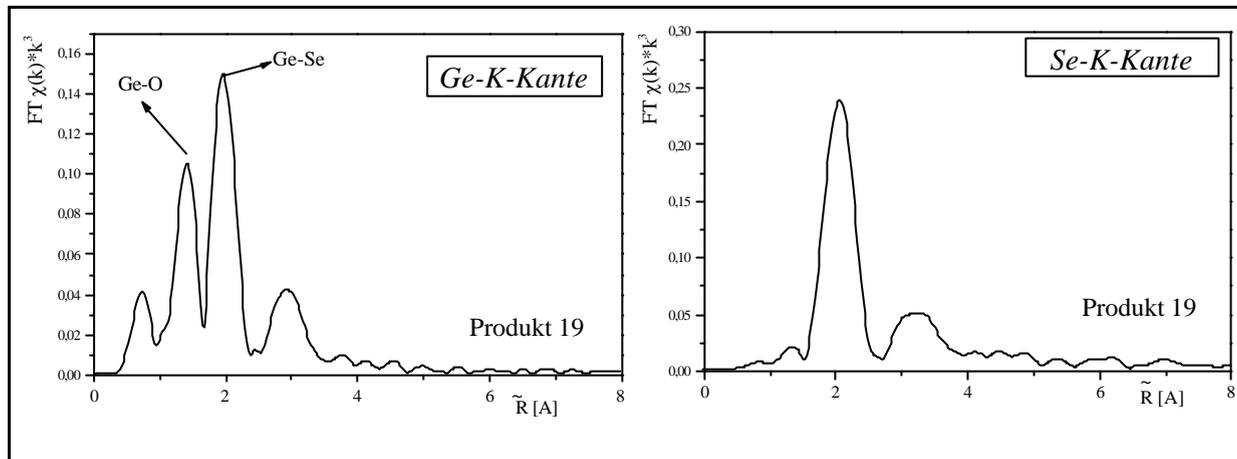


Abbildung 4.1-12: FT $\chi(k) \cdot k^3$ von ausgewählten mesostrukturierten Selenogermanaten des Systems $R-NH_2 / GeSe_2 / H_2O$

a) Ge-K-Kante

b) Se-K-Kante

Probe	Schale	S_0^2	N	R [Å]	DS^2 [Å]	DE_0
Produkt 19	Se-Ge	0,73	3,24	2,38	0,0025	-0,3

Tabelle 4.1-3: Ergebnisse von Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der ersten Schale der FT $\chi(k) \cdot k^3$ von verschiedenen mesostrukturierten Selenogermanaten und einigen Referenzverbindungen

Wie bereits in einigen Röntgenbeugungsdiagrammen zu sehen, zeigen diese Proben einen deutlichen Anteil an homopolaren Se-Se-Bindungen. Dieses ist deutlich an der zweiten Koordinationssphäre des Selenatoms zu sehen, welche in Gestalt und auftretendem Bindungsabstand der des amorphen Selen ähnelt.

Bei Betrachtung der Radialverteilung an der Ge-K-Kante wird offensichtlich, daß die vorliegende anorganische Spezies keine reine Selenogermanatverbindung ist, sondern auch Anteile von Germanium-Sauerstoff-Bindungen aufweist.

Die Probleme, die sich bei der Synthese von mesostrukturierten Selenogermanaten auf einem durch neutrale Tenside gesteuerten Syntheseweg ergaben und in den vergangenen Kapiteln ausführlich dargestellt wurden, konnten im Verlaufe dieser Arbeit nicht gelöst werden.

Die Variation verschiedenster Syntheseparameter konnte nicht dazu beitragen, phasenreine Produkte verschiedener Symmetrien zu synthetisieren.

Dies hat dazu geführt, einen völlig neuen Syntheseweg zur Herstellung von mesostrukturierten Selenogermanate einzuschlagen.

4.2 Synthesen von mesostrukturierten Selenogermanaten durch Fällungsreaktionen aus einer Formamidlösung

Der Weg zu mesostrukturierten Selenogermanaten muß nicht zwangsläufig über eine Solvothermalsynthese verlaufen. Ausschlaggebend für die Strukturierung im Nanometerbereich ist das Vorhandensein supramolekularer Aggregate, welche über bestimmte Wechselwirkungen in der Lage sind, die vorgegebenen anorganischen Precursoren zu strukturieren. Die Verwendung eines Gases zur Fällung des gewünschten Produktes aus einer flüssigkristallinen Phase eines Tensides heraus wurde bereits erfolgreich von Stupp et al. (s. Einleitung) durchgeführt. Zur Anwendung kamen dort Blockcopolymerer in einem wäßrigen System.

Aufgrund der Empfindlichkeit des Selenwasserstoffs gegenüber Feuchtigkeit und Luft, wurde, in Anlehnung an die Synthesen ternärer Systeme der Zusammensetzung (Ge / Se / Mn) von Ozin et al., zunächst Formamid (Wassergehalt < 0.2 %) als Lösungsmittel für den Syntheseweg gewählt. Als Tenside wurden kationische Tetraalkylammoniumbromide eingesetzt. Von diesen ist bekannt, daß sie, ähnlich wie in dem wäßrigen binären System, in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur supramolekulare Aggregate ausbilden. Abbildung 4.2-1 zeigt das Phasendiagramm des System CTABr / Formamid.

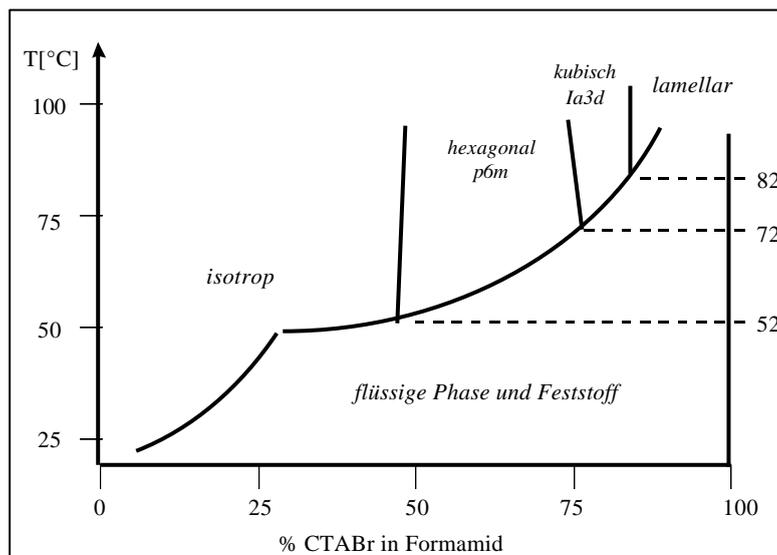


Abbildung 4.2-1: Phasendiagramm von CTABr in Formamid^{10b}

Um ein mesostrukturiertes Selenogermanat durch Fällung mit Selenwasserstoff aus einer, eine Ge(IV)-Quelle enthaltenden Reaktionsmischung, zu synthetisieren, ist es wichtig, sich genauer mit dem System Tensid / Ge(IV) / Formamid auseinanderzusetzen.

Die Änderung des Phasenverhaltens eines binären Tensid-Lösungsmittel-Gemisch bei Zugabe des anorganischen Salzes wird mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelbeugung direkt an den Reaktionsmischungen untersucht. Diese Methode bietet die Möglichkeit, in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration des Tensides, Informationen über die auftretenden Ordnungszustände in einem ternären Gemisch zu erhalten.

Der Ordnungszustand des genannten ternären Gemisches hat einen großen Einfluß auf die Bildung des letztendlich entstehenden Festkörpers. So können u.a. günstige Reaktionsbedingungen für den Erhalt einer mesostrukturierten Verbindung abgeleitet werden.

Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen werden jeweils vor den Kapiteln zu den Ergebnissen der Synthese der Festkörper dargestellt.

4.2.1 Fällungsreaktion mit dem Precursor GeCl_4

Die Herstellung von nanostrukturierten Kompositen durch Ausfällung derselben in Gegenwart supramolekularer Aggregate von Tensiden ist bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt worden.

Um eine Übersicht über die Eignung dieser Synthesemethode und ihre Möglichkeiten zu gewinnen, wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl von Versuchen unter starker Variation der einzelnen Syntheseparameter durchgeführt. Das Hauptaugenmerk wurde bei der Synthese auf den Anteil des Tensides in der vorgelegten Reaktionsmischung und weiterhin auf das Verhältnis des eingesetzten Ge(IV)-Salzes zum vorhandenen Tensid gelegt.

Erstgenanntes bildet die Grundlage für das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase, welche dann im weiteren Verlauf der Synthese zu mesostrukturierten Festkörpern führen soll. Die Variation des Tensidgehaltes erfolgt bei den verschiedenen Synthesen in einem Bereich von 10 - 50 Gew.%, verglichen mit dem Phasendiagramm des binären Gemisches Tensid / Formamid immer im isotropen Bereich, wo noch keine Bildung flüssigkristalliner Phasen erfolgt ist ($c(\text{Tensid}) < \text{CMC-2}$).

Der Anteil des eingesetzten Ge(IV)-Salzes bezogen auf das kationische Tensid gibt eine Vorgabe für die mögliche entstehende Größe der einzelnen Selenogermanatcluster, wenn eine vollständige Umsetzung des Tensides innerhalb der mesostrukturierten Verbindung angenommen wird. So zielt z.B ein vorgegebenes Ge:CTABr-Verhältnis von 1 : 4 auf die Bildung von einkernigen $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ -Clustern ab, während die Erhöhung dieses Verhältnisses auf 1:1 dementsprechend einem adamantanartigen $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Cluster nachempfunden ist. Der Ladungsausgleich aller anorganischen Baueinheiten sollte jeweils durch vier kationische Tensidmoleküle erfolgen.

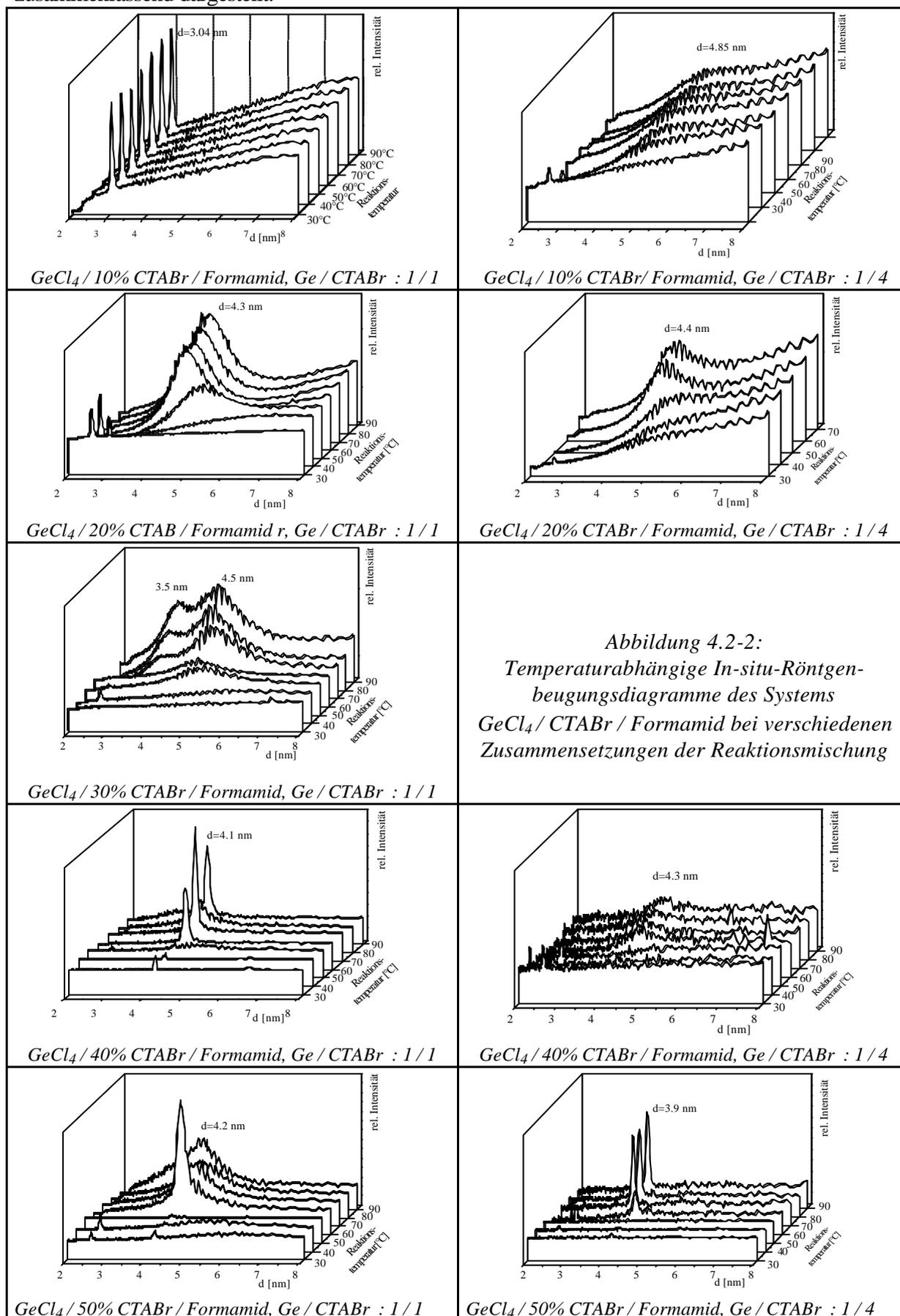
Von den verschiedenen Zusammensetzungen in der vor der Fällung vorliegenden Reaktionsmischung des Systems GeCl_4 / CTABr / Formamid sind vor Beginn der Synthese der Festkörper umfangreiche in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen gemacht worden, um Informationen über den strukturellen Aufbau der Ausgangslösung zu erhalten.

4.2.1.1 SAXS (Small Angle X-ray Scattering) an dem ternären System CTABr / GeCl_4 / Formamid

Die temperaturabhängige Röntgenkleinwinkelbeugung bietet die Möglichkeit, Strukturbildungsprozesse eines Gemisches in-situ zu verfolgen. Mit einer entsprechend starken Röntgenquelle wie der Synchrotronstrahlung und einem ortsempfindlichen Detektor können Reaktionsmischungen in luftdicht abgeschlossenen Probenträgern direkt in Transmission vermessen werden. Die Temperatur der zu vermessenden Probe wird mittels einer geeigneten Heizquelle eingestellt (s. Experimenteller Teil). Bei den Messungen der hier vorliegenden Systeme ist darauf zu achten, die Zeit zwischen der Probenpräparation und der eigentlichen Messung möglichst gering zu halten.

Die Messung der Proben erfolgte stets in einem Temperaturintervall von 30-100 °C.

Das Verhalten der Reaktionsmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 4.2-2 zusammenfassend dargestellt.



Bei Betrachtung des Systems GeCl_4 / CTABr / Formamid, unabhängig von den vorherrschenden Zusammensetzungen der Reaktionsmischung, ist festzustellen, daß in allen Mischungen eine Strukturierung im Nanometerbereich auftritt. Dies ist auch der Fall, wenn die Tensidkonzentration unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration CMC-1 liegt. Im binären Phasengemisch CTABr / Formamid liegen in diesem Bereich noch solvatisierte Moleküle vor und keine supramolekularen Aggregate. Dies unterstützt die Vorstellung, daß der Bildung von supramolekularen Aggregaten ein kooperativer Mechanismus zugrundeliegt.

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der sich bei einer Dissoziation der Germaniumchloridmoleküle bildenden Chloridionen mit den vorhandenen Gegenionen des Tensides kann hier relativ leicht ein Austausch des Chlorides gegen das Bromid erfolgen und somit zu einer Einbindung des anorganischen Precursors in die flüssigkristalline Struktur führen.

Bis auf die Reaktionsmischung mit 30 % CTABr und einem Ge : CTABr-Verhältnis von 1 : 1 ist jeweils nur ein Beugungsreflex in dem vermessenen Winkelbereich zu erkennen. Aufgrund des Fehlens von Reflexen höherer Ordnung läßt sich keine Aussage über die tatsächliche Symmetrie der vorliegenden Mesostruktur machen.

Einzige Ausnahme von dem bisher beschriebenen Verhalten bildet die Mischung mit einem Tensidanteil von 30 % sowie einem Ge:CTABr-Verhältnis von 1:1. Hier treten zwei Beugungsreflexe auf, die mit steigender Temperatur an Intensität zunehmen. Die d-Werte dieser beiden Reflexe liegen bei 4.5 und 3.5 nm. Hier kann ein Grenzbereich vorliegen, in welchem die Umwandlung zweier Phasen ineinander stattfindet. Phasen mit diesen beiden d-Werten treten auch bei der am niedrigsten konzentrierten Reaktionsmischung auf. Dort sind sie jedoch von dem herrschenden molekularen Verhältnis Tensid : Ge(IV) abhängig.

Die Güte der Ordnung der entstandenen Mesophasen ist bei einem äquimolaren Verhältnis von GeCl_4 : CTABr, unabhängig von dem Gewichtsprozentanteil Tensid, am größten. Im Falle eines Überschusses an Tensid bzgl. des anorganischen Precursors liegen nur sehr breite Beugungsreflexe vor, die auf eine relativ schwache Ordnung hindeuten.

Die d-Werte der gebildeten Überstrukturen liegen im Bereich von 3.5 - 4.9 nm und nehmen in einem Gemisch definierter Zusammensetzung mit Zunahme der Tensidkonzentration leicht zu (Abb. 4.2-3). Bei konstantem Tensidgehalt werden bei äquimolaren Verhältnissen des Tensides und der Ge(IV)-Quelle Netzebenenabstände mit kleineren Dimensionen erhalten. Die Differenz im d-Wert variiert zwischen 0.1 nm und 2 nm.

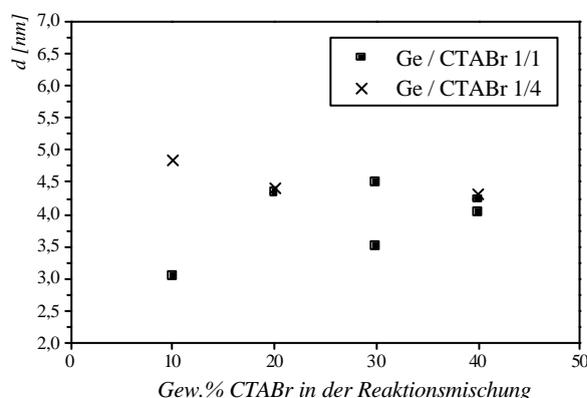


Abbildung 4.2-3: Abhängigkeit der d-Werte von der Tensidkonzentration in der Reaktionsmischung

Der Vergleich der Beugungsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die Struktur sich normalerweise kontinuierlich mit steigender Temperatur immer stärker herausbildet. Eine höhere Temperatur ermöglicht dem organischen Tensid eine bessere Ausbildung einer Überstruktur, und so können auch die anorganischen Moleküle eine bessere Orientierung erlangen.

Die Zunahme der Ordnung, erkennbar z.B. an der verstärkten Intensität des Beugungsreflexes, erfolgt nicht immer kontinuierlich mit der Temperatur

Bei dem System GeCl_4 / CTABr / Formamid mit Ge:CTABr 1:1 liegt die am besten geordnete Struktur bei Temperaturen von 70 °C und 90 °C vor, dazwischen erfährt die Ordnung eine Abschwächung.

Mit Hilfe dieser Beugungsdiagramme läßt sich die Aussage treffen, daß der Einsatz des anorganischen Salzes auf keinen Fall zu einer Zerstörung einer flüssigkristallinen Ordnung führt, sondern, im Gegensatz zu dem Verhalten der binären Mischung, bereits in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen die Ausbildung einer Überstruktur bewirkt.

Es sollte also möglich sein, durch die Ausfällung von GeSe_2 aus diesem ternären Gemisch eine mesostrukturierte Phase zu erhalten. Ob die in der ternären Reaktionsmischung vorliegende Überstruktur zum Erhalt von Festkörpern bestimmter Symmetrien beiträgt, muß anhand der Untersuchungen der resultierenden Festkörper überlegt werden.

4.2.1.2 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems GeCl_4 / CTABr / Formamid

4.2.1.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Synthese der mesostrukturierten Selenogermanate erfolgt aus den, im vergangenen Kapitel mittels der Kleinwinkelröntgenbeugung untersuchten, Reaktionsmischungen durch Einleiten von Selenwasserstoff. Nach der Aufarbeitung wurden zunächst Röntgenbeugungsuntersuchungen an diesen Festkörpern zur genaueren Strukturbestimmung aufgenommen.

Abbildung 4.2-4 zeigt zusammenfassend die Daten der erhaltenen Festkörper.

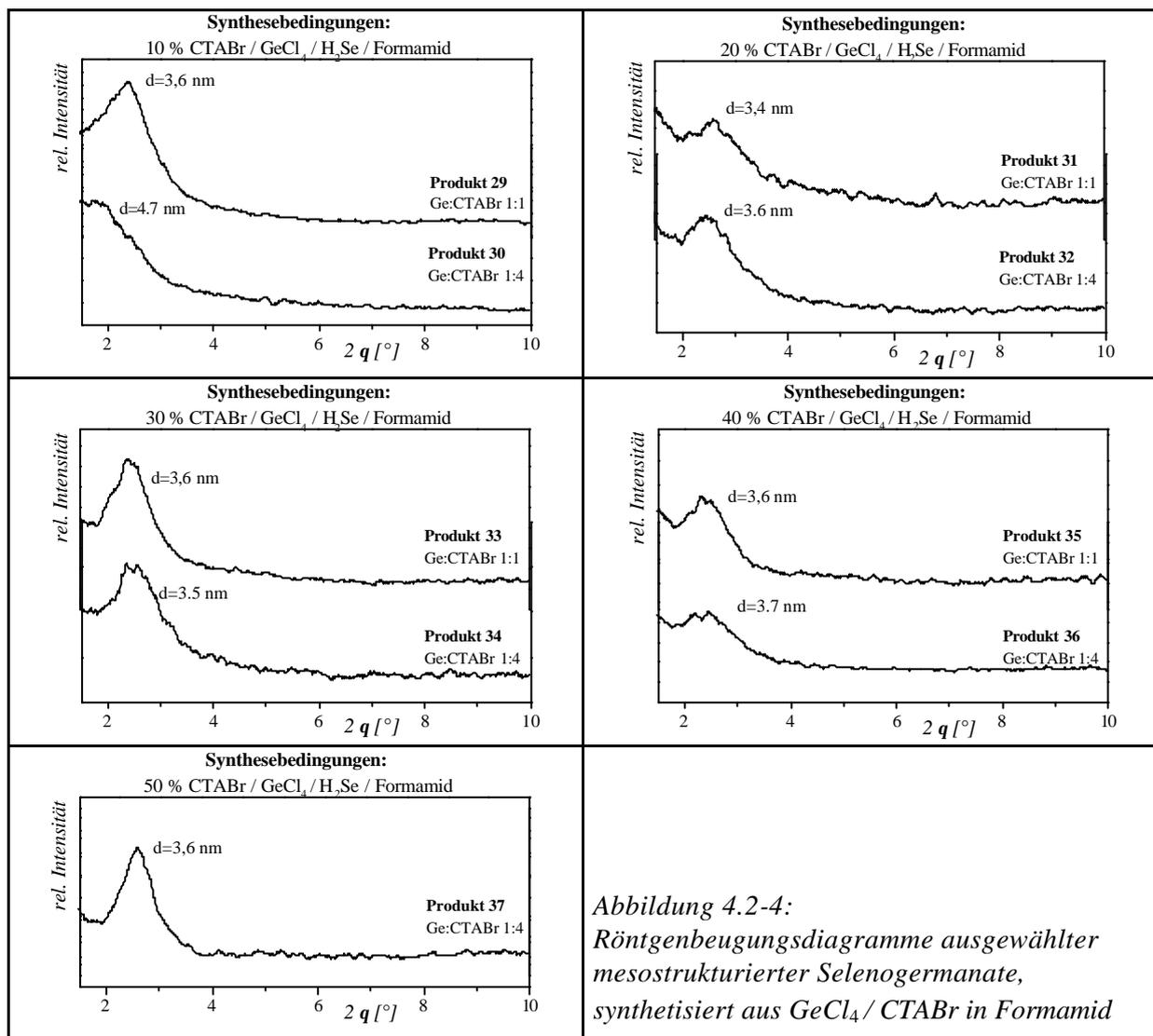


Abbildung 4.2-4:
Röntgenbeugungsdiagramme ausgewählter
mesostrukturierter Selenogermanate,
synthetisiert aus GeCl_4 / CTABr in Formamid

Die Herstellung von mesostrukturierten Selenogermanaten durch eine Fällungsreaktion aus einer flüssigkristallinen Phase heraus ist mit Hilfe des Precursors GeCl_4 über einen weiten Tensidkonzentrationsbereich möglich.

Der Einsatz des Tensides ist für den Erhalt einer Mesostruktur essentiell; führt man die Fällung ohne Tensid bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen durch, erhält man ein röntgenamorphes Produkt, welches keine Beugungsreflexe im kleinen Winkelbereich aufweist.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der erhaltenen Produkte zeigen alle einen, relativ breiten, Beugungsreflex im kleinen 2θ - Bereich. Die Größe des d-Wertes liegt im Bereich von 3.4-3.6 nm. Eine Ausnahme bildet Produkt 30, welches aus einer verdünnten Tensidlösung (10 Gew. %) bei einem vierfachen Überschuß des Tensides bzgl. des eingesetzten Germaniums synthetisiert wurde. Der d-Wert liegt dort mit 4.7 nm im Vergleich zu allen anderen Produkten sehr hoch.

Ein Vergleich mit den Kleinwinkelröntgenbeugungsdaten zeigt, daß die bei einer Konzentration $c(\text{CTABr}) = 10\%$ hergestellten Produkte (29 + 30) am ehesten die in der Ausgangslösung vorhandenen Verhältnisse wiedergeben. Durch den Zusatz von einem äquimolaren Anteil GeCl_4 - bezogen auf das kationische Tensid in der Reaktionsmischung - erfolgt eine deutlichere Verringerung des d-Wertes auch im Festkörper. Dieses deutet, zumindestens in verdünnten Lösungen, auf eine direkte Wechselwirkung der Tensidkopfgruppe mit einem anorganischen Molekül hin. Bei äquimolaren Verhältnissen erfolgt eine definierte Zuordnung der anionischen Moleküle zu den kationischen Tensidkopfgruppen.

Anders ist das Verhalten in dem Gemisch, welches nur noch ein GeCl_4 -Molekül pro vier Tensidmoleküle enthält.

Hier können die anorganischen Moleküle, welche nur mit einem sehr geringen Anteil in der Gesamtreaktionsmischung vorliegen, nicht einem einzelnen Tensidmolekül zugeordnet werden, sondern werden vermutlich von einigen organischen Molekülen „umringt“. Durch Wechselwirkungen mehrerer kationischer Tensidmoleküle mit einem GeCl_4 -Molekül wird die entstehende Phase insgesamt ungeordneter.

Dieser Effekt tritt in den Produkten, synthetisiert bei höheren Gewichtsprozentanteilen Tensid nicht mehr auf. Die Ordnung der ausgebildeten Struktur muß somit stark von der Beweglichkeit der beteiligten Moleküle in der Reaktionsmischung abhängen.

Die in der 30 %igen Ausgangslösung auftretenden zwei Beugungsreflexe, Anhaltspunkt für zwei nebeneinander vorliegende Phasen, finden sich in der Struktur des resultierenden Komposits nicht mehr wieder.

Ein Vergleich der in-situ-SAXS-Messungen mit den Röntgenpulverbeugungsdaten der Komposite zeigt, daß die Struktur des Festkörpers gegenüber der Lösung in seiner zugrundeliegenden strukturellen Einheit immer um 0.6 bis 1 nm kleiner ist. Diese Schrumpfung der Struktur ist auf den bei der Fällungsreaktion entstehenden, in sich nicht mehr so flexiblen, Niederschlag des Selenogermanates zurückzuführen.

Eine genaue Aussage über die in den Kompositen vorliegende Struktur ist anhand der Röntgenbeugungsdaten alleine nicht möglich. Zu einer genaueren Charakterisierung müssen weitere Methoden herangezogen werden.

4.2.1.2.2 Elementaranalyse

Zur genaueren Bestimmung des letztendlich in das mesostrukturierte Produkt eingebauten Tensides wurden umfangreiche Elementaranalysen durchgeführt.

Mit Hilfe der Verbrennungsanalyse können die Einzelbestandteile des Tensides (C, H, N) in den Proben bestimmt werden, welche dann eine Information über den Gesamtgehalt an kationischem Tensid in der Probe liefern. Ausgehend von dem kationischen Cetyltrimethylammoniumion (Summenformel: $C_{19}H_{42}N^+$) sollte das Verhältnis der Atome C : H : N genau 3 : 16 : 1 betragen, wenn in dem Komposit keine weiteren organischen Verbindungen wie z.B. Formamidreste, vorliegen. Diese Werte werden auch in allen Fällen gefunden (vergl. Experimenteller Teil).

Die Bestimmung des Germanium- und Selenanteils erfolgte stichprobenartig mit Hilfe des ICP. Für diese Bestimmung wurden die Selenogermanate im Sauerstoffstrom an einem Platindraht verbrannt und die entstehenden gasförmigen Produkte in einer verdünnten Natronlauge aufgefangen (Schöniger-Aufschluß), welche dann mit der ICP vermessen wurde.

Produkt	[%] CTABr i.d. Reaktionsmischg.	Ge/CTABr i.d. Reaktionsmischg.	gef. Tensidgehalt [%]	gef. Zusammensetzung nach ICP	Produkt	[%] CTABr i.d. Reaktionsmischung	Ge/CTABr i.d. Reaktionsmischung	gef. Tensidgehalt [%]	gef. Zusammensetzung nach ICP	
29	10	1 / 1	17	GeSe _{1,7}	33	30	1 / 1	22		
30	10	1 / 4	20		35	40	1 / 1	28		
31	20	1 / 1	25		36	40	1 / 4	16		GeSe _{2,2}
32	20	1 / 4	20		37	50	1 / 4	33		GeSe _{2,6}

Tabelle 4.2-1: Repräsentative Elementaranalyseergebnisse (C, H; N) verschiedener mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $GeCl_4$ / CTABr / Formamid sowie Ergebnisse aus ICP-Messungen (Ge, Se)

Die Daten für die stöchiometrische Zusammensetzung des anorganischen Anteils beweist, daß unter den hier verwendeten Synthesebedingungen Germaniumdiselenid entsteht (Tab. 4.2-1). Die Variation im Selenanteil, vor allem wenn er für die binäre Verbindung $GeSe_2$ zu hoch ist, deutet auf das Vorliegen geringer Mengen von elementarem Selen hin.

Der jeweils gefundene prozentuale Anteil des Tensides in den verschiedenen Kompositen zeigt eine breite Streuung. Die in der Reaktionsmischung vorgegebene Menge wird zum einen nur sehr unvollständig in das anorganische Netzwerk eingebaut - dies ist der Fall bei den Produkten mit geringerem Gehalt an CTABr im Feststoff im Vergleich zur Reaktionsmischung (Pr. 33, 35, 36, 37), zum anderen ist auch ein erhöhter Tensidanteil in den Produkten zu beobachten. Letzteres tritt auf bei Produkten, welche aus Reaktionslösungen mit geringem Tensidanteil (Pr. 29, 30, 31, 32) synthetisiert wurden.

4.2.1.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Beurteilung der thermochemischen Reaktivität der dargestellten mesostrukturierten Phasen wurden thermoanalytische Untersuchungen mittels einer gekoppelten TG/DTA/MS-Anlage

durchgeführt. Hierbei wird in einer Thermowaage beim Durchlaufen eines Temperaturprogramms neben dem thermogravimetrischen Signal (TG) auch die bei dem Zersetzungsprozeß freiwerdenden Reaktionsgase über ein nachgeschaltetes Kapillarkopplungssystem in einem Quadrupolmassenspektrometer qualitativ aufgezeichnet. Das Massenspektrometer kann Massen bis zu einem Masse-/Ladungsverhältnis (m/z) von 100 gut detektieren.

Weiterhin besteht die Möglichkeit ein differentielles thermoanalytisches Signal (DTA), welches Wärmeeffekte in der Probe im Vergleich zu einer inerten Referenz detektiert, aufzuzeichnen. Von dieser Möglichkeit wurde nur bedingt Gebrauch gemacht, da das bei der Zersetzung der Selenogermanate entstehende elementare Selen eine Legierung mit den Platinhaltigen Teilen der Meßeinrichtung bildet, welches die Funktionsfähigkeit dieser Bauelemente stark beeinträchtigt.

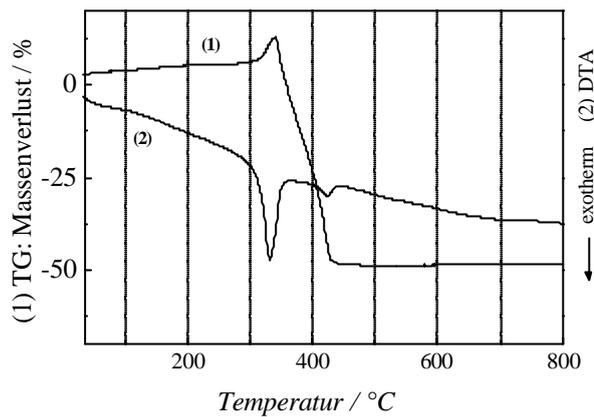
Die mesostrukturierten Selenogermanate wurden in einem kontinuierlichen Sauerstoffstrom mit einer Heizrate von 5 K / min bis zu einer Endtemperatur von 900 °C verbrannt. Aufgrund der herrschenden Bedingungen kann nur eine Zersetzung der Selenogermanate in das Germaniumdioxid erfolgen. Dies wird durch entsprechende Röntgenbeugungsuntersuchungen auch bestätigt¹²⁴. Aufgrund der Zusammensetzung der hier zu untersuchenden Produkte ist es wahrscheinlich, daß sich bei erhöhter Temperatur aus dem Se^{2-} zunächst elementares Selen bildet, welches dann im Sauerstoffstrom weiter zu SeO_2 oxidiert wird. Das Selendioxid sublimiert bereits bei einer Temperatur von 315 °C. Die bei der Zersetzung der mesostrukturierten Verbindungen entstandenen Selenverbindungen konnten, aufgrund apparativer Limitierungen des Massenspektrometers (s.o), nicht detektiert werden. Eine Aussage über ihre genaue Natur ist somit nicht möglich.

Vergleiche der erhaltenen Daten der mesostrukturierten Selenogermanatphasen mit einigen ausgewählten Referenzverbindungen (kationisches Tensid, α - $GeSe_2$) liefern nähere Informationen über den Aufbau der Komposite.

4.2.1.2.3.1 TG/DTA/MS-Untersuchungen an verschiedenen Referenzverbindungen

Untersucht man zunächst das thermogravimetrische Verhalten der Ausgangsverbindung α - $GeSe_2$ (Abb. 4.2-5) so findet man, daß diese Verbindung bis ca. 300 °C temperaturstabil ist. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt zunächst eine Gewichtszunahme um 7.3 %, die bis zu einer Temperatur von 340 °C abgeschlossen ist. Diese Gewichtszunahme ist ein stark exothermer Prozeß und kann durch die einsetzende Oxidation der Selenide zu elementarem Selen gedeutet werden, wobei das gebildete Selen zunächst im Festkörper verbleibt, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Massenabnahme zu verzeichnen ist. Die Aufnahme von Sauerstoff durch den Festkörper beträgt 1 mol O_2 / 2 mol $GeSe_2$. Im nachfolgenden Bereich von 340 - 380 °C erfolgt eine Gewichtsabnahme von 28.5 % bezogen auf die Ausgangsmasse. In der zweiten Stufe in dem Temperaturbereich von 380-430 °C erfolgt noch einmal eine Gewichtsabnahme um 33 %. Jede dieser Stufe beschreibt den Austausch eines Selenatoms aus dem $GeSe_2$ gegen ein Sauerstoffatom.

Signifikant für diese Verbindung ist, daß ihre Zersetzung nach einem Temperaturintervall von $\Delta T = 90$ K vollständig abgeschlossen ist. Oberhalb einer Temperatur von 420 °C erfolgt keine weitere Massenabnahme mehr.

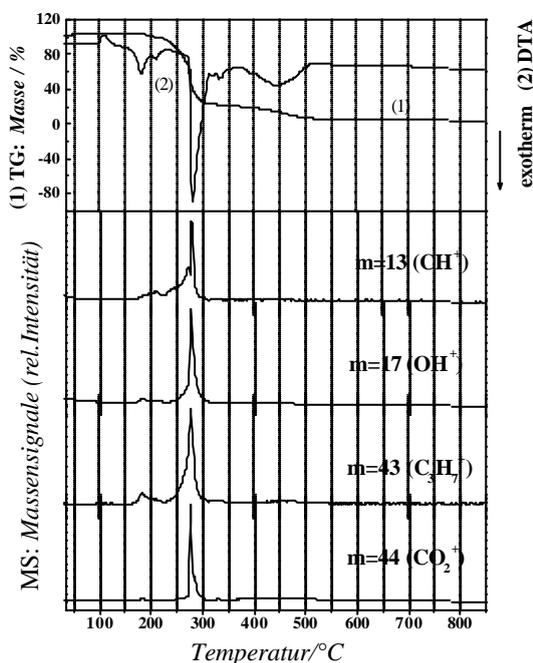


a-GeSe ₂	Stufe	T _{Beginn} [°C]	T _{Ende} [°C]	Dm [%]
	1	300	340	+7.3
	2	340	380	-28.5
	3	380	430	-33

Abbildung 4.2-5:

Thermogravimetrische Kurve und Zersetzungsdaten von a-GeSe₂ aufgenommen mit einer Heizrate von 5 K / min und einem O₂-Fluß von 50 ml / h

Die Zersetzung des reinen Tensides Cetyltrimethylammoniumbromid erfolgt bei entsprechender Temperatur vollständig zu CO₂ und Wasser. Der Verlauf ist in Abb. 4.2-6 dargestellt. Die Zersetzung beginnt bereits 180 °C und verläuft in zwei Stufen, wobei die erste mit einem Massenverlust von ca. 80 % den größten Anteil besitzt. Abgeschlossen ist die Oxidation bei 550 °C. Charakteristisch für die Zersetzung des Tensides ist die sehr einheitliche, über ein kleines Temperaturintervall (250 - 310 °C) erfolgende Freisetzung des Verbrennungsproduktes CO₂.



CTABr	Stufe	T _{Beginn} [°C]	T _{Ende} [°C]	Dm [%]
	1	180	350	-80
	2	350	550	-20

Abbildung 4.2-6: TG-Kurve von Cetyltrimethylammoniumbromid zusammen mit den Zersetzungsdaten, aufgenommen mit einer Heizrate von 5 K / min und einem O₂-Fluß von 50 ml / h

Die Charakterisierung der synthetisierten Selenogermanate mittels der Thermogravimetrie wird immer im Vergleich mit den beiden eben beschriebenen Edukten erfolgen. Besonders wichtig ist hier die sehr gleichmäßige einheitliche Zersetzung des Tensides in einem kleinen Temperaturintervall.

4.2.1.2.3.2 TG/DTA/MS-Untersuchungen an mesostrukturierten Selenogermanaten

Charakteristische TG/DTA/MS-Messungen verschiedener, aus GeCl_4 durch eine Fällungsreaktion erhaltener, mesostrukturierter Selenogermanate sind in Abbildung 4.2-7 dargestellt. In Tab. 4.2-2 findet sich die Auflistung der dazugehörigen charakteristischen Daten der thermochemischen Zersetzung.

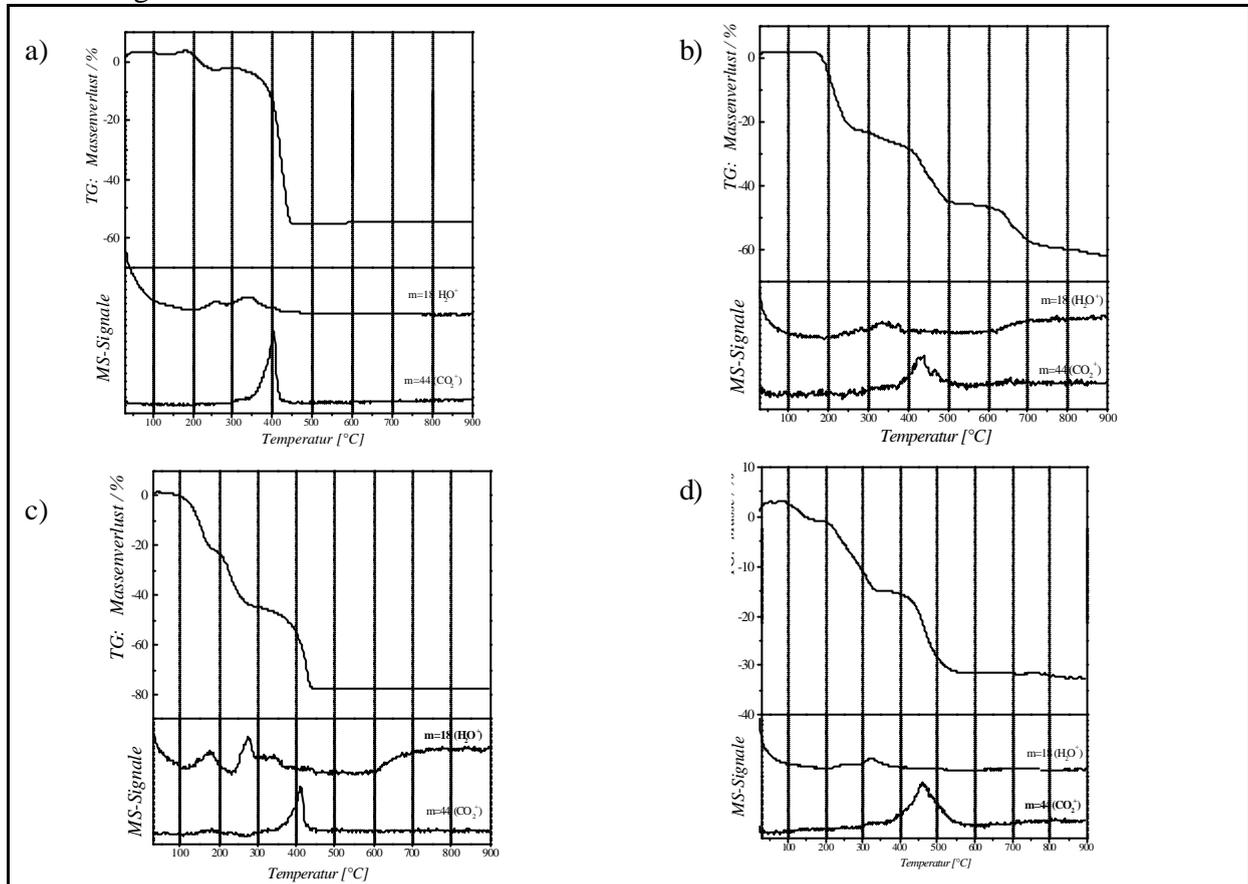


Abbildung 4.2-7: Ausgewählte TG/DTA/MS-Kurven mesostrukturierter Selenogermanate, synthetisiert aus GeCl_4 / CTABr / Formamid

a) Komposite mit einem Tensidgehalt < 20 % b) Komposite mit einem Tensidgehalt > 20 %
c) und d) Komposite angesiedelt zwischen a) und b)

Prd.	Synthesebedingungen	TG-Verlauf nach Typ	Massenverlust [%]	$T_{\text{Zersetzg.beginn}}$ [°C]	$T_{\text{Zersetzg.ende}}$ [°C]	Zersetzung s-stufen
29	10% CTABr, Ge:CTABr 1:1	a)	58	180	500	2
30	10% CTABr, Ge:CTABr 1:4	d)	35	100	600	3
31	20% CTABr, Ge:CTABr 1:1	c)	76	35	500	3
32	20% CTABr, Ge:CTABr 1:4	a)	58	180	550	2
33	30% CTABr, Ge:CTABr 1:1	b)	62	170	750	4
34	30% CTABr, Ge:CTABr 1:4	a)	56	170	500	2
35	40% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	64	170	850	4
36	40% CTABr, Ge:CTABr 1:4	a)	58	180	500	2
37	50% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	64	170	800	4

Tabelle 4.2-2: Charakteristische TG-Daten von mesostrukturierter Selenogermanaten des Systems GeCl_4 / CTABr / Formamid

Die Zersetzungskurven zeigen zwei von einander gänzlich verschiedene Verläufe.

Zum einen erfolgt die Zersetzung in zwei klaren Stufen (Abb.4.2-7 a). Sie beginnt kurz unterhalb 200 °C mit einer Dehydratisierung der Produkte. Der Wassergehalt in den Produkten beträgt hier ca. 10 %. Ab einer Temperatur von 350 °C folgt dann der exotherme Zersetzungsprozeß des Tensides, zu erkennen an der Freisetzung des Oxidationsproduktes CO₂. Das Maximum des Massensignals wird bei 400 °C erreicht. Die Zersetzung des Tensides ist nach einem Temperaturintervall von 100-150 K abgeschlossen. Im letztgenannten Bereich wird zusätzlich die Umwandlung des Germaniumdiselenids in das Oxid stattfinden. Die vollständige Oxidation der Produkte ist bei einer Temperatur von ca. 500 °C erreicht. Der Gesamtmassenverlust der Produkte liegt zwischen 56-58 Gew.%.

Diesen Verlauf zeigen Produkte mit einem Tensidgehalt von bis zu 20 % (s. Elementaranalyse).

Der Zersetzungsbeginn dieser Produkte bei 180 °C sowie das Erreichen der Massenkonstanz bei ca. 550 °C ist identisch mit dem des reinen Tensides. Die Detektion des freiwerdenden CO₂ erfolgt in der reinen Verbindung jedoch bereits im Temperaturintervall von 250-310 °C. Dies kann auf die Zunahme der Wechselwirkungen innerhalb des Komposites gegenüber der reinen Verbindung hindeuten.

Verglichen mit dem a-GeSe₂ zeigen die Komposite durch den frühen Zersetzungsbeginn eine labilere Struktur als die Halbleiterverbindung. Auch das Erreichen der Massenkonstanz erfolgt etwas später. Auch dieses Verhalten spricht für erhöhte Wechselwirkungen im Komposit.

Der zweite zu beobachtende Zersetzungsverlauf verläuft im allgemeinen über vier Stufen (Abb. 4.2-7, b).

Die Zersetzung beginnt auch hier bei einer Temperatur von 180 °C. Die Verbrennung des Tensides erfolgt in dem bereits vorher zu beobachtenden Bereich zwischen 350 - 500 °C. Bis zu Beginn dieser Oxidation findet eine Dehydratisierung der Probe statt, welche aber nicht auf eine einzelne Stufe beschränkt ist. Der Wasseranteil in den Produkten ist deutlich höher und liegt bei ca. 25%. Im Gegensatz zu dem vorherigen beschriebenen Zersetzungsverlauf ist die Zersetzung hier erst bei Temperaturen von über 750 °C abgeschlossen.

Diesen Zersetzungsmechanismus zeigen im allgemeinen tensidreiche Produkte, mit Tensidgehalten von $c(\text{CTABr}) > 20$ Gew.%.

Das Erreichen der Massenkonstanz bei Temperaturen > 750 °C deutet auf eine stark erhöhte Zunahme der Wechselwirkungen hin. Die Zunahme der Wechselwirkungen beruht auf einer höheren Ladungsdichte, der Anteil an ionischen Wechselwirkungen nimmt zu. Es müssen hier also vermehrt kleinere Selenogermanatcluster vorliegen.

Die Einlagerung der Wassermoleküle sollte aufgrund der Polarität des Moleküls im Bereich der anorganischen Cluster und der kationischen Tensidkopfgruppen erfolgen. Dieses führt nicht zu einer Änderung im d-Wert der Produkte, von daher ist anzunehmen, daß die eingelagerten Wassermoleküle eine laterale Verdünnung der Tensidmoleküle bewirken und somit die verringerte Ladungsdichte zu der Ausbildung von größeren Selenogermanatclustern führt (s. Abb. 4.2-8). Da diese aufgrund der zwischengelagerten Wassermoleküle räumlich voneinander getrennt sind, ist der Kondensationsgrad hier geringer.

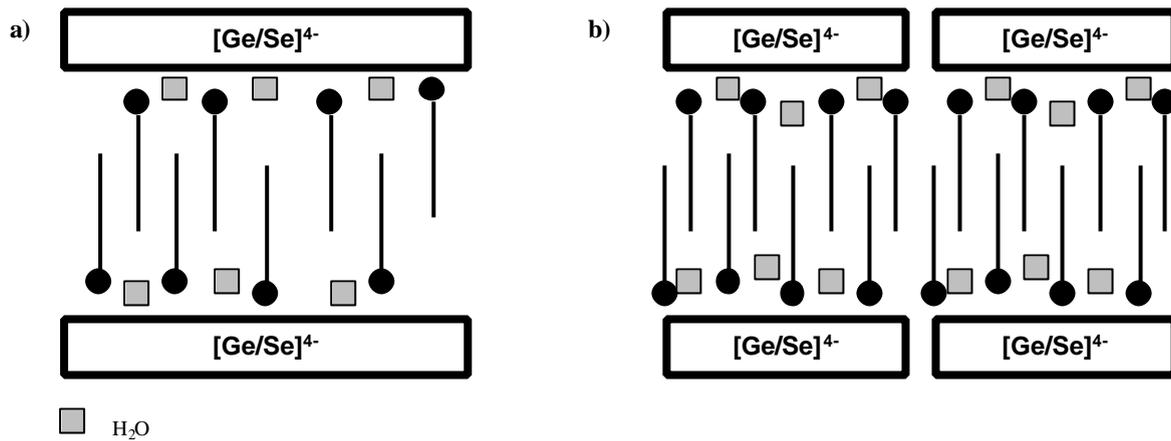


Abbildung 4.2-8: Schematische Darstellung der aus dem System $GeCl_4$ / CTABr / Formamid erhaltenen Produkte

a) tensid- und wasserarm

b) tensid- und wasserreich

Neben diesen beiden hauptsächlich auftretenden Zersetzungsverläufen findet sich bei einigen Proben ein Ablauf im thermochemischen Verhalten, welcher zwischen den bereits besprochenen Zersetzungen anzuordnen ist. Diese sind in Abb. 4.2-7 c) und d) dargestellt.

Der Zersetzungsbeginn erfolgt in Ausnahmefällen bereits bei Temperaturen unter 100°C , während der Gesamtmassenverlust bei diesen Proben über 70 Gew.% liegt (Abb. 4.2-7 c)). Aus der TG-Kurve ist zu entnehmen, daß der Wasseranteil in der Probe $> 40\%$ ist. Dieses erklärt den erhöhten Massenverlust, auch eine verstärkte Labilität der Komposite durch eingelagertes Wasser ist offensichtlich.

Selten tritt bei der Verbrennung der mesostrukturierten Komposite ein Gesamtmassenverlust unter 55% auf (Abb. 4.2-7 d)). Dieses Verhalten zeigt eine unvollständige Umsetzung der eingesetzten Precursoren an, da der Wassergehalt in dem Produkt nicht wesentlich geringer ist.

4.2.1.2.4 Ramanspektroskopie

Mit Hilfe von Ramanuntersuchungen an den aus Germanium(IV)chlorid und Selenwasserstoff erhaltenen mesostrukturierten Selenogermanaten sollen weitere Informationen über die Struktur innerhalb der anorganischen Wand dieser Verbindungen gewonnen werden. Um Aussagen über die vorhandene Struktur machen zu können, wurden die vermessenen Proben zum einen mit amorphem $GeSe_2$ und zum anderen mit kristallinem $GeSe_2$ verglichen (s. Kap. Ramanspektroskopie).

Abbildung 4.2-9 stellt exemplarisch einige Ramanspektren der mesostrukturierten Selenogermanate vor, während in Tab. 4.2-3 noch einmal zusammenfassend die zu beobachtenden Ramanbanden der verschiedenen Verbindungen aufgeführt sind.

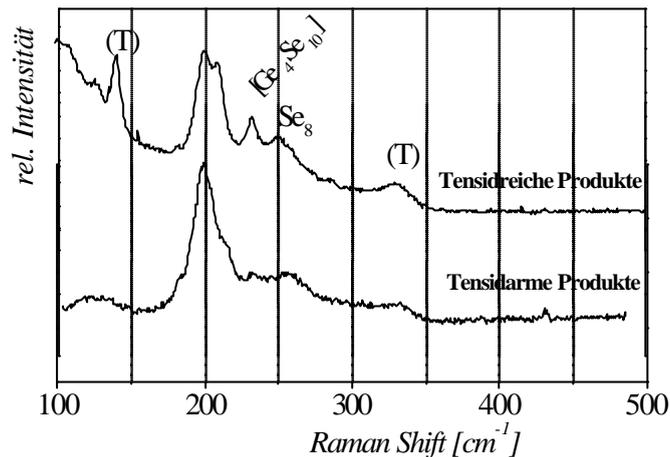


Abbildung 4.2-9:

Ramanspektren ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate aus GeCl_4 / CTABr / Formamid

	Ramanbanden [cm^{-1}]				
	Tensidarme Produkte		197/206		248
Tensidreiche Produkte	141	202/210	232	252	330

Tabelle 4.2-3:

Auflistung der auftretenden Ramanbanden der nebenstehend gezeigten Produkte

Die Spektren aller mesostrukturierten Selenogermanate zeigen immer die Doppelbande bei 200 / 210 cm^{-1} , welchen dem A_1 -Modus zuzuordnen ist und sowohl im amorphen wie auch im kristallinen Germaniumdiselenid auftritt. Dies zeigt noch einmal, ähnlich wie die Elementaranalysen, daß es sich hier eindeutig um Selenogermanatverbindungen handelt.

Die Bande ist bei den verschiedenen Produkten unterschiedlich stark aufgelöst. Produkte mit geringem Tensidgehalt zeigen bei 200 cm^{-1} jeweils nur eine sehr breite Ramanbande, ähnlich der amorphen Verbindung, während Produkte mit höherem Tensidgehalt eine gut aufgelöste Bandenstruktur zeigen. In den tensidreichen Produkten zeigen sich zusätzlich noch dem Tensid zuzuordnende Banden bei 141 und 330 cm^{-1} .

Neu ist die Bande bei 232 cm^{-1} , deren Ursache sich in dem Auftreten einer ganz bestimmten strukturellen Selenogermanateinheit begründet:

Aufgrund der strukturellen und chemischen Ähnlichkeit von Thio- und Selenogermanaten lassen sich Vergleiche der in den mesostrukturierten Verbindungen vorhandenen Mikrostrukturen anstellen.

Da die Synthese von kleinen adamantanartigen $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ -Clustern trotz vorhandener Literaturvorschriften nicht möglich war, wurden unter Verwendung von Spektren des adamantanartigen $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ -Clusters, welcher synthetisch besser zugänglich ist, die Ramandaten des vierkernigen Selenogermanates mit Hilfe einer Neuskalierung ermittelt.

Die Banden der Schwingungsspektren der beiden vierkernigen Chalkogenidogermanate unterscheiden sich nur in der zu ihrer Anregung benötigten Schwingungsfrequenz. In Abhängigkeit von den auftretenden Schwingungsmoden läßt sich eine Neuskalierung durchführen, um so beide Verbindungen vergleichen zu können.

Durch eine Auftragung der Wellenzahlen der Hochtemperatur- und Tieftemperaturmodifikationen der GeX_2 -Verbindungen gegeneinander lassen sich die Skalierungsfaktoren zu einem Vergleich der Seleno- bzw. Thioverbindungen ermitteln (Abb. 4.2-10). Diese betragen 1.45 für den niederfrequenten Bereich sowie 1.68 für den höherfrequenten Bereich.

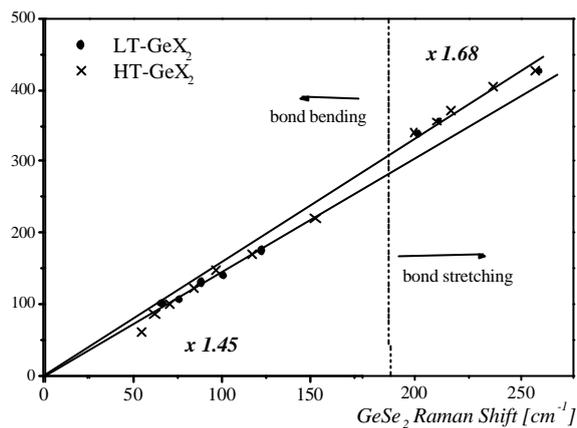


Abbildung 4.2-10:
Ermittlung der Skalierungsfaktoren aus den Ausgangsverbindungen HT- und LT-GeX₂

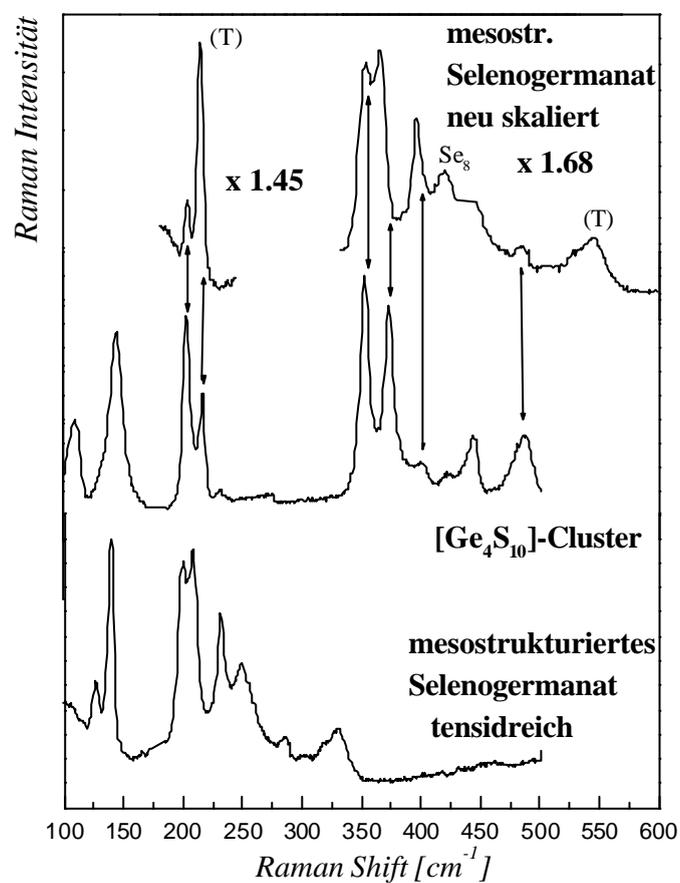


Abbildung 4.2-11:
Vergleich der Ramanspektren der Chalkogenidgermanate des Typs $[\text{Ge}_4\text{X}_{10}]^{4-}$
(X = S, Se) nach der Neuskalierung

Die erhaltenen Daten deuten, wie bereits auch die Untersuchungen der Produkte mit anderen Methoden, daraufhin, daß sich in Abhängigkeit der im Komposit eingebauten Tensidmenge verschiedene Strukturen in dem anorganischen Anteil aufbauen.

Komposite mit geringem Tensidanteil sind gekennzeichnet durch relativ große Selenogermanatcluster mit wenig eingelagertem Wasser, deren Nahordnung stark dem Aufbau des α -GeSe₂ ähnelt.

Dementgegen zeigen Produkte mit einem hohen Tensidgehalt und einem hohen Wasseranteil in der Struktur Eigenschaften von Verbindungen bestehend aus kleineren Ionenpaaren, welche sich durch das Vorliegen vermehrter starker Wechselwirkungen auszeichnen. Dieses führt zu einem uneinheitlicheren Verhalten in den thermochemischen Untersuchungen, sowie gleichzeitig durch die erhöhte Nahordnung zu gut aufgelösten Ramanspektren. Die Ramanspektren zeigen weiterhin, daß es sich hier um vierkernige adamantanartige Cluster als Grundbaueinheit handelt, welche unter Umständen noch zu größeren Blöcken verknüpft sind. Die Schwingung des A₁-Modus ist etwas zu höheren Frequenzen verschoben, ein Zeichen das dieses Atom nicht gänzlich frei schwingen kann, da es noch durch elektrostatische Wechselwirkungen an die kationische Kopfgruppe gebunden ist.

4.2.1.2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Anhand von EXAFS-Untersuchungen an der Ge- und Se-K-Kante soll der Aufbau der anorganischen Wände der Mesostrukturen beurteilt werden. Die Untersuchungen wurden jeweils an charakteristischen Vertretern der verschiedenen synthetisierten Selenogermanatkomposite vorgenommen. Zum Vergleich wurden wiederum die Referenzverbindungen und der aus ihnen extrahierten Strukturparameter herangezogen (s. Kap. 4.1-3).

Die unter diesen Synthesebedingungen hergestellten mesostrukturierten Selenogermanate zeichnen sich durch die Unterschiede in ihrem Tensid- und Wassergehalt aus. Abb. 4.2-12 zeigt die erhaltenen FT $\chi(k) \cdot k^3$ von den tensidreichen und -armen Kompositen an der Ge-K- und Se-K-Kante.

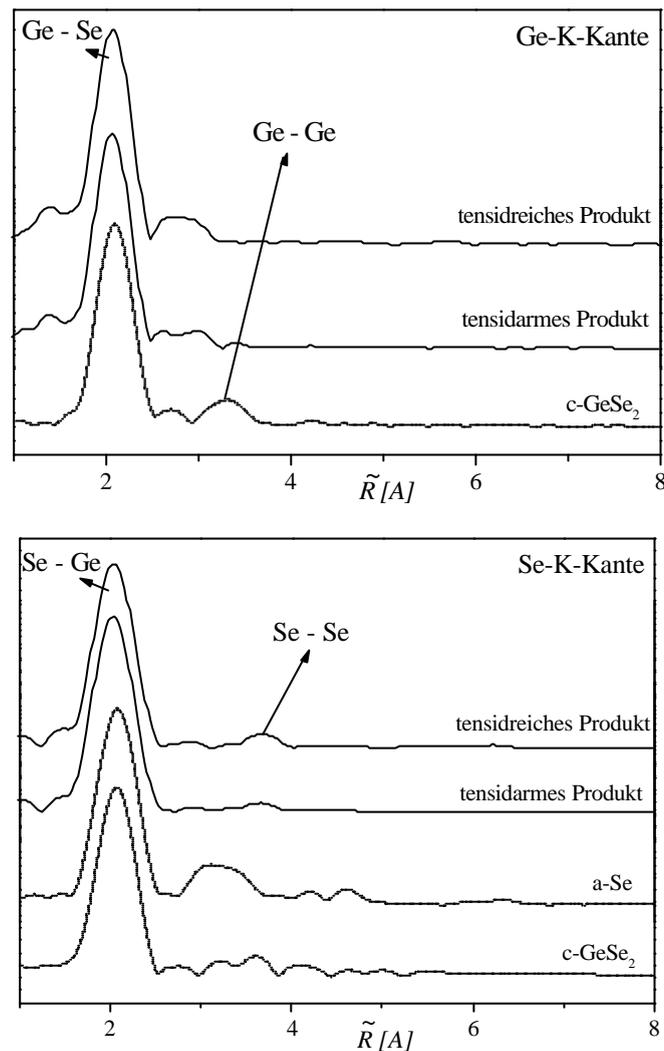


Abbildung 4.2-12: Fouriertransformierte der $c(k) \cdot k^3$ der Ge-K- und Se-K-Kante der mesostrukturierten Produkte des Systems $\text{GeCl}_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$
 oben: Ge-K-Kante
 unten: Se-K-Kante

Bei einem Vergleich der $\text{FT}\chi(k) \cdot k^3$ der tensidarmen und tensidreichen Produkte synthetisiert aus GeCl_4 mit den jeweiligen Referenzverbindungen ist zunächst festzustellen, daß es keine gravierenden Unterschiede in der ersten Schale gibt. Die Grundbaueinheit, der Tetraeder, ist erhalten. Die Abstände Ge-Se sowie die Koordinationszahlen sind vergleichbar der Referenzverbindung (Tab. 4.2.4).

Deutliche Unterschiede zwischen der Referenzverbindung c-GeSe_2 und den mesostrukturierten Produkten zeigen sich erst in der zweiten Schale. Während bei der Referenzverbindung der qualitative Ge-Ge-Abstand bei 3.3 \AA (die Phasenverschiebung ist nicht mitbetrachtet, sie beträgt etwa $0.3 - 0.7 \text{ nm}$ mehr als der qualitative Wert) findet sich diese zweite Schale in den Selenogermanaten bereits bei ca. 3 \AA (ohne Phasenverschiebung). Dieses ist sowohl bei den tensidreichen wie auch den tensidarmen Kompositen der Fall.

Bei der Betrachtung der $\text{FT}\chi(k) \cdot k^3$ an der Se-K-Kante ist zunächst auch wieder festzustellen, daß die erste Schale der mesostrukturierten Produkte der Referenzverbindung GeSe_2 ähnelt. Die Koordinationszahl liegt bei 2. Abweichungen von der Vergleichssubstanz ergeben sich auch hier erst wieder in der zweiten, Se-Se-, Schale. Aufgrund von kristallographischen Daten ist davon

auszugehen, das diese zweite Schale keine Se-Ge-Paare in der Verbindung beschreibt, da der theoretische Bindungsabstand dieser Paare deutlich höher liegt. Während in der Referenzverbindung eine Se-Se-Schale nicht beobachtet werden kann (die Se-Atome liegen im Festkörper sehr weit gestreut vor und bilden somit nicht eine definierte Schale bei einem bestimmten Abstand aus), ist diese sehr wohl in den mesostrukturierten Verbindungen zu erkennen. Der nicht phasenverschobenen Se-Se-Abstand beträgt hier 3.8 Å, liegt damit also deutlich höher als in reinem Selen, so daß eine Verunreinigung des Komposits mit größeren Anteilen von Selen ausgeschlossen werden kann.

Die Intensität der zweiten Schale ist in dem tensidreichen Komposit leicht erhöht gegenüber dem tensidarmen Komposit. Die hier vorliegende Baueinheit zeigt eine etwas gleichmäßigere Anordnung der einzelnen Atome. Es handelt sich um kleine Cluster, welche ein in sich geschlosseneres System bilden.

Produkt	Rückstreuer	S_0^2	N	R [Å]	$DS^2[\text{Å}^2]$	DE [eV]
tensidarmes Produkt	Ge-Se	0.73	4.02	2.366	0.0034	4.02
tensidreiches Produkt	Ge-Se	0.73	3.85	2.369	0.0035	4.79
	Rückstreuer	S_0^2	N	R [Å]	$DS^2[\text{Å}^2]$	DE [eV]
tensidarmes Produkt	Se-Ge	0.73	2.17	2.352	0.0025	1.8
tensidreiches Produkt	Se-Ge	0.73	2.12	2.354	0.0032	3.03

Tabelle 4.2-4: Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der $FTC(k) \cdot k^3$ der verschiedenen mesostrukturierten Produkte des Systems $GeCl_4 / CTABr / \text{Formamid}$

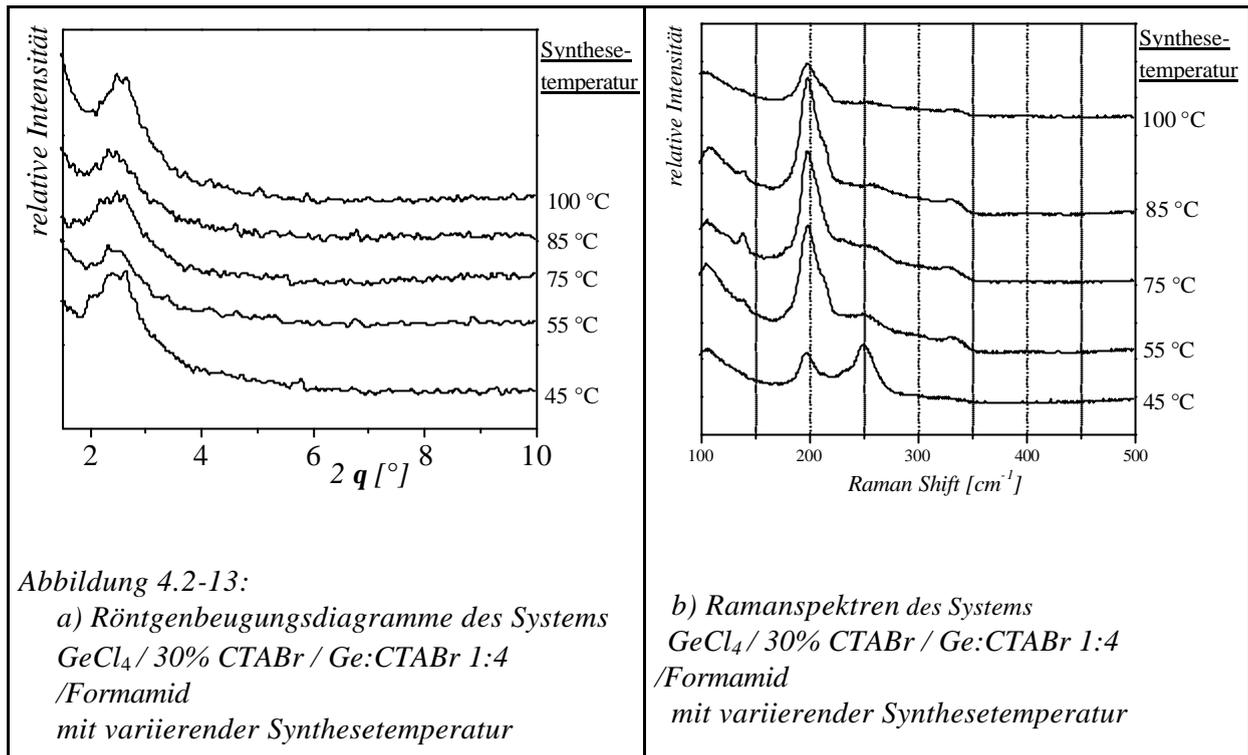
4.2.1.3 Untersuchung der Einflüsse Synthesetemperatur und Tensidkettenlänge auf die gebildeten Selenogermanate

Im folgenden wird durch Veränderung der Synthesetemperatur sowie durch den Einsatz von kationischen n-Alkyltrimethylammoniumbromiden mit variabler Alkylkettenlänge der Einfluß dieser Syntheseparameter auf die sich bildende Mesostruktur untersucht.

4.2.1.3.1 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Bildung der Mesostrukturen

Bei dieser Versuchsreihe wurde jeweils die Temperatur der vorgelegten, den anorganischen Precursor enthaltende, Reaktionsmischung variiert. Die weiteren Syntheseparameter wurden konstant gehalten (30 % CTABr und Ge:CTABr 1:4). Ziel war es, Informationen über den Einfluß der Temperatur sowohl auf die Ausbildung der Kompositstruktur als auch auf die Nahordnung in der anorganischen Wand zu erhalten.

Die Synthesetemperatur wurde in einem Bereich von 45 - 100 °C variiert. Die untere Temperaturgrenze ist gegeben durch die Temperatur, bei welcher das Tensid gerade noch löslich ist.



Eine Strukturierung im Nanometerbereich findet unabhängig von der eingestellten Temperatur statt (Abb. 4.2-13 a)). Die genaue Struktur der Komposite läßt sich auch hier anhand des einen Beugungsreflexes nicht ermitteln.

Die Intensität der Beugungsreflexe der verschiedenen Produkte differiert nicht sehr stark, daher läßt sich schwer auf den Grad der Kondensation schließen. Es scheint, als ob bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C die Struktur am besten ausgeprägt ist.

Die Nahordnung der gebildeten mesostrukturierten Selenogermanate, untersucht mit Hilfe der Ramanspektroskopie, ist bei allen gekennzeichnet durch das Vorliegen der Doppelbande bei 200 cm^{-1} (Abb. 4.2-13 b)). Diese ist in allen Fällen schlecht aufgelöst, analog dem amorphen GeSe_2 . Die Intensität dieser Bande, welche dem A_1 -Schwingungsmodus zugeordnet werden kann, ist bei Reaktionstemperaturen von 55-85 °C am intensivsten.

Zu niedrige Synthesetemperaturen führen somit zu einer verringerten Kondensation der anorganischen Cluster, gleichzeitig entstehen auch homopolare Se-Se-Bindungen, zu erkennen an der Bande bei 250 cm^{-1} (s. auch Kapitel Ramanspektroskopie).

Zu hohe Reaktionstemperaturen dagegen bewirken einen Zerfall bereits vorhandener großer Cluster. Die Synthesen wurden aufgrund dieser Untersuchungen weiterhin bei einer Temperatur von 60 - 70 °C durchgeführt.

4.2.1.3.2 Verwendung von kationischen n-Alkyltrimethylammoniumbromiden mit variabler Kettenlänge

In einem Reaktionsansatz mit 30 % Tensid und einem Ge:Tensid-Verhältnis von 1:4 wurden kationische n-Alkyltrimethylammoniumbromide mit $n = 12, 14, 16$ zur Herstellung von mesostrukturierten Selenogermanaten eingesetzt. Diese Bedingungen wurden aufgrund der bisher so erhaltenen, deutlich strukturierten Produkte verwendet.

Ziel war es, Informationen über die Anordnung der Tensidketten innerhalb der organischen Schicht zu erhalten, sowie mit Hilfe von mathematischen Methoden auf die Wandstärke der anorganischen Schicht zu schließen.

Abbildung 4.2-14 zeigt die Röntgenpulverdiagramme der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen.

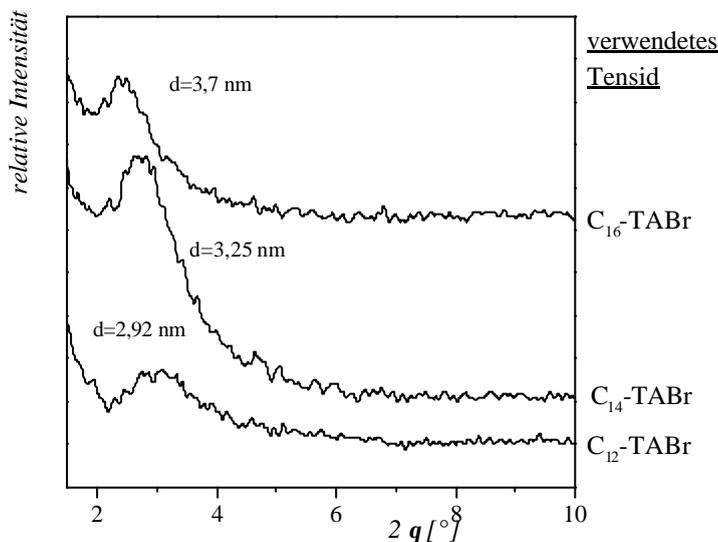


Abbildung 4.2-14:
Röntgenpulverdiagramme des System $\text{GeCl}_4/30\%$
CTABr/Ge:CTABr 1:4 / Formamid
mit variierender Kettenlänge des Tensides

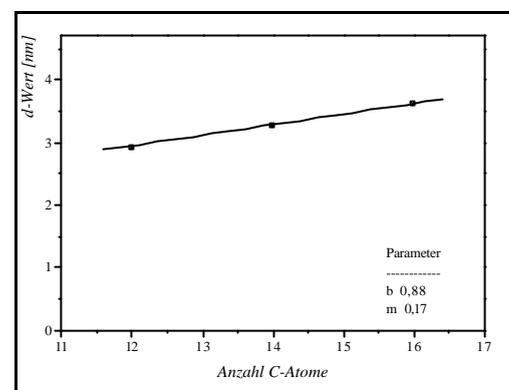


Abbildung 4.2-15: Abhängigkeit des d-Wertes des ersten Beugungsreflexes von der Anzahl der Kohlenstoffatome des eingesetzten Tensides

Bei Verwendung von kationischen n-Alkyltrimethylammoniumbromiden mit variabler Kettenlänge (C₁₂-C₁₆) ist deutlich eine Abhängigkeit des d-Wertes des ersten Beugungsreflexes von der Tensidkettenlänge zu beobachten. Die Erhöhung der Kettenlänge des Tensides um zwei CH₂-Gruppen führt zu einer Erhöhung des d-Wertes um im Mittel 0,35 nm.

Unter den gegebenen Synthesebedingungen bei quartären Ammoniumtensiden der Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ / \text{Br}^-$ bewirkt eine Erhöhung um $n = 1$ (für $n = 12-16$) somit eine Strukturauflösung von $\sim 0,17$ nm.

Unter der Annahme, daß bei einer Steigung von 0,125 nm / Kohlenstoffatom eine ineinander verwobene Tensidschicht vorliegt und bei 0,252 nm / Kohlenstoffatom eine Doppelschicht¹²⁵ kann man aufgrund der hier gemachten Auftragung davon ausgehen, daß in diesem Fall eine nur zum Teil ineinander verwobene Tensidschicht oder aber eine gegen die Normale verkippte Doppelschicht vorliegt.

Unter Verwendung der Geradengleichung $y = mx + b$ ergibt sich bei Extrapolation auf $x = 0$ eine Dicke der anorganischen Schicht (eingeschlossen die Tensidkopfgruppe) von 0,88 nm.

4.2.1.4 Nachbehandlung verschiedener mesostrukturierter Selenogermanate

4.2.1.4.1 Nachtempern unter H_2Se -Atmosphäre

Eine Möglichkeit, den Vernetzungsgrad zu erhöhen, ist das Nachtempern von den erhaltenen Rohprodukten unter einer Selenwasserstoffatmosphäre. Die in der Gasphase befindlichen Selenidanionen sollten eine erneute Kondensation der bereits vorliegenden Cluster unterstützen.

Die Probe wird in einem Schlenkrohr unter Luftaushluß mit H_2Se überschichtet und bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ 20 - 30 Std. in einem herkömmlichen Ofen erwärmt.

Die Auswahl der Proben, welche dieser Behandlung zugeführt wurden, erfolgte nach ihren bereits geschilderten Eigenschaften wie Tensidgehalt und Wasseranteil. Die Nachbehandlung soll Aufschluß darüber geben, ob sich in Abhängigkeit von dem Aufbau des Komposits auch unterschiedliche Produkte durch Nachtempern bilden.

Abb. 4.2-16 zeigt die Röntgenpulverdiagramme einiger ausgewählter Beispiele, welche dieser Behandlung unterzogen wurden.

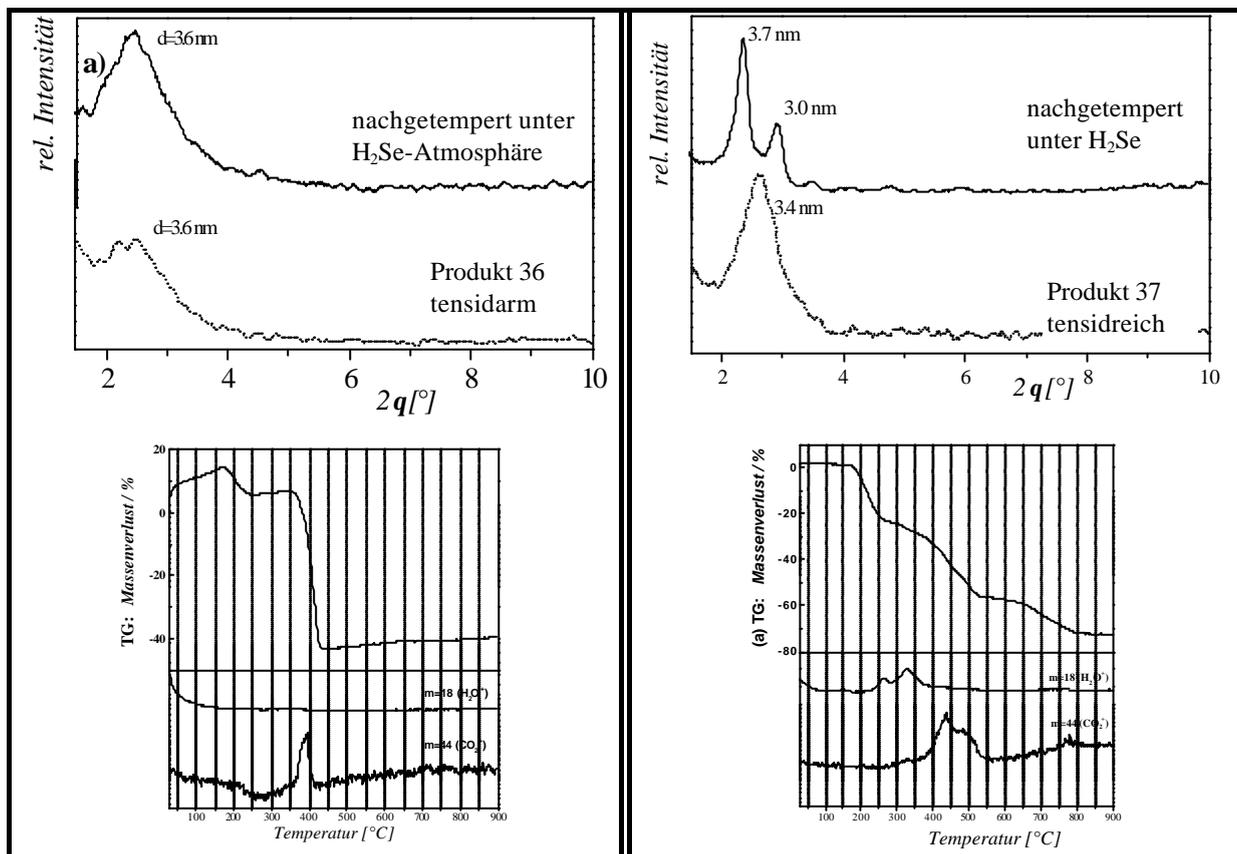


Abbildung 4.2-16: Einfluß der Nachbehandlung von tensidreichen und tensidarmen Rohprodukten in einer H_2Se -Atmosphäre, dargestellt anhand der Röntgenbeugungsdiagramme sowie thermochemischer Untersuchungen

Die Ergebnisse der Nachbehandlungen der Proben in einer H_2Se -Atmosphäre sind stark von ihren Eigenschaften abhängig. Es erfolgen unterschiedliche strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit des vorliegenden Komposits, wie die obige Abbildung zeigt.

Zum einen kommt es zu einer deutlicheren Ausprägung der Struktur (Abb. 4.2-16, links), zu erkennen an dem intensiveren Beugungsreflex im Vergleich zum Ausgangsprodukt. Dieser Fall tritt im allgemeinen bei den Produkten mit geringem Tensidgehalt ein.

Die analytischen Daten wie thermische Zersetzung, Elementaranalyse und Ramanspektren liefern ähnliche Ergebnisse wie die Ausgangsverbindung. Einzig das Maximum im Massensignal des CO_2^+ -Fragmentes ist um ca. 20 °C zu niedrigeren Werten verschoben, ein Anzeichen für etwas verringerte Wechselwirkungen.

Die Erhöhung der Ordnung der Struktur wird hier verursacht durch eine Umstrukturierung des Produktes in Verbindung mit einer verstärkten Kondensation der Baueinheiten.

Etwas anders ist das Verhalten bei der thermischen Nachbehandlung unter H_2Se -Atmosphäre bei Verwendung von tensidreichen Rohprodukten (Abb. 4.2-16 rechts).

Hier bewirkt die Nachbehandlung des Produktes eine Trennung in ein Zwei-Phasen-Gemisch mit d-Werten von 3.7 und 3 nm.

Thermochemische Untersuchungen zeigen, daß die thermische Behandlung nicht zu einem Verlust des eingelagerten Wassers führt. Der Zersetzungsbereich bis zur Massenkonstanz vergrößert sich im Vergleich zu der unbehandelten Probe (s. Kap. 4.2.1.2.3).

In der ersten Stufe sowie zu Beginn der zweiten Stufe wird hauptsächlich Wasser frei, während in der zweiten das Tensid zersetzt wird. Die Zersetzung des Tensides erfolgt jedoch nicht in einem engen Temperaturbereich und in 1 Stufe, sondern ist über einen Temperaturbereich von $\Delta T = 250$ K und zwei Stufen verteilt. Er ist damit deutlich breiter als in dem entsprechenden Rohprodukt.

Verglichen mit dem Rohprodukt erfolgt hier eine deutliche Trennung sowohl während der Dehydratation als auch bei der Verbrennung des Tensides, zu erkennen an mehreren Massenpeaks der betreffenden Reaktionsprodukte während der Zersetzung. Diese Aufspaltung der Zersetzungsprozesse spiegelt das Vorhandensein von zwei Phasen innerhalb des Komposits wieder, die Anordnungen der Tenside innerhalb dieser beiden Phasen unterscheiden sich.

Die Untersuchung der Nahordnung in der anorganischen Schicht mittels der Ramanspektroskopie zeigt dagegen keine Änderungen im Vergleich zum Rohprodukt. Es treten weiterhin die dem Tensid zuzuordnenden Banden sowie die einem vierkernigen Selenogermanatcluster zugehörigen Ramanbanden auf.

Tensidreiche Produkte können somit bei thermischer Nachbehandlung unter H_2Se -Atmosphäre eine Umlagerung des organischen Bestandteiles des Komposits unter Bildung von einem Mehrphasengemisch erfahren. Die dadurch vermehrt auftretenden Wechselwirkungen an den Phasengrenzflächen führen zu einem leicht veränderten thermochemischen Verhalten, welches sich vor allem in einer erhöhten Zersetzungsendtemperatur bemerkbar macht.

4.2.1.4.2 Behandlung im Wasserstoffplasma

Neben dem Erreichen einer verstärkten Ordnung in den Kompositen ist auch, zum Erhalt von porösen Festkörpern, die Entfernung des Tensides von Interesse. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte Produkte über eine kurze Zeitspanne einem Wasserstoffplasma ausgesetzt. Mit Hilfe der im Plasma vorliegenden Ionen sollte das Tensid aus der Struktur entfernt werden.

Dieser Behandlung wurden ausschließlich tensidarme Produkte unterzogen, da sie, im Vergleich zu den tensidreichen Produkten einen relativ einheitlichen Aufbau mit einem höheren Vernetzungsgrad zeigen. Eine Entfernung des Tensides sollte unter diesen Voraussetzungen erfolgreicher sein. Abbildung 4.2-17 zeigt das Resultat aus der Plasmabehandlung anhand des Röntgenbeugungsdiagramms der nachbehandelten Probe.

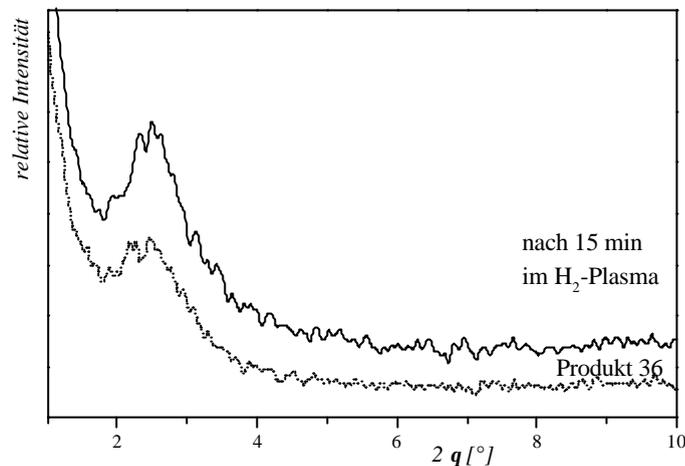


Abbildung 4.2-17: Röntgenbeugungsdiagramm des Systems $\text{GeCl}_4 / 40\% \text{CTABr} / \text{Ge} : \text{CTABr} 1 : 4 / \text{Formamid}$

In der Röntgenbeugung läßt sich zunächst erkennen, daß mit Hilfe des Plasmas eine Verbesserung der Ordnung des verwendeten tensidarmen Produktes auftritt. Diese ist jedoch nicht ganz so stark wie bei einer thermischen Behandlung in einer Selenwasserstoffatmosphäre.

Thermogravimetrische Untersuchungen und CHN-Analysen zeigen der Ausgangsverbindung vergleichbare Ergebnisse. Tensid konnte aus der Struktur somit nicht entfernt werden.

Die prozentualen Gewichtsanteile Selenogermanat zu Tensid zu Wasser sind somit gleich geblieben. Der durch das Wasserstoffplasma bewirkte Effekt läßt sich nur im Ramanspektrum erkennen (Abb. 4.2-18):

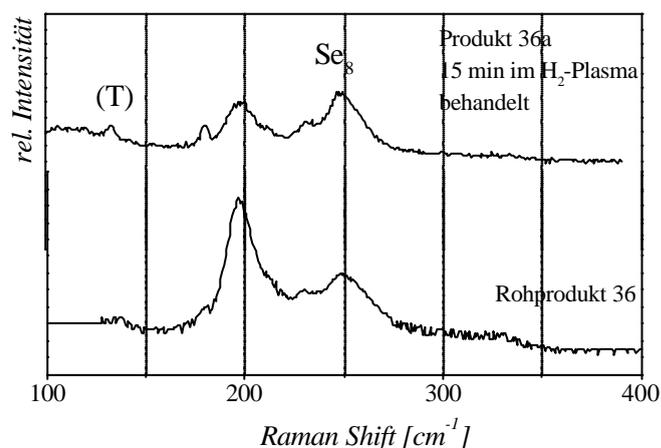


Abbildung 4.2-18:
Ramanspektrum einer im Wasserstoffplasma 15 Min. nachbehandelten Probe

Zum einen hat sich die Probe durch die Behandlung im Plasma leicht zersetzt, zu erkennen an der Bande bei 250 cm^{-1} .

Desweiteren tauchen hier zusätzliche Ramanbanden auf, welche dem Tensid zugeordnet werden können.

Die erhöhte Ordnung des Produktes läßt auf eine bessere Orientierung der anorganischen und organischen Spezies zueinander schließen, jedoch auf Kosten eines erhöhten Anteils an elementarem Selen. Die größere Einheitlichkeit des Produktes führt zu dem Auftreten zusätzlicher Ramanbanden. Die Entfernung des Tensides bei den besprochenen Selenogermanaten mit Hilfe eines Plasmas ist also nicht möglich.

4.2.2 Fällungsreaktion mit verschiedenen Tetraalkylorthogermanaten als Precursoren

Der Einsatz unterschiedlicher Tetraalkylorthogermanate des Typs $\text{Ge}(\text{OR})_4$ als Precursoren für eine Fällung von Germaniumdiselenid mit H_2Se soll zeigen, ob durch eine Variation der Liganden (Chloro <-> O-Alkyl) verschiedene Produkte synthetisierbar sind. Denkbar ist, daß die Reaktivität der Germanium(IV)-Salze durch das Vorhandensein von größeren organischen Liganden beeinträchtigt ist, da die organischen Liganden eine erhöhte sterische Abschirmung des Germaniumatoms bewirken.

Der Vergleich verschiedener Tetraalkylorthogermanate untereinander ermöglicht einen direkten Vergleich verschiedener Liganden in Hinblick auf die aus ihnen hergestellten Produkte.

Weiterhin sollte mit diesen Precursoren eine erhöhte Kondensation ermöglicht werden, wenn man das gebildete Kondensationsprodukt Alkohol kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt und somit die Gleichgewichtslage der Reaktion zugunsten der Produkte verändert. Die Entfernung des Alkohols sollte weiterhin eine gravierende Störung des vorliegenden Flüssigkristalls einschränken.

Als Standardverbindung zur Synthese der mesostrukturierten Selenogermanate wurde Tetraethylorthogermanat verwendet.

4.2.2.1 Synthesen mit dem Precursor Tetraethylorthogermanat, $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

4.2.2.1.1 SAXS (Small Angle X-ray Scattering) an dem ternären System $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / CTABr / Formamid

In Analogie zu der Verwendung von Germaniumtetrachlorid als Precursor sind auch hier zunächst umfangreiche Untersuchungen zur Klärung der strukturellen Ordnung in dem vor der Fällung vorliegenden Reaktionsgemisch mittels der Röntgenkleinwinkelbeugung (SAXS) vorgenommen worden.

Die erhaltenen Beugungsdiagramme von Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung bzgl. des Tensidgehaltes sowie des Ge:Tensid-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur stellt Abbildung 4.2-19 zusammenfassend dar.

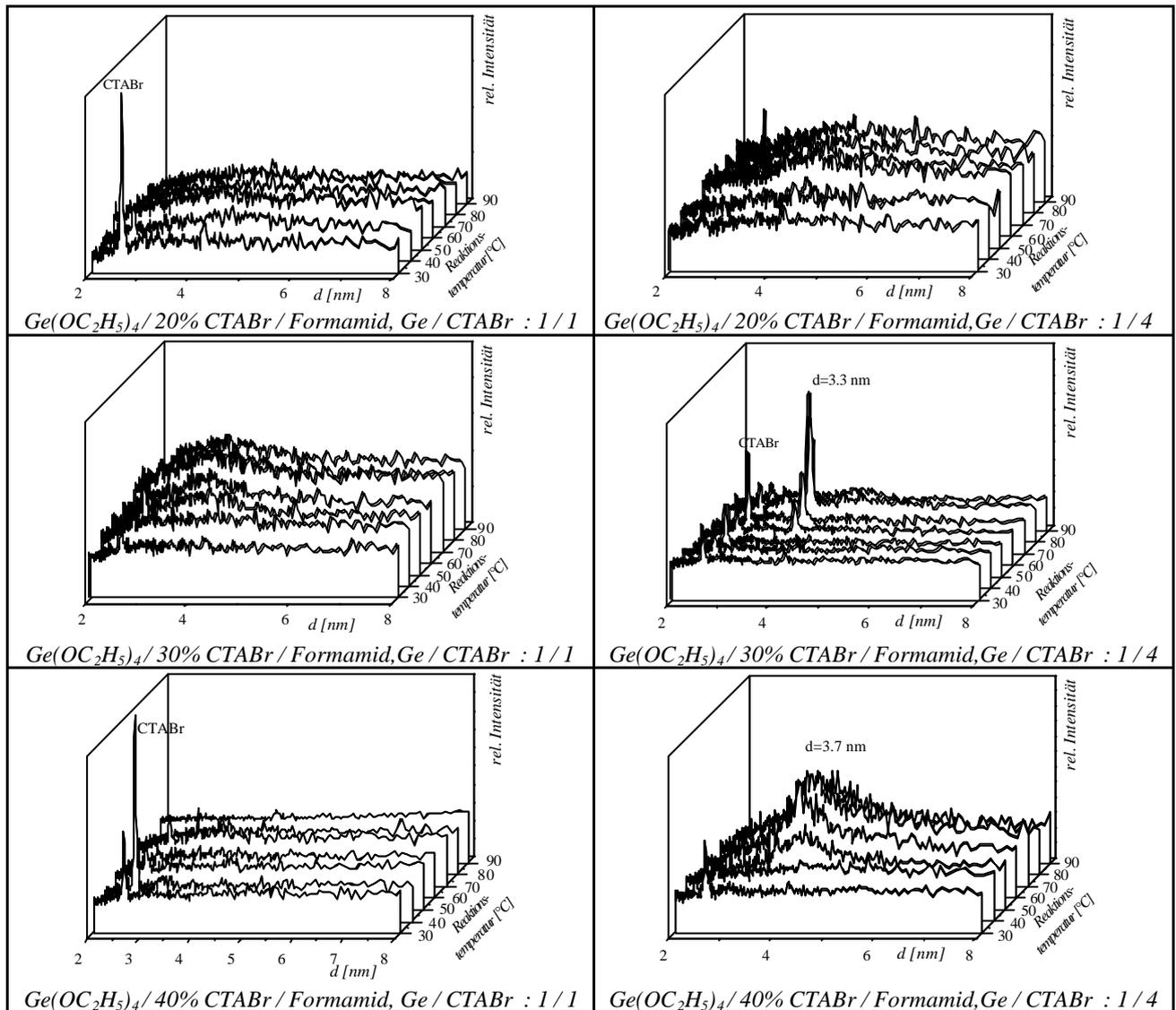


Abbildung 4.2-19: Temperaturabhängige In-situ Röntgenbeugungsdiagramme des Systems $Ge(OC_2H_5)_4 / CTABr / Formamid$ bei verschiedenen Zusammensetzungen der Reaktionsmischung

Die aufgenommenen Kleinwinkelbeugungsdiagramme des Systems $Ge(OC_2H_5)_4 / CTABr / Formamid$ zeigen bei Vorgabe verschiedener Konzentrationen entgegen dem Verhalten der ternären Gemische mit $GeCl_4$ als anorganischem Salz nur eine schwache Ausbildung von Mesostrukturen, welche auf einige wenige Zusammensetzungen beschränkt ist.

In dem verwendeten Temperaturbereich von 30 bis 90 °C bilden sich nur in den Reaktionsgemischen mit hohem Tensidanteil (30 und 40 Gew.%), welche einen Überschuss an Tensid bzgl. der eingesetzten Germaniumquelle zeigen, Überstrukturen im Nanometerbereich aus. Der d-Wert des ersten Beugungsreflexes der flüssigkristallinen Phasen liegt bei 3.3 bzw. 3.7 nm. Ausgehend von dem reinen Tensid mit $d_{001} = 2.6$ nm kann diese Erhöhung des d-Wertes um ca. 1.3 nm unter den verwendeten Bedingungen den Austausch des Bromidanions gegen die Precursormoleküle oder aber eine Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen in die Tensidstruktur bedeuten.

Der Einsatz des Precursors $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ scheint die Ausbildung von supramolekularen Aggregaten in dem betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich zunächst zu unterdrücken, während das Germaniumtetrachlorid die Ausbildung einer Mesostruktur unterstützt. Ein Grund für die Unterdrückung der Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase in dem gewählten Temperaturbereich können die am Germanium vorhandenen organischen Liganden sein. Aufgrund ihrer Größe und geringen Ladungsdichte im Vergleich zu den Halogenidionen des GeCl_4 wird ein Austausch derselben gegen das Bromidion des Tensides nicht mehr möglich. Der Precursor trägt nicht dazu bei, wenn er in äquimolarem Verhältnis zum Tensid vorliegt, das Phasenverhalten des Tensides in Formamid so zu verändern, daß die kritische Mizellenkonzentration CMC-2 überschritten wird und es zu einer Aggregation der organischen Moleküle kommt. Eine ausreichende Tensidmenge in der Reaktionsmischung führt jedoch dazu, daß sich flüssigkristalline Phasen ausbilden. Bei dieser Aggregation der Tensidmoleküle spielt der Precursor, welcher nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden ist, eine untergeordnete Rolle bei der Ausbildung des Flüssigkristalls. Ausschlaggebend ist hier die vorgelegte Menge an Tensid in der Reaktionsmischung.

4.2.2.1.2 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / Formamid / CTABr

4.2.2.1.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Der Einsatz der zum größten Teil isotropen Reaktionslösungen (s. Röntgen-kleinwinkelbeugung) liefert dennoch in allen untersuchten Konzentrationsbereichen nach der Fällung mit Selenwasserstoff mesostrukturierte Produkte (Abb. 4.2-20).

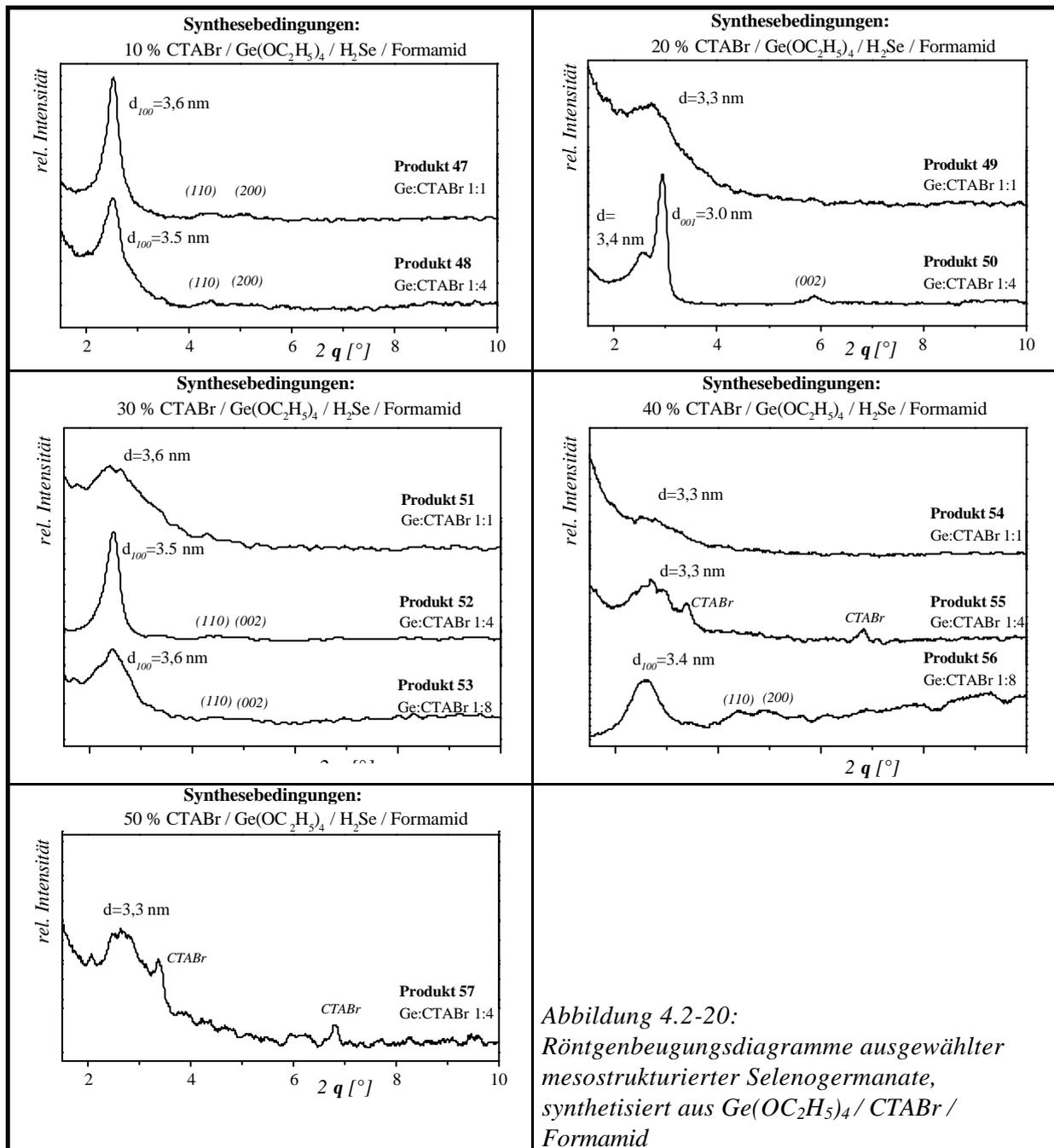


Abbildung 4.2-20:
Röntgenbeugungsdiagramme ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate, synthetisiert aus $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / CTABr / Formamid

Trotz des Mangels an einer flüssigkristallinen Überstruktur in den meisten der vorgelegten Reaktionsmischungen läßt sich aus allen Gemischen nach der Fällung mit Selenwasserstoff ein mesostrukturierter Festkörper isolieren. Auch hier ist der Einsatz eines Tensides zum Erhalt eines

mesostrukturierten Festkörpers essentiell. Bei einer Fällungsreaktion unter vergleichbaren Bedingungen ohne Tensid bildet sich ausschließlich amorphes Germaniumdiselenid.

Die Selenogermanate zeigen neben ungeordneten Struktureinheiten mit nur einem Beugungsreflex, ähnlich wie die aus Germaniumtetrachlorid hergestellten Composite, auch vermehrt eine hexagonale Symmetrie. Die d-Werte der hergestellten Verbindungen liegen immer in einem Bereich von 3.3-3.5 nm.

Bereits in den stark verdünnten Reaktionsgemischen zeigen die Produkte, wenn auch nur sehr schwach, eine hexagonale Ordnung (Produkt 47).

Eine hexagonale Struktur tritt deutlicher bei den höher konzentrierten Reaktionsmischungen (Produkt 52, 53 und 56), welche mit einem Tensidüberschuß bezgl. des eingesetzten Germaniums hergestellt wurden, zu Tage. Die d_{hko} sind bis zu d_{200} eindeutig indizierbar.

Ein Tensidgehalt in der vorgelegten Reaktionsmischung von 20 % kombiniert mit einem Überschuß an Tensid pro eingesetztem Germanium führt zu der Ausbildung einer lamellaren Struktur. Diese besitzt mit einem d_{001} von 3 nm eine kleinere strukturelle Einheit als alle anderen Proben. Nebenprodukt ist in diesem Komposit eine ungeordnete Phase mit einem d-Wert von 3.4 nm, also den anderen auftretenden Strukturen vergleichbar.

Die Verringerung des d-Wertes einer schichtartigen gegenüber einer hexagonalen Struktur ist erklärbar über die zugrundeliegende Basiseinheit der Struktur.

4.2.2.1.2.2 Elementaranalyse

Die elementaranalytischen Ergebnisse zeigen eine starke Korrelation zwischen dem in der Ausgangsreaktionsmischung vorgegebenen Verhältnis Ge : CTABr und der im resultierenden Festkörper tatsächlich eingebauten Menge an Tensid. Aufgrund der bestimmten Verhältnisse der verschiedenen Atome kann ein Rückstand von Lösungsmittel in dem Komposit oder aber eine unvollständige Umsetzung des Precursors vernachlässigt werden (Auflistung der genauen Werte für C, H und N s. Experimenteller Teil).

Unabhängig von der in der Ausgangsreaktionslösung vorgelegten Tensidmenge weisen alle Proben mit einem Verhältnis von 1:1 einen Gehalt an organischen Bestandteilen von 23-27 Gew.% auf. Alle anderen Proben, denen in der Reaktionsmischung ein Überschuß an Tensid bezüglich des eingesetzten Germaniums vorgelegt wurde, weisen Tensidgehalte über 36 Gew. % auf.

Der erhöhte Tensidanteil wird fast ausschließlich in den Kompositen mit hexagonaler Ordnung gefunden.

Produkt	[%] CTABr in der Reaktionsmischg.	Ge:CTABr in der Reaktionsmischg.	S C, H, N [%]	gef. Zusammensetzung nach ICP	Produkt	[%] CTABr in der Reaktionsmischung	Ge:CTABr in der Reaktionsmischung	S C, H, N [%]
47	10	1 : 1	27	--	52	30	1 : 4	36,7
48	10	1 : 4	39	--	53	30	1 : 8	38,4
49	20	1 : 1	25	GeSe _{2,6}	54	40	1 : 1	23,5
50	20	1 : 4	38,4		56	40	1 : 10	36,7
51	30	1 : 1	25,4	--				

Tabelle 4.2-5: Repräsentative Elementaranalyseergebnisse (C, H, N) sowie Ergebnisse aus ICP-Messungen (Ge, Se)

Da je Selenogermanatcluster, unabhängig von seiner Größe, jeweils vier Kationen für einen Ladungsausgleich benötigt werden, deutet ein erhöhter Tensidanteil in den mesostrukturierten Selenogermanaten auf das Vorliegen von kleineren Clustern hin. Die auftretenden Phasen hexagonaler Symmetrie bestehen demnach nicht aus einer durchgehenden Netzwerkstruktur, sondern eher aus einer hexagonalen Zusammenlagerung von Cluster-Tensid-Paaren, welche an ihren Grenzflächen dann eine erhöhte Ladungsdichte aufweisen.

4.2.2.1.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Mittels dieser Methode werden auch bei diesem System genauere Informationen über die Stärke der herrschenden Wechselwirkungen innerhalb des Komposits und somit über die Stabilität der erzeugten Selenogermanate erhalten.

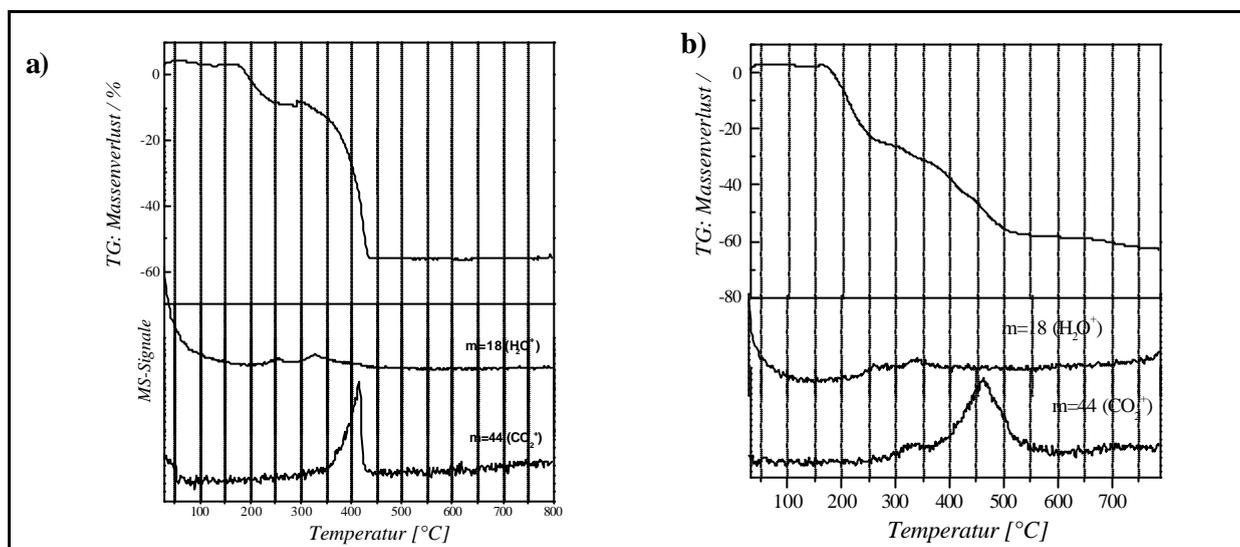


Abbildung 4.2-21: Ausgewählte TG/DTA/MS-Kurven mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

a) Produkt 54, tensidarm

b) Produkt 56, tensidreich

Prd.	Synthesebedingungen	TG-Verlauf nach Typ	Massen - verlust [%]	$T_{\text{Zersetzg. begin n}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Zersetzg. end e}} [^{\circ}\text{C}]$	Zersetzung s-stufen
47	10% CTABr, Ge:CTABr 1:1	b)	72	100	800	5
48	10% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	69	100	550	3
49	20% CTABr, Ge:CTABr 1:1	a)	60,2	100	800	5
50	20% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	63,8	100	550	3
51	30% CTABr, Ge:CTABr 1:1	a)	68	100	500	3
52	30% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	65	100	800	6
53	30% CTABr, Ge:CTABr 1:8	b)	52,2	100	800	4
54	40% CTABr, Ge:CTABr 1:1	a)	60	100	500	3
55	40% CTABr, Ge:CTABr 1:4	a)	82	100	550	3
56	40% CTABr, Ge:CTABr 1/10	b)	68,3	100	800	5

Tabelle 4.2-6: Charakteristische thermoanalytische Daten der Produkte des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

Die thermochemischen Zersetzungen der mit Tetraethylorthogermanat als Precursor hergestellten Selenogermanate zeigen sehr unterschiedliches Verhalten. Entsprechend ihren Synthesebedingungen und den daraus resultierenden Festkörpern bestimmter Symmetrie läßt sich das thermochemische Verhalten der Produkte in zwei Gruppen einteilen.

Bevorzugt Komposite mit einer ungeordneten Struktur und einem geringem Tensidgehalt zeigen eine Zersetzung in einem kleinen Temperaturbereich von ca. 100 °C - 550 °C, die Zersetzung verläuft immer in zwei oder drei Stufen (Abb. 4.2-21 a)). Das Tensid wird in einem kleinen Temperaturbereich von 350-500 °C verbrannt. Das Maximum des Massensignals des CO_2^+ -Fragmentes liegt hier bei 420 °C. Bei Temperaturen bis 400 °C findet zusätzlich noch eine Dehydratisierung statt, der Wassergehalt dieser Proben beträgt bis zu 10 %.

Die zweite Gruppe von Verbindungen (Abb. 4.2-21 b)) benötigt für die komplette Verbrennung höhere Temperaturen. Der Zersetzungsbeginn ist vergleichbar der ersten Gruppe, beendet ist die Oxidation erst bei ca. 750 °C. Das als Reaktionsgas freiwerden CO_2 ist über einen sehr breiten Temperaturbereich im Massenspektrometer nachweisbar, das Maximum liegt bei 460 °C. Die Zersetzung erfolgt immer in mehr als drei Stufen. Der Wassergehalt, entnommen aus der TG-Kurve, liegt immer über 25 %.

Diesen Zersetzungsmechanismus zeigen alle Komposite synthetisiert aus höher konzentrierten Ausgangsmischungen mit einem Ge:CTABr Verhältnis kleiner als eins, welche einen hohen Tensidgehalt in der Festkörperstruktur aufweisen. Dieses schließt die Verbindungen hexagonaler Symmetrie ein.

Die aus der Fällungsreaktion mit Tetraethylorthogermanat erhaltenen Produkte zeigen in ihrem elementaranalytischen und thermochemischen Verhalten eine ähnliche Aufteilung wie die Produkt aus Germanium(IV)chlorid. Die dort auftretenden tensidreichen Produkte besaßen eine ungeordnete Struktur mit einem hohen Wassergehalt, während die Produkte mit vergleichbaren Eigenschaften in dem System $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / CTABr / Formamid Phasen von hexagonaler Symmetrie bilden. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß es sich hier um Ionenpaare Selenogermanat-Tensid handelt, welche sich in dem Festkörper hexagonal anordnen, ohne ein durchgängiges Netzwerk zu bilden.

4.2.2.1.2.4 Ramanspektroskopie

Die Untersuchung der Nahordnung innerhalb der anorganischen Wand der Komposite mittels der Ramanspektroskopie zeigt, daß die Ordnung innerhalb der Komposite in Abhängigkeit von den bisher beschriebenen Strukturmerkmalen der zwei verschiedenen Gruppen von Verbindungen auch deutliche Unterschiede aufweist.

In Abbildung 4.2-22 sind die erhaltenen Ramanspektren ausgewählter mesostrukturierter Produkte zusammenfassend dargestellt.

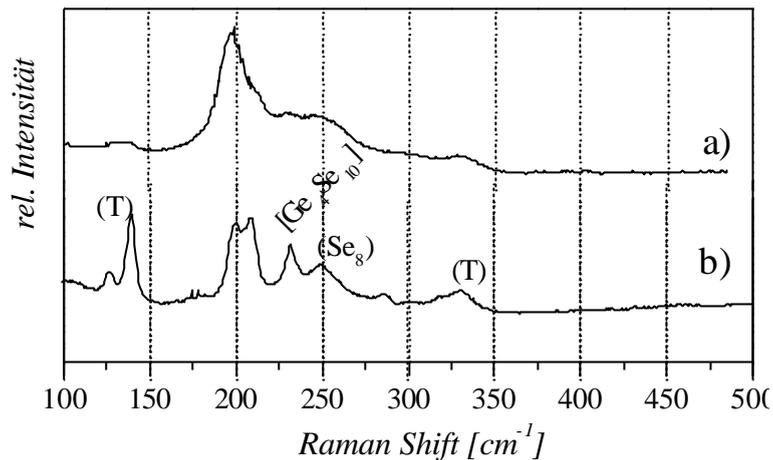


Abbildung 4.2-22: Ramanspektren ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$
 a) ungeordnetes tensid- u. wasserarmes Komposit (stellvertretend dargestellt Produkt 54)
 b) hexagonales tensid- und wasserreiches Komposit (stellvertretend dargestellt Produkt 52)

Verbindungen mit relativ schwacher Ordnung zeigen ein Ramanspektrum vergleichbar dem amorphen GeSe_2 (Abb. 4.2-22 a)) mit der charakteristischen breiten Bande bei 200 cm^{-1} .

Die Ramanspektren der hexagonalen Festkörper zeigen im Vergleich zum a- GeSe_2 eine deutlichere Bandenstruktur (Abb. 4.2-22 b)). Die dem A_1 -Modus zuzuordnende Schwingungsbande ist klar aufgelöst, die einzelnen Ge-Se-Baueinheiten sind in sich sehr viel einheitlicher als in der amorphen Verbindung. Desweiteren tritt bei beiden Verbindungen die Bande bei 142 und 332 cm^{-1} auf, welche dem Tensid zuzuordnen ist. Auch das Tensid befindet sich in einem geordneten Zustand.

Bei der hexagonalen Phase tritt noch eine weitere Bande bei 233 cm^{-1} auf, welche wiederum charakteristisch für das Vorliegen von adamantanähnlichen Baueinheiten ist (s. Kap. 4.2.1.2.4).

In Tab. 4.2-7 werden noch einmal zusammenfassend die zu beobachtenden Ramanbanden der verschiedenen Verbindungen dargestellt.

Produkte	Ramanbanden [cm^{-1}]				
48	141	201/210	234	252	329
49		197			
50	142	201/209	233	252	326
51		200		248	
52	140	200/209	232	249	331
53	138	200/209	232		332
54		199		250	

Tabelle 4.2-7: Auflistung der auftretenden Ramanbanden der oben gezeigten Produkte des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

Die bisher gemachten Untersuchungen an den beiden tensidreichen Komponenten der bisher betrachteten Fällungssysteme können zusammenfassend in einem Modell dargestellt werden (Abb. 4.2-23).

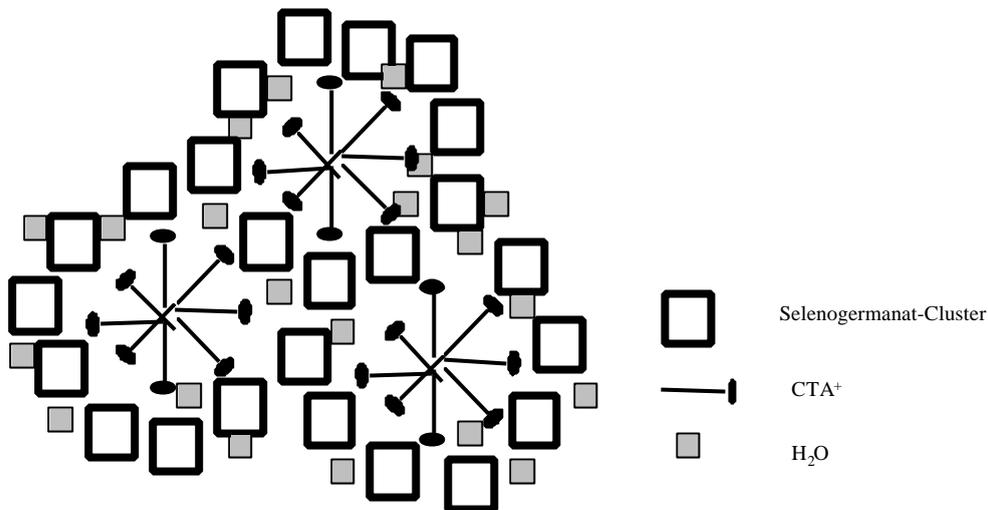


Abbildung 4.2-23: Modell des tensidreichen hexagonalen Komposits des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

4.2.2.1.2.5 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Wie bereits im einleitenden Kapitel erwähnt, können transmissionselektronische Aufnahmen der Produkte zu einer weiteren Aufklärung der Struktur im Nanometerbereich herangezogen werden. Da die mesostrukturierten Selenogermanate jedoch sehr empfindlich auf den hochenergetischen Elektronenstrahl reagieren, ist es nur selten möglich, von diesen Produkten auch ein aussagefähiges Bild zu erhalten.

Abb. 4.2-24 zeigt beispielhaft die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Selenogermanates mit hexagonaler Symmetrie.

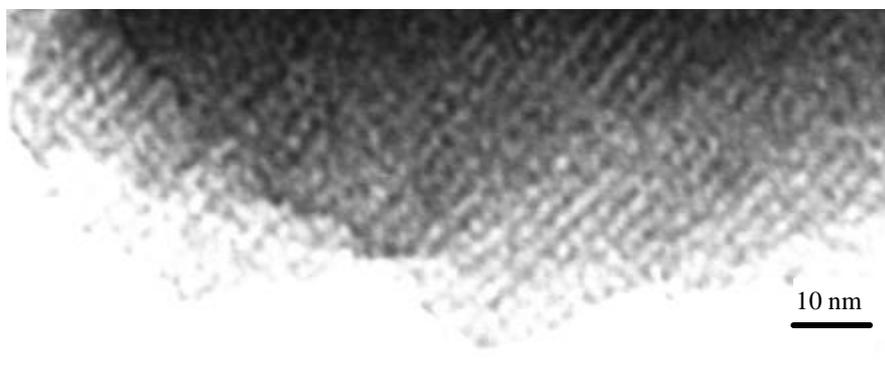


Abbildung 4.2-24: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Produktes mit hexagonaler Symmetrie des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

Neben schichtartig aufgebauten Strukturen sind hier auch Bereiche zu erkennen, die als Grundriß ein Hexagon aufweisen und somit die Aussage unterstützen, daß es sich bei einigen gebildeten Mesostrukturen durchaus um eine wabenförmige Struktur handelt.

4.2.2.1.2.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die hier untersuchten tensidreichen und tensidarmen Produkte zeigen ein etwas abweichendes Verhalten von jenen aus Germaniumtetrachlorid.

Allgemein ist zunächst festzustellen, daß auch diese Produkte keine Unterschiede in der ersten Schale im Vergleich zu den jeweiligen Referenzen aufweisen. Unterschiede finden sich auch hier ausschließlich in der zweiten Koordinationssphäre.

Das tensidarme, ungeordnete Produkt aus $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ weist eine den Produkten aus dem Germaniumtetrachlorid ähnliche Verteilung der zweiten Schale bei vergleichbaren Bindungsabständen an der Ge-K-Kante auf. Diese ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt, ein Zeichen für die erhöhte Unordnung innerhalb der anorganischen Schicht. Eine Schale höherer Ordnung an der Se-K-Kante ist in diesem Produkt überhaupt nicht zu beobachten. Hier liegen Struktureinheiten mit einem erhöhten kantenverknüpften Anteil der Tetraeder vor. Aufgrund der breiten Streuung der Selenatome innerhalb dieser relativ großen Baueinheiten ist eine zweite Schale an der Se-K-Kante nicht zu beobachten.

Ein etwas anderes Verhalten zeigt das tensidreiche, hexagonale Produkt. Die modifizierte radiale Verteilungsfunktion zeigt an beiden untersuchten Kanten eine höhere Schale. Die Abstände liegen für Ge-Ge bei ca. 3.4 \AA und für Se-Se-Paare bei 3.7 \AA (ohne Berücksichtigung der Phasenverschiebung).

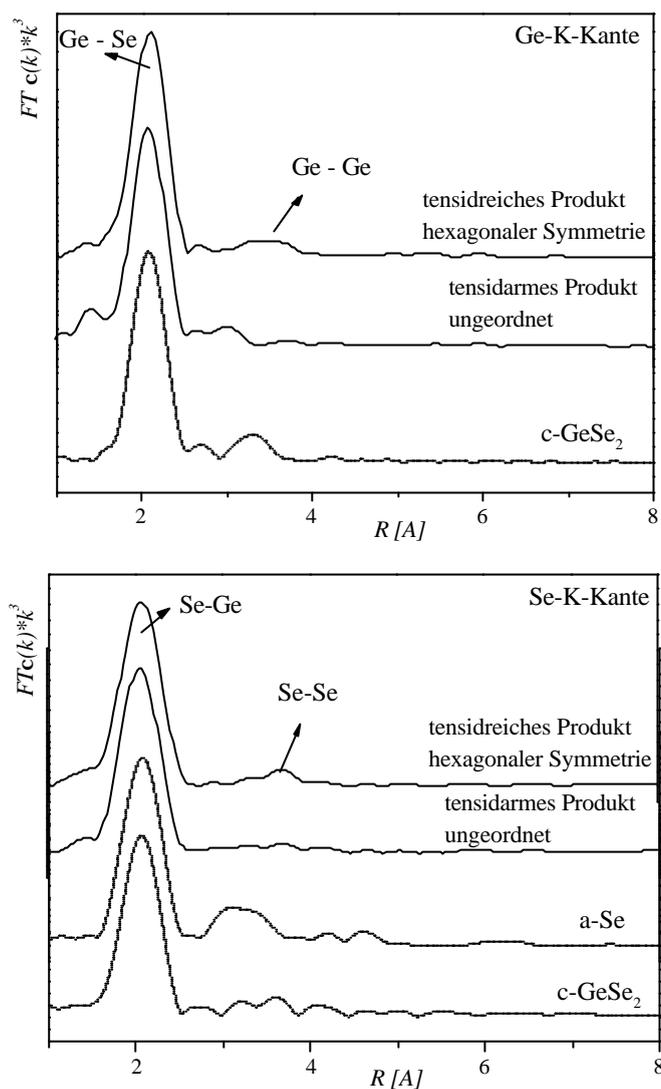


Abbildung 4.2-25: Fouriertransformierte der $c(k) \cdot k^3$ der Ge-K- und Se-K-Kante der mesostrukturierten Produkte des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$
oben: Ge-K-Kante
unten: Se-K-Kante

Produkte	Rückstreue \mathbf{r}	S_0^2	N	R [Å]	$Ds^2[\text{Å}^2]$	DE [eV]
tensidarmes, ungeordnetes Produkt	Ge-Se	0.73	4	2.366	0.0035	4.3
tensidreiches, hexagonales Produkt	Ge-Se	0.73	4.7	2.371	0.0041	6
tensidarmes, ungeordnetes Produkt	Se-Ge	0.73	2.28	2.355	0.003	3.1
tensidreiches, hexagonales Produkt	Se-Ge	0.73	2.22	2.359	0.0041	4.9

Tabelle 4.2-8: Numerische Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der $FTc(k) \cdot k^3$ der verschiedenen mesostrukturierten Produkte des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

4.2.2.1.3 Untersuchung der Einflüsse Synthesetemperatur und Tensidkettenlänge auf die gebildeten Selenogermanate

4.2.2.1.3.1 Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Bildung der Mesostrukturen

Vergleichbar den Untersuchungen der aus GeCl_4 hergestellten Selenogermanate wurden auch hier Versuchsreihen durchgeführt, um den Einfluß der Synthesetemperatur auf die gebildete Phase zu untersuchen.

Zum Einsatz kamen Reaktionsgemische mit $c(\text{CTABr}) = 30\%$ und einem $\text{Ge}:\text{CTABr}$ - Verhältnis von 1:4, da zum einen unter diesen Bedingungen bisher die beste flüssigkristalline Phase besteht und zum anderen unter diesen Bedingungen bereits hexagonale Produkte erhalten wurden. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 50 - 115 °C variiert. Die untere Temperaturgrenze ist wiederum gegeben durch die Temperatur, bei der das Tensid gerade noch löslich ist.

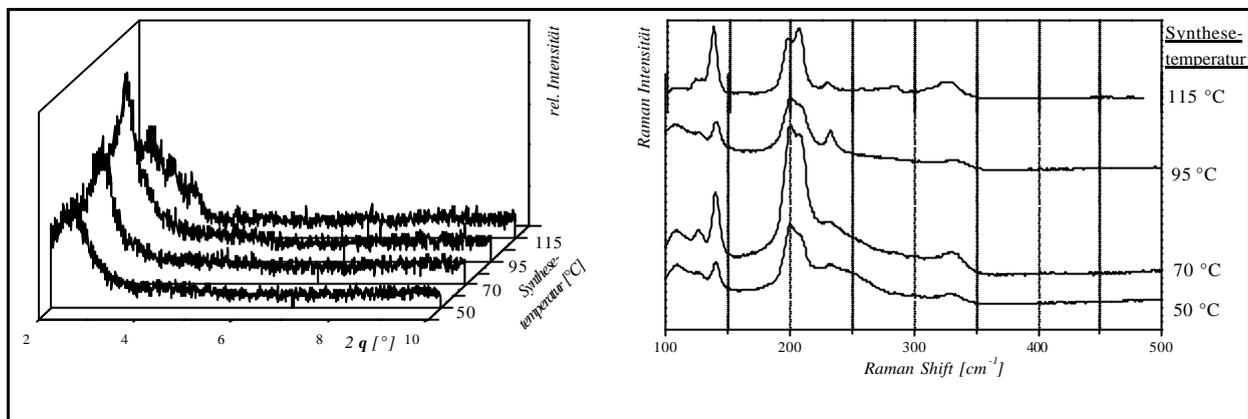


Abbildung 4.2-26:

a) Röntgenbeugungsdiagramme des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/30\% \text{CTABr}/\text{Formamid}$ mit variierender Synthesetemperatur

b) Ramanspektren des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/30\% \text{CTABr}/\text{Formamid}$ mit variierender Synthesetemperatur

Aus den Röntgenpulverdiagrammen ist zu entnehmen, daß zunächst bis zu einer Reaktionstemperatur von 95 °C die Ordnung der resultierenden mesostrukturierten Selenogermanate besser wird. Mit steigender Temperatur erscheint immer deutlicher die Ramanbande bei 232 cm^{-1} , welche darauf hinweist, daß mit der Temperatur sich vermehrt adamantanartige Selenogermanat-Cluster bilden.

Die bei 115 °C synthetisierten Proben zeigen dagegen die am wenigsten geordnete Struktur, die Intensitäten der Ramanbanden sind hier am geringsten.

Die Ordnung innerhalb der anorganischen Schicht ist, nach Betrachtung der Ramanspektren, am besten bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C. Hier treten die intensivsten Banden auf. Unter diesen Synthesebedingungen ist es auch hauptsächlich gelungen, hexagonale Festkörperstrukturen zu erzeugen.

4.2.2.1.3.2 Verwendung von kationischen n-Alkyltrimethylammoniumbromiden mit variabler Kettenlänge

Auch bei Verwendung der Tetraethylorthogermanate ist die Veränderung der erhaltenen Struktur der mesostrukturierten Selenogermanate in Abhängigkeit von verschiedenen n-Alkyltrimethylammoniumbromiden mit n = 12, 14, und 16 untersucht worden. Neben der Variation der Alkylkettenlänge erfolgte zusätzlich eine Variation des Ge:CTABr:-Verhältnisses. Die Abbildung 4.2-27 stellt die Röntgenbeugungsdiagramme der mit unterschiedlichen kationischen Tensiden synthetisierten Selenogermanate dar.

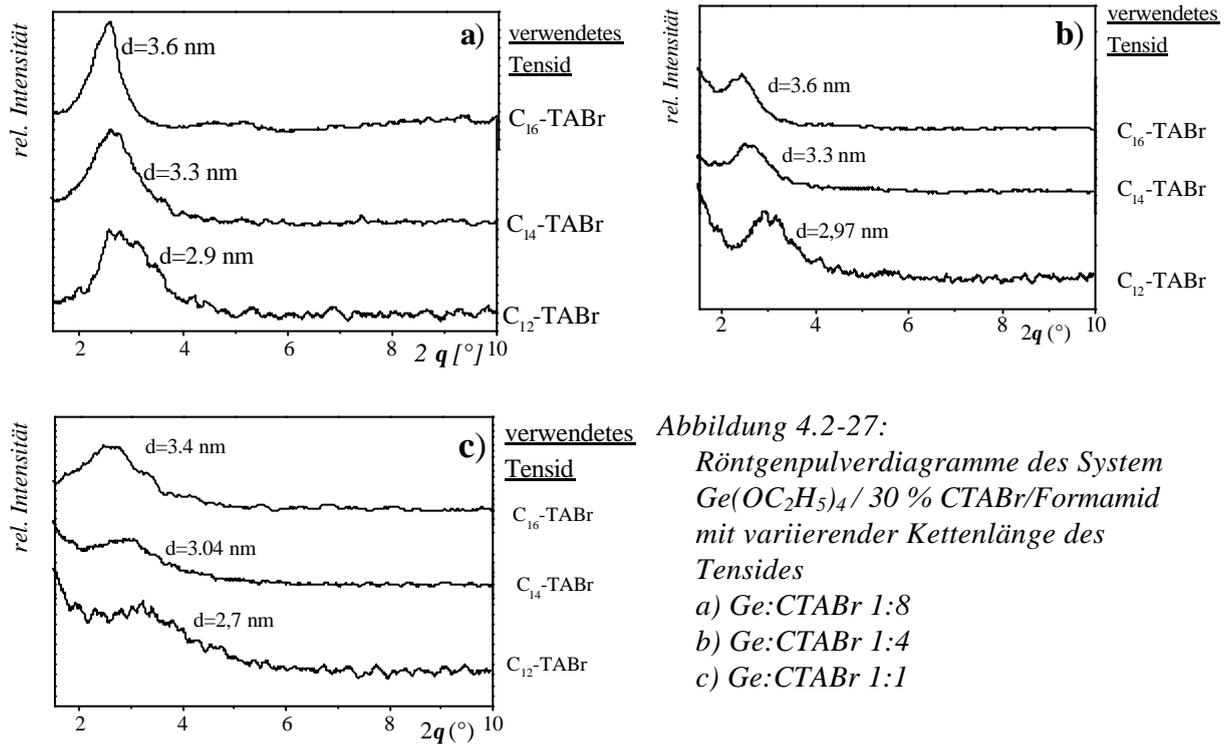


Abbildung 4.2-27:
Röntgenpulverdiagramme des System $Ge(OC_2H_5)_4 / 30\% \text{CTABr} / \text{Formamid}$ mit variierender Kettenlänge des Tensides
a) $Ge:CTABr$ 1:8
b) $Ge:CTABr$ 1:4
c) $Ge:CTABr$ 1:1

Bei allen Versuchsreihen zeigt sich eine gleichmäßige Änderung des d-Wertes des ersten Beugungsreflexes mit der Tensidkettenlänge. Tab. 4.2-9 listet die aus den Diagrammen mit Hilfe der Geradengleichung $y = mx + b$ erhaltenen Werte für die Schichtdicke der anorganischen Schicht (einschließlich der Tensidkopfgruppe) und die Steigung pro CH_2 -Gruppe auf.

	Ge : CTABr 1 : 8	Ge : CTABr 1 : 4	Ge : CTABr 1 : 1
m (Steigung)	0,17 nm	0,15 nm	0,17 nm
b (anorg. Schichtdicke)	0,95 nm	1,2 nm	0,6 nm

Tabelle 4.2-9: Auflistung der aus der Geradengleichung erhaltenen Parameter für die anorganische Schichtdicke (b) und die Steigung pro CH_2 -Gruppe (m)

Die Erhöhung des d-Wertes um 0.17 nm / Kohlenstoffatom deutet, wie bereits bei den aus $GeCl_4$ synthetisierten Selenogermanaten, auf eine unvollständig ineinander verwobene oder aber leicht gegen die Normale verkippte Tensidschicht hin.

Der annähernd gleiche Wert für die Dicke der anorganischen Schicht einschließlich Tensidkopfgruppe bei Produkten aus Lösungen mit einem Überschuß von Tensid deutet auf etwas größere anorganische Selenogermanat-Cluster in der Struktur hin. Dieses ist in Einklang mit den aus den Ramanuntersuchungen erhaltenen Ergebnissen, welche das Vorliegen einer adamantanartigen Verbindung unterstützen.

Produkte aus Lösungen mit äquimolaren Verhältnissen von Ge : CTABr scheinen im Gegensatz dazu nur aus einfachen zweidimensional verknüpften GeSe₄-Clustern zu bestehen.

4.2.2.1.4 Nachbehandlung verschiedener mesostrukturierter Selenogermanate

4.2.2.1.4.1 Thermische Nachbehandlung unter H₂Se-Atmosphäre

Um eine verstärkte Kondensation der Selenogermanatcluster untereinander zu erreichen, wurden alle Proben bisher bei moderaten Temperaturen (60-80 °C) in ihrem Reaktionsgefäß einige Stunden getempert.

Eine weitere Möglichkeit, den Vernetzungsgrad zu erhöhen, ist das Nachtempern von den erhaltenen Rohprodukten unter einer Selenwasserstoffatmosphäre. Die in der Gasphase befindlichen Selenidionen sollten eine erneute Kondensation der bereits vorliegenden Cluster unterstützen.

Die Probe wird in einem Schlenkrohr unter Luftausfluß mit H₂Se überschichtet und bei 65 °C mehrere Stunden bis Tage in einem Trockenschrank erwärmt.

Für diese Nachbehandlung wurden tensidreiche Produkte verwendet, da sie aus kleineren anorganischen Baueinheiten bestehen und eine Vernetzung hier erfolgversprechend sein könnte.

Tab. 4.2-10 zeigt eine Zusammenstellung ausgewählter Produkte, welche einer thermischen Behandlung unterzogen wurden.

Probe	Gew% CTABr	Ge:CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
52	30	1 : 4	4h bei 85°C	3.7
52 a			50 h bei 70°C	3.5/2.9
59	30	1 : 4	Temperaturreihe 70°C	3.52
59 a			8h bei 65°C	3.5/2.9/2.4
60	30	1 : 4	Temperaturreihe 95°C	3.52
60 a			8 h bei 65°C	3.5/3
60 b			30 h bei 65°C	3.7/2.8
60 c			30 h bei 65°C	3.6/3.1

Tabelle 4.2-10: Auflistung der an tensidreichen Produkten des Systems Ge(OC₂H₅)₄ / CTABr / Formamid durchgeführten thermischen Nachbehandlung

Bei allen untersuchten Proben findet eine Strukturänderung durch das Tempern statt, welche sich zuerst im Röntgenpulverdiagramm bemerkbar macht. Exemplarisch ist hier in Abbildung 4.2-28 das tensidreiche Produkt 60 mit den aus ihm durch thermische Nachbehandlung erhaltenen Kompositen dargestellt.

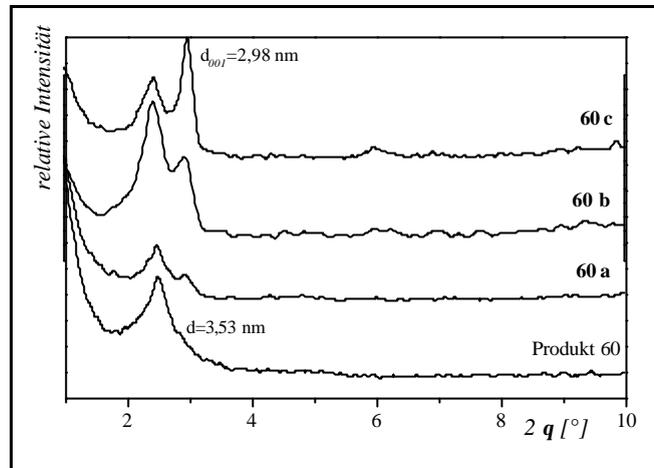


Abbildung 4.2-28:
Einfluß der thermischen Nachbehandlung in einer H_2Se -Atmosphäre, dargestellt anhand ausgewählter Röntgenbeugungsdiagramme des Produktes 60

Aus einem phasenreinen Produkt bildet sich durch thermische Nachbehandlung ein Phasengemisch bestehend aus einer lamellaren neuen Phase und der bereits vorhandenen ungeordneten Phase. Thermochemische Untersuchungen dieses Produktes zeigen gravierende Unterschiede im Zersetzungsverhalten verglichen mit dem Ausgangsprodukt (s. Abb. 4.2-29).

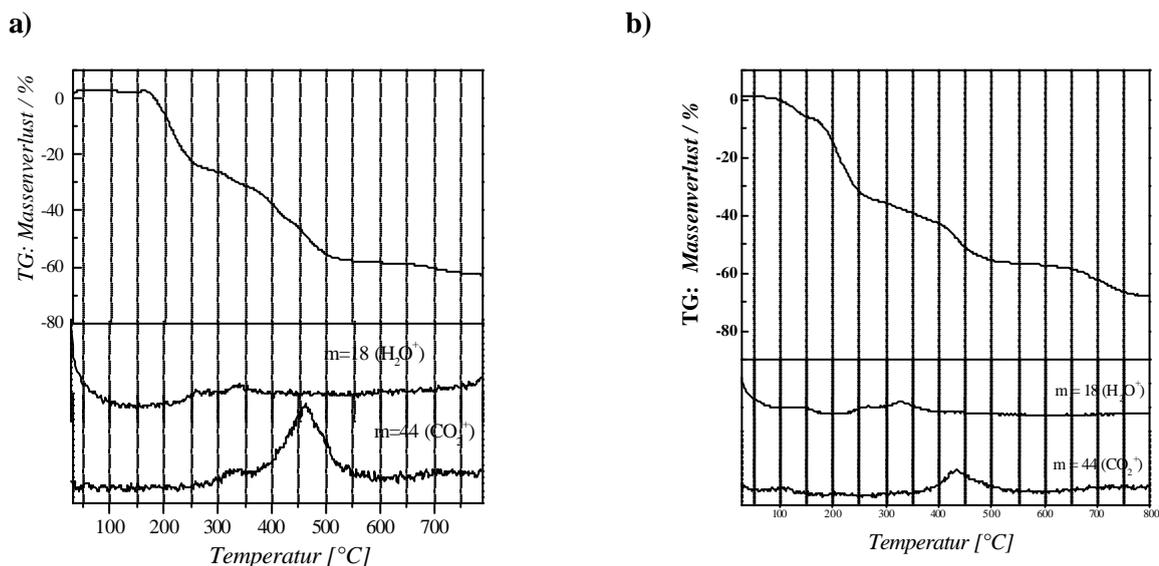


Abbildung 4.2-29: Thermochemische Zersetzungskurven
a) tensidreiches Rohprodukt 60 b) thermisch nachbehandeltes Produkt 60 b

Der einzige Unterschied zeigt sich hier in der Lage des Massenpeaks des CO_2^+ -Fragmentes, welches in dem thermisch nachbehandelten Produkt etwas zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Die Verbrennung des Tensides benötigt also etwas geringere Temperaturen als im Rohprodukt.

Innerhalb dieses Komposits erfolgt ausschließlich eine Umlagerung der vorhandenen anorganischen und organischen Bestandteile unter Neubildung einer zweiten Phase.

4.2.2.1.4.2 Behandlung im Wasserstoffplasma

Der Versuch, das Tensid mit Hilfe einer H_2 -Plasma-Behandlung aus der Mesostruktur zu entfernen, hat bereits bei den aus $GeCl_4$ hergestellten tensidarmen Verbindungen nicht zum Erfolg geführt. Es wurde dort aber eine bessere Strukturierung des Komposits erreicht. Aus diesen Gründen werden jetzt ausschließlich tensidreiche Produkte dieser Behandlung unterzogen, um so eine erhöhte Kondensation der kleinen Selenogermanat-Cluster zu ermöglichen.

Die Auswirkungen einer Plasmabehandlung über eine Dauer von 20 Min. ist in Abbildung 4.2-30 dargestellt.

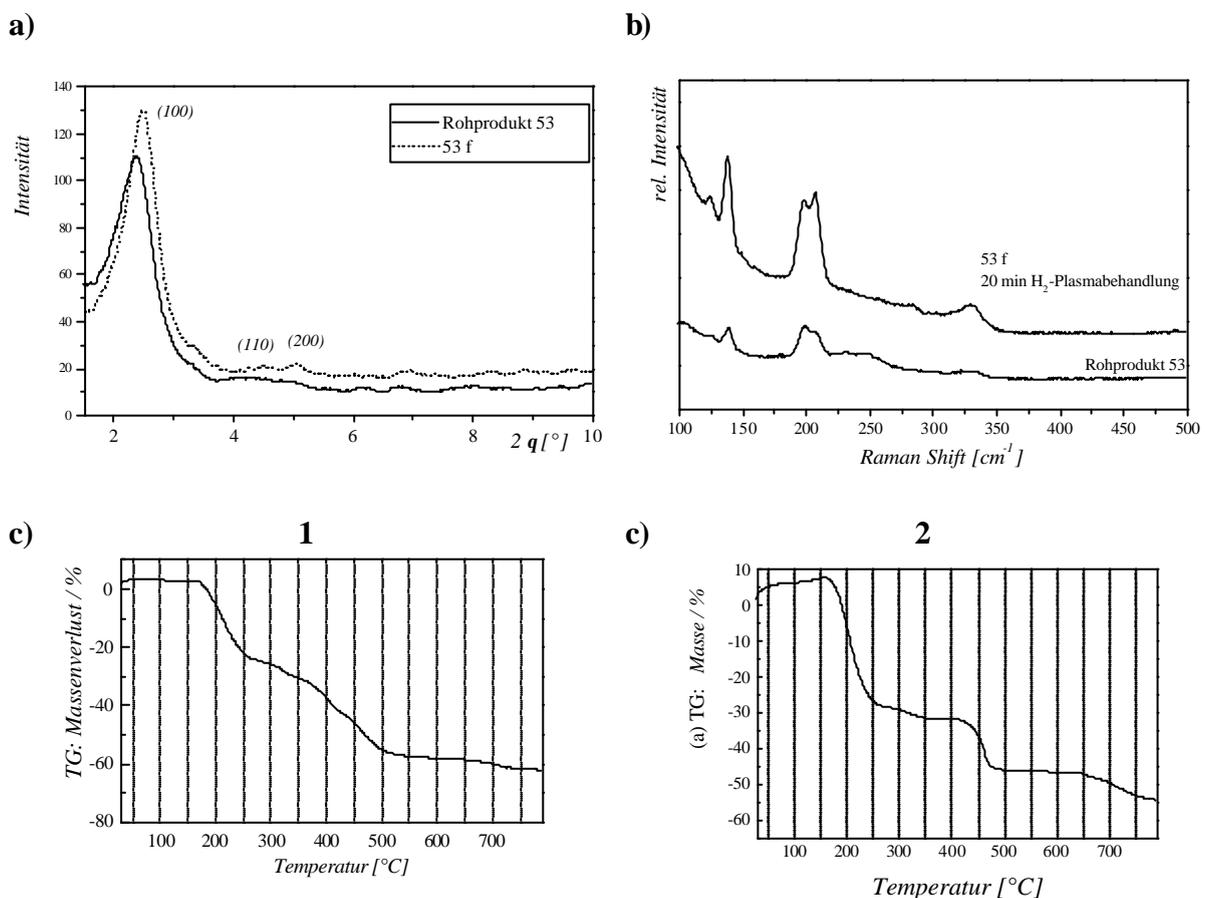


Abbildung 4.2-30: Einfluß einer H_2 -Plasma-Behandlung auf das System

$Ge(OC_2H_5)_4$ / CTABr / Formamid

a) Röntgenbeugung; b) Ramanspektren;

c) Thermoanalyse; 1: Rohprodukt, 2: nachbehandeltes Produkt

In der Röntgenbeugung ist zunächst einmal festzustellen, daß durch die Behandlung sich eine Änderung der Intensität der Reflexe ergibt. Die Plasmabehandlung mit einer Dauer von 20 Min. führt

zu einer größeren Ordnung innerhalb des Produktes, zu erkennen am Herauswachsen von Beugungsreflexen höherer Ordnung.

Der Vergleich der thermoanalytischen Untersuchungen des Rohproduktes und des nachbehandelten Produktes zeigt, daß es keine gravierenden Unterschiede zwischen diesen beiden Proben gibt. Der Zersetzungsmechanismus ist sehr ähnlich, die einzelnen Stufen kommen bei dem nachbehandelten Produkt etwas deutlicher heraus, ein Hinweis auf eine bessere Strukturierung der Probe.

Auch die Ramanuntersuchungen belegen, daß nach einer Plasmabehandlung von 20 Min. eine Erhöhung der Ordnung in der Kompositstruktur auftritt. Die Banden werden intensiver, sowohl die dem Tensid zugehörigen als auch die den GeSe_4 -Tetraedern zugehörigen Schwingungsbanden.

Die Entfernung des Tensides aus der Struktur ist auf diese Weise also nicht möglich. Ähnlich wie es bei den Produkten aus GeCl_4 der Fall war. Im Gegensatz zu der H_2 -Behandlung der ungeordneten tensidarmen Produkte aus Germaniumtetrachlorid findet hier keine Zersetzung des Komposits unter Bildung von elementarem Selen statt.

4.2.2.1.4.3 Extraktionsversuche

Zum Erreichen eines porösen Festkörpers aus den mesostrukturierten Selenogermanaten muß ein Weg gefunden werden, das organische Templat zu entfernen. Extraktionen können an Produkten mit lamellaren oder hexagonalen Strukturen zu einer inneren Oberfläche führen. Wichtig ist jedoch bei der Extraktion von schichtartigen Verbindungen nicht den kompletten Flüssigkristall zu entfernen, da dann die Struktur zusammenbricht.

Von den aus Tetraethylorthogermanat synthetisierten Produkten sind ausschließlich jene mit einer hexagonalen Struktur Extraktionsversuchen zugeführt worden.

Als Extraktionsmittel wurden sowohl rein organische Lösungsmittel (Cyclohexan, Isopropanol) sowie auch mit Salzsäure versetztes Ethanol bei verschiedenen Temperaturen verwendet. Die beiden erstgenannten organischen Lösungsmittel zeigen eine gute Löslichkeit für das organische Tensid. Schwierigkeiten bereitet, nicht nur bei Durchführung einer Extraktion sondern bei allen postsynthetischen Behandlungen, die Empfindlichkeit der Rohprodukte gegenüber dem Luftsauerstoff. Alle Reaktionen wurden daher unter Schutzgas durchgeführt.

Tab. 4.2-11 stellt die unterschiedlichen durchgeführten Extraktionen mit ihren analytischen Daten im Vergleich zu den entsprechenden Rohprodukten tabellarisch dar.

Produkt	Gew% CTABr	Ge/CTABr	Reaktionsverlauf	d-Wert des 1. Reflexes [nm]
47	10	1 / 1	3h bei 70°C	3.5
47 a			45 min bei 60° mit Isopropanol	3.3
47 b			5h bei 65°C mit Isopropanol	3.3
53	30	1 / 8	nicht getempert	3.7
53 a			60 min bei RT mit Cyclohexan	3.5
53 b			3 h bei 55°C mit Cyclohexan	3.5
53 c			3 h bei 55°C mit Cyclohexan	
53 d			3 h bei 55°C mit Cyclohexan	
53 e			EtOH / HCl 3h	3

Tabelle 4.2-11: Auflistung der an verschiedenen Produkten des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / CTABr / Formamid durchgeführten Extraktionen

Eine Extraktion mit Cyclohexan liefert, je nach verwendetem Rohprodukt sehr unterschiedliche Ergebnisse.

Die Extraktion mit Cyclohexan über eine Dauer von 3 Std. bei einer Temperatur von 55 °C von hexagonal strukturierten Produkten führt zu einer starken Intensitätsverringering der Beugungsreflexe (Abb. 4.2-31).

Eine spezifische Oberfläche (bestimmt mit Hilfe einer 3-Punkt-Messung) ergibt nur für das mit warmem Lösungsmittel extrahierte Produkte einen meßbaren Wert. Die Messung ergibt eine innere Oberfläche von 50 m²/g. Ein Vergleich mit den Oberflächen von Silica-Phasen ist nur direkt möglich, wenn das höhere Molekulargewicht des Selenogermanates mit eingerechnet wird. Bei Multiplikation der gemessenen Oberfläche mit Faktor 3.8 gelang man zu einem Wert von 190 m². Dieses ist nicht annähernd so hoch wie bei den M41S-Phasen, bei welchen die Oberflächen in einem Bereich von ca. 1000 m²/g liegen.

Die Verwendung eines warmen Lösungsmittels scheint aber durchaus der richtige Weg zum Erhalt von porösen Selenogermanaten zu sein.

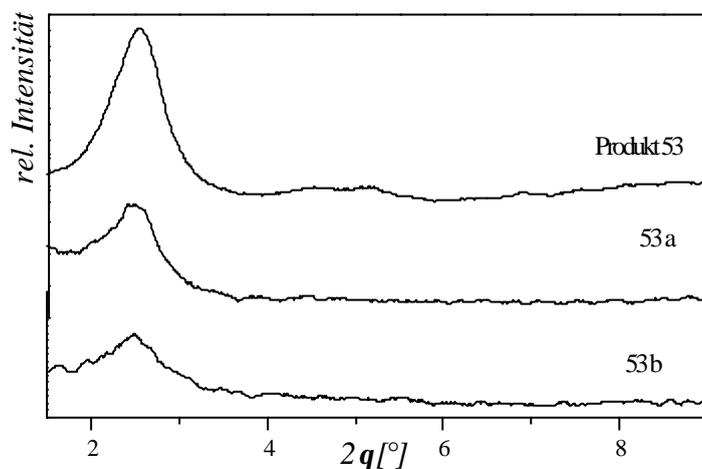


Abbildung 4.2-31:
Röntgenbeugungsdiagramme des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$ zusammen mit den Daten der nach der Extraktion mit Cyclohexan erhaltenen Produkte

Die mit Cyclohexan extrahierten hexagonalen Produkte, welche ein in der Intensität stark reduziertes PXRD zeigen, besitzen in ihrer Mikrostruktur immer noch die entsprechenden Banden des Rohproduktes (Abb. 4.2-32).

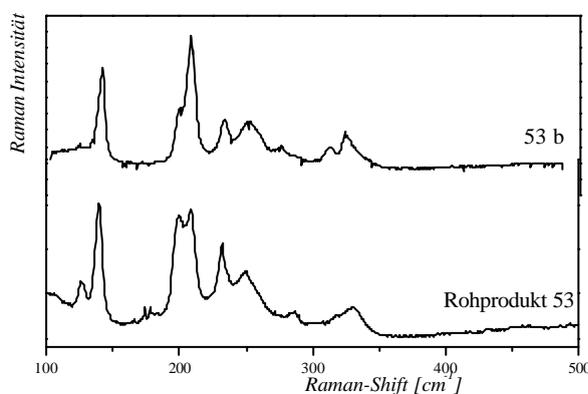


Abbildung 4.2-32:
Einfluß der Extraktionen mit Cyclohexan auf die Nahordnung innerhalb der anorganischen Wand, dargestellt anhand des Ramanspektrums des Komposits 53

Eine Behandlung der Produkte hexagonaler Symmetrie mit Cyclohexan resultiert jedoch nicht zwangsläufig in einer Extraktion des Tensides unter Erhalt einer porösen Struktur. Abbildung 4.2-33 zeigt an zwei weiteren Beispielen die verschiedenen Möglichkeiten auf.

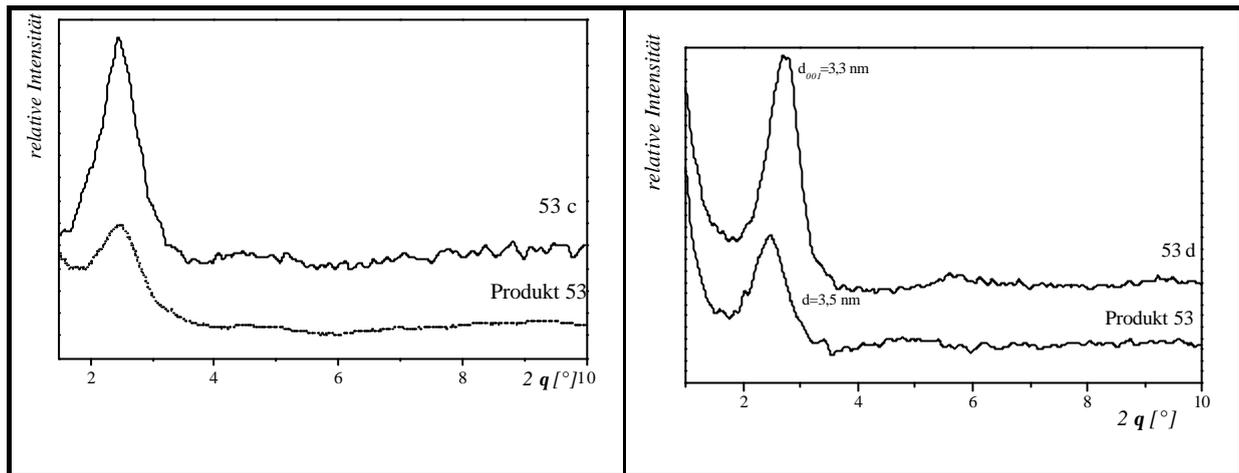


Abbildung 4.2-33: Röntgenbeugungsdiagramme des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / CTABr / Formamid zusammen mit den Daten der nach der Extraktion mit Cyclohexan erhaltenen Produkte

Unter den beschriebenen Bedingungen kann auch eine Erhöhung der Ordnung des Komposits erfolgen, ohne eine Entfernung des Tensides (Abb. 4.2-33, links).

Zusätzlich ist eine Änderung der im Komposit vorliegenden Struktur möglich. Während die unbehandelte Probe eine hexagonale Anordnung zeigt, ist die extrahierte Probe eindeutig lamellar (Abb. 4.2-33 rechts).

Cyclohexan ist in der Lage, das in dem Komposit eingelagerte Tensid herauszulösen, dieser Vorgang ist jedoch nicht immer reproduzierbar. Daher wird im folgenden Isopropanol als Lösungsmittel eingesetzt.

Die Verwendung von Isopropanol als Extraktionsmittel bei einer Temperatur von 45 °C führt zu einer besseren Struktur des Komposits, hauptsächlich zu erkennen an dem thermochemischen Verhalten. Ein Rückgang in der Intensität der Beugungsreflexe ist hier nicht zu beobachten. Der d-Wert verschiebt sich leicht zu kleineren Werten (Abb. 4.2-34, links). Dieses kann auf eine leichte Nachkondensation der Cluster während der Extraktionsdauer zurückzuführen sein, oder auf die Entfernung von eingelagertem Wasser.

Die TG-Kurve des Produktes zeigt im Vergleich zum Ausgangsprodukt (s. Kap. 4.2.2.1.2.3) ein einheitlicheres Zersetzungsverhalten. Dies läßt auf eine besser orientierte Struktur schließen. Die bei der Ausgangssubstanz zu beobachtenden sehr kleinen Stufen, sind hier nicht mehr vorhanden. Der Wassergehalt ist mit ca. 17 % geringer als im Ausgangsprodukt.

Die Zersetzung verläuft über ein Temperaturintervall von $\Delta T = 400$ °C und erfolgt in zwei klaren Stufen. (Abb.4.2-34, rechts).

Es ergibt sich unter diesen Bedingungen jedoch keine innere Oberfläche.

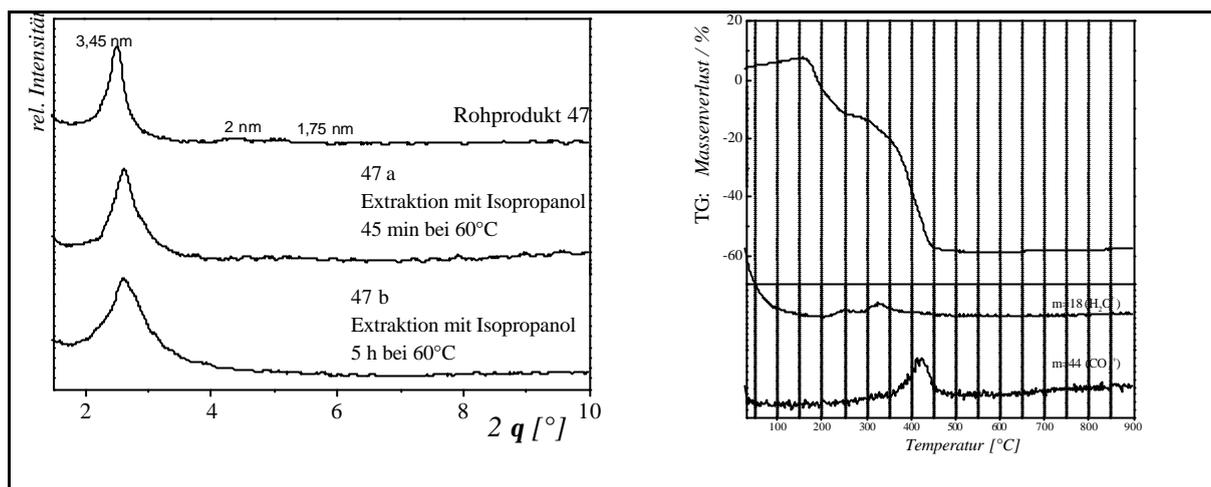


Abbildung 4.2-34: Extraktion von Produkten des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$ mit Isopropanol zusammen mit den thermochemischen Daten des Produktes 1 b

Extraktionsversuche mit einem protischen Extraktionsmittel haben wenig Erfolg gebracht. Der Austausch der kationischen Tensidmoleküle gegen das kleine H^+ -Ion ist nicht eingetreten. Eine dreistündige Extraktion mit $\text{EtOH}/\text{HCl}_{\text{conc.}}$ führt dagegen zu einer fast kompletten Zerstörung der Struktur.

4.2.2.2 Synthesen mit dem Precursor Tetramethylorthogermanat, $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$

4.2.2.2.1 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

Im Vergleich zum vorher verwendeten Tetraethylorthogermanat sollte durch den kleineren organischen Liganden das Metallion weniger Abschirmung erfahren und so eine schnellere Reaktion ermöglichen. Dieses sollte auch bedeuten, daß sich ungeordnetere Produkte bilden. Andererseits kann der Einfluß des hier gebildeten Kondensationsproduktes Methanol das Phasenverhalten im Vergleich zum Ethanol anders beeinträchtigen. Der niedrige Siedepunkt des Methanols sollte zu einer noch einfacheren Abtrennung dieses Produktes führen, und somit das Gleichgewicht deutlich in Richtung der Produkte verschieben.

4.2.2.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die erste Charakterisierung der aus dem Gemisch $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$ synthetisierten mesostrukturierten Selenogermanate erfolgt wiederum mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie.

Die aus den genannten Verbindungen durch Fällung synthetisierten Komposite sind in Abb. 4.2-35 zusammenfassend dargestellt.

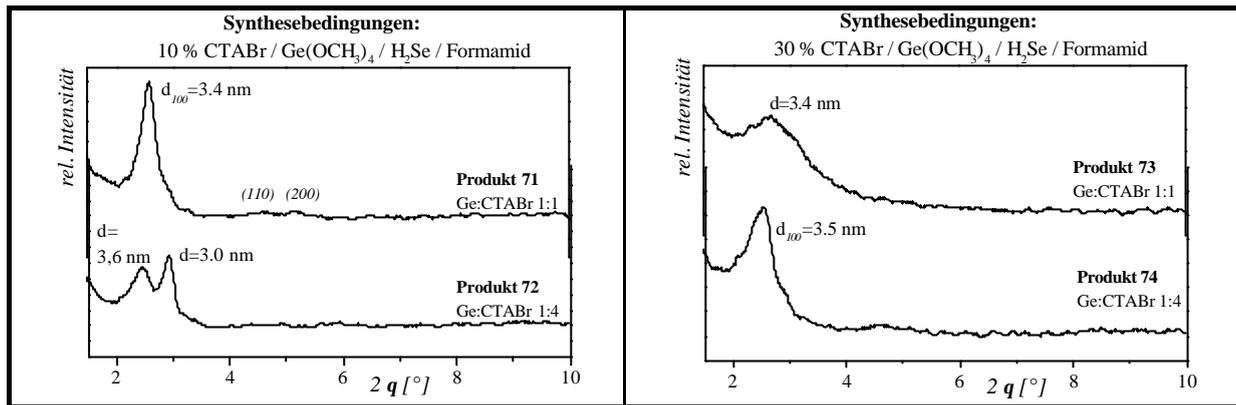


Abbildung 4.2-35: Röntgenbeugungsdiagramme ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

Die Röntgenpulverdiagramme der erhaltenen Produkte zeigen in Abhängigkeit von den eingestellten Syntheseparametern sehr unterschiedliche Strukturen. Aus gering konzentrierten Reaktionsmischungen (10 Gew.% CTABr) bildet sich in Abhängigkeit von dem vorgegebenen Ge : CTABr - Verhältnis zum einen eine Phase hexagonaler Symmetrie aus (äquimolares Verhältnis, Produkt 71), zum anderen führt ein Überschuß an Tensid bzgl. des Precursors zu der Ausbildung eines Zwei-Phasengemisches mit d-Werten von 3.6 und 3 nm. Ein Vergleich mit den Produkten aus Tetraethylorthogermanat zeigt, daß sich dort unter den gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich Phasen hexagonaler Symmetrie bilden.

Der Einfluß des hier verwendeten Tetramethylorthogermanates führt zu einem veränderten Phasenverhalten des Flüssigkristalls, welches zu einer Ausbildung eines Zweiphasengemisches anstelle einer Phase mit hexagonaler Symmetrie führt.

Denkbar ist, daß durch die verringerte Größe der anorganischen Precursormoleküle und den hohen Verdünnungsgrad sich nicht mehr vier Tensidmoleküle an dieses anlagern und das überschüssige Tensid somit zur Ausbildung einer weiteren Phase führt.

Auch der Einfluß des durch Hydrolyse gebildeten Methanols auf die Flüssigkristallstruktur kann ein Grund für das beobachtete Verhalten sein.

Aus höher konzentrierten Tensidlösungen erfolgt, in Abhängigkeit des Ge : CTABr-Verhältnis, die Ausbildung der den Produkten aus Tetraethylorthogermanat vergleichbaren Composite.

Ein ungeordnetes Produkt, gekennzeichnet durch nur einen Beugungsreflex, bildet sich aus einer Reaktionsmischung mit 30 Gew.% Tensid sowie einem äquimolaren Precursor-Tensid-Verhältnis, während sich bei einem verringerten Verhältnis Ge : CTABr eine andeutungsweise hexagonale Symmetrie bildet.

4.2.2.2.1.2 Elementaranalyse

Die mit Hilfe der C,H,N-Verbrennungsanalyse ermittelten Daten sind zusammenfassend in Tab. 4.2-12 aufgeführt. Das Verhältnis der Atomsorten entspricht auch hier wiederum jenen in dem eingesetzten Tensid, es liegen somit keine Lösungsmittelreste oder nicht umgesetzte Precursoren in dem Komposit vor.

Produkt	[%] CTABr i.d. Reaktionsmischg.	Ge/CTABr i. d. Reaktionsmischg.	gef. Tensidgehalt [%]	Produkt	[%] CTABr i. d. Reaktionsmischung	Ge/CTABr i. d. Reaktionsmischung	gef. Tensidgehalt [%]
71	10	1 / 1	36,2	73	30	1 / 1	21
72	10	1 / 4	41,7	74	30	1 / 4	34,7

Tabelle 4.2-12 : Repräsentative Elementaranalyseergebnisse des Systems $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

Den größten Anteil von Tensid in der Festkörperstruktur zeigt das Zweiphasengemisch. Die Produkte mit schwach hexagonaler Symmetrie (71 + 74) besitzen auch einen relativ hohen Tensidanteil. Dieses ist vergleichbar den aus Tetraethylorthogermanat hergestellten Phasen. D.h. hier liegen vermutlich auch kleine Selenogermanatcluster vor.

Abweichend davon besitzt das Produkt 73 einen geringen Tensidgehalt von 21%. Dieses ist identisch mit den bisher untersuchten ungeordneten tensidarmen Phasen.

4.2.2.2.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen

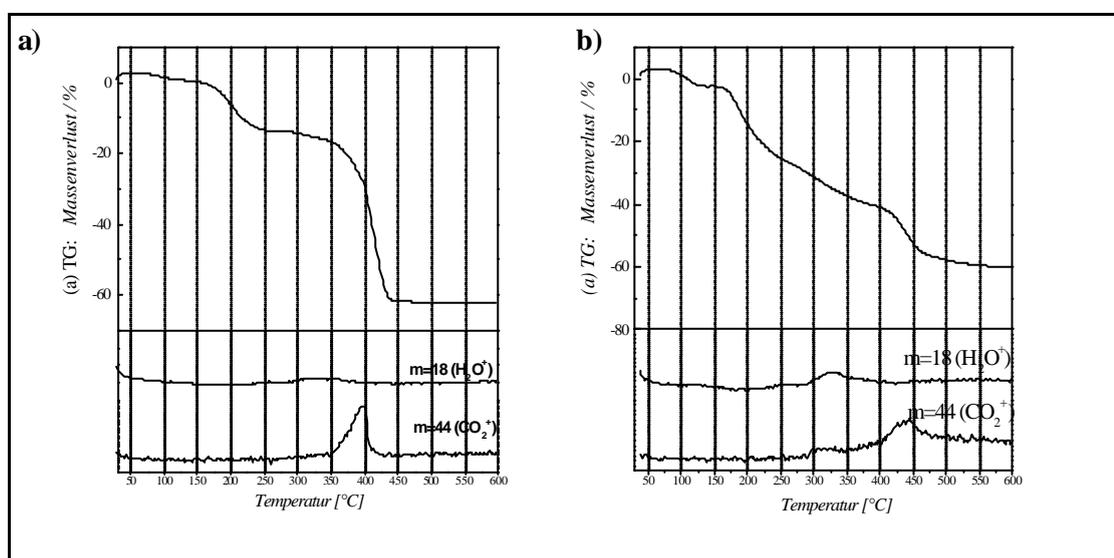


Abbildung 4.2-36: Ausgewählte TG / MS-Kurven mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$

a) tensidarm

b) tensidreich

Prd.	Synthesebedingungen	TG-Verlauf nach Typ	Massenverlust [%]	T _{Zersetzg.beginn} [°C]	T _{Zersetzg.ende} [°C]	Zersetzgs.-stufen
71	10% CTABr, Ge:CTABr 1:1	b)	70	100	600	5
72	10% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	70	100	600	5
73	30% CTABr, Ge:CTABr 1:1	a)	64	100	500	3
74	30% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	65	100	600	6

Tabelle 4.2-13: Charakteristische TG-Daten von mesostrukturierten Selenogermanaten des Systems $Ge(OCH_3)_4 / CTABr / Formamid$

Die thermoanalytischen Untersuchungen der Proben zeigen, daß auch hier zwei Kompositverbindungen mit voneinander abweichendem Verhalten vorliegen.

Zum einen tensidarme Produkte mit ungeordneter Struktur, welche sich wiederum durch eine klare zweistufige Zersetzung auszeichnen, welche bis 500 °C abgeschlossen ist (Abb. 4.2-36 a). Der Wassergehalt dieser Produkte liegt unter 20 %.

Zum anderen zeigen die tensidreichen Produkte mit hexagonaler Symmetrie komplizierte Zersetzungsmechanismen über mehrere Stufen in einem weiten Temperaturbereich Abb. 4.2-36 b). Der Wassergehalt liegt hier deutlich über 30 %.

Das thermochemische Verhalten der mit Tetramethylorthogermanat erhaltenen Feststoffe ist somit auch hier von der im Feststoff ausgebildeten Phase abhängig. Die benötigten erhöhten Temperaturen bei der Verbrennung der hexagonalen Phasen zeigen, daß hier relativ starke Wechselwirkungen vorliegen. Dieses entspricht dem bereits vorgestellten Modell der hexagonalen Phase.

4.2.2.2.1.4 Ramanspektroskopie

Die Nahordnung in der anorganischen Wand, untersucht mit Hilfe der Ramanspektroskopie, zeigt auch wieder einen Unterschied zwischen den beiden hergestellten Produktklassen auf (Abb. 4-2-37).

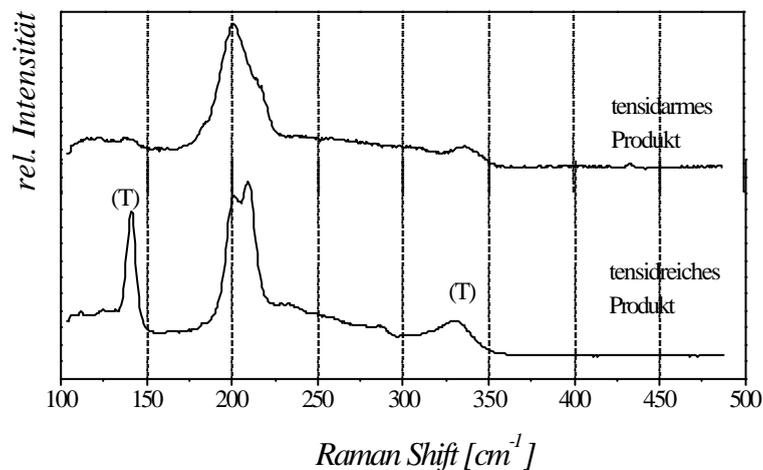


Abbildung 4.2-37: Ramanspektren ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $Ge(OCH_3)_4 / CTABr / Wasser$

Die Ordnung in dem anorganischen Anteil der tensidarmen, wenig Wasser enthaltenden, Produkte ähnelt dem amorphen GeSe_2 , zu erkennen an einer breiten Bande bei 200 cm^{-1} . Abweichend davon zeigen die tensid- und wasserreichen Produkte hexagonaler Symmetrie eine intensivere Bandenstruktur im Ramanspektrum. Auch hier liegen wieder kleinere gut geordnete Cluster-Tensid-Paare vor.

4.2.2.2.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zur Untersuchung der Nahordnung innerhalb des anorganischen Anteils wurden ausgewählte tensidreiche und tensidarme Komposite, sowie das Komposit bestehend aus zwei Phasen verwendet. Der Vergleich der modifizierten radialen Verteilungsfunktion $FT\chi(k)*k^3$ zeigt wie auch bereits bei den Produkten aus Tetraethylorthogermanat in der ersten Koordinationsschale keine Abweichungen von den Referenzverbindungen (Abb.4.2-38). Der Ge-Se-Abstand beträgt in allen Produkten 2.36 \AA und ist somit der kristallinen Ausgangsverbindung vergleichbar (Tab. 4.2-14).

Unterschiede zwischen den einzelnen Kompositen treten nur in der zweiten Koordinationssphäre zu Tage, in Analogie zu den Kompositen aus Tetraethylorthogermanat. Das mit Tetramethylorthogermanat synthetisierte ungeordnete Produkt mit einem geringen Tensidanteil zeigt in der modifizierten radialen Verteilungsfunktion an der Ge-K-Kante keine zweite Koordinationssphäre. Dies läßt darauf schließen, daß die Germaniumatome der zweiten Schale in dem Selenogermanatcluster mehr oder weniger statistisch über einen bestimmten Längenbereich um das betrachtete Atom verteilt sind, und somit keine Schale bei einem definierten Abstand zu beobachten ist. Ausgehend von einem Selenatom als Absorber ist jedoch die zweite Koordinationssphäre, wenn auch nur schwach, zu erkennen. Die Anordnung der Selenatome innerhalb des anorganischen Clusters ist also deutlich geordneter.

Hexagonale Komposite mit einem hohen Anteil von Tensid sind gekennzeichnet durch das Auftreten einer höheren Koordinationsschale an beiden hier untersuchten Kanten. Diese Ordnung in der Anorganik zeigt auch das unter den beschriebenen Synthesebedingungen erhaltene Zweiphasengemisch.

Die EXAFS-Daten der beiden letztgenannten Verbindungen weisen daraufhin, daß es sich hier um Cluster mit einer hohen Ordnung handelt, in welchen keine sehr starke Streuung der Positionen der einzelnen Atome auftreten. Die Radialverteilungsfunktionen sind vergleichbar den hexagonalen Kompositen aus Tetraethylorthogermanat.

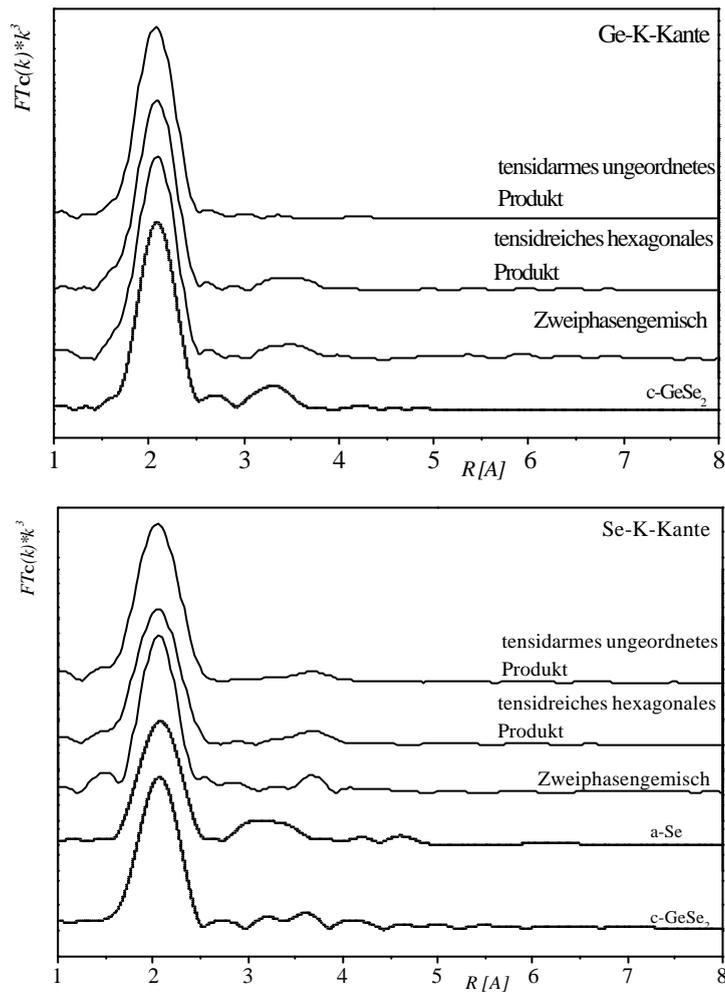


Abbildung 4.2-38: Fouriertransformierte der $c(k)*k^3$ der Ge-K- und Se-K-Kante der mesostrukturierten Produkte des Systems $Ge(OCH_3)_4 / CTABr / Formamid$
oben: Ge-K-Kante
unten: Se-K-Kante

Probe	Rückstreuer	S_0^2	N	R [Å]	$Ds^2[\text{Å}]$	DE [eV]
Zweiphasen-Gemisch	Ge-Se	0.73	5.1	2.373	0.0044	6.4
tensidreiches Produkt	Ge-Se	0.73	5.2	2.370	0.0039	5.7
tensidarmes Produkt	Ge-Se	0.73	5.1	2.364	0.0035	3.6
	Rückstreuer	S_0^2	N	R [Å]	$Ds^2[\text{Å}]$	DE [eV]
Zweiphasen-Gemisch	Se-Ge	0.73	2.28	2.359	0.0042	4.8
tensidreiches Produkt	Se-Ge	0.73	2.45	2.356	0.0041	4.2
tensidarmes Produkt	Se-Ge	0.73	2.52	2.353	0.0034	3.3

Tabelle 4.2-14: Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der $FTc(k)*k^3$ der verschiedenen mesostrukturierten Produkte des Systems $Ge(OCH_3)_4 / CTABr / Formamid$

4.2.2.3 Synthesen mit dem Precursor Tetraisopropylorthogermanat, $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

Die Verwendung eines Orthogermanates mit einem großen Alkylgruppen sollte eine Reaktion des Germaniums mit Selenwasserstoff wegen der größeren Abschirmung etwas verlangsamen.

4.2.2.3.1 Charakterisierung der mesostrukturierten Festkörper des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ / CTABr / Formamid

4.2.2.3.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die aus den genannten Verbindungen durch Fällung synthetisierten Komposite sind in Abb. 4.2-39 anhand ihrer Röntgenbeugungsdaten zusammenfassend dargestellt.

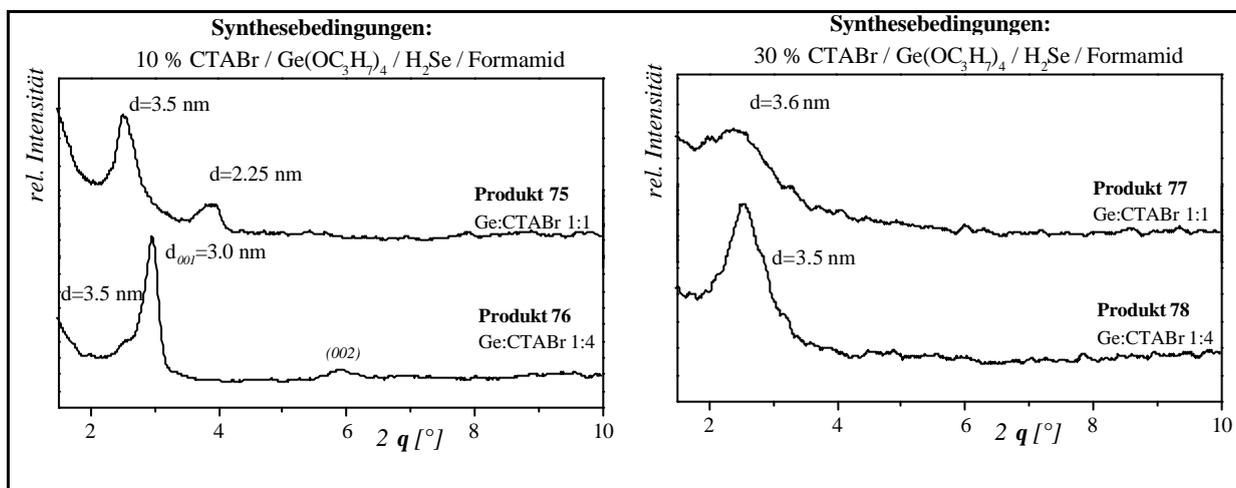


Abbildung 4.2-39: Röntgenbeugungsdiagramme ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ / CTABr / Formamid

In Abhängigkeit von der Konzentration des Tensides in der Reaktionsmischung bilden sich unterschiedliche Produkte heraus. Die größten Abweichungen zu vergleichbaren Proben anderer Precursoren ergeben sich bei den an Tensid stark verdünnten Lösungen.

Im Vergleich zu den Produkten aus Tetramethylorthogermanat bildet sich auch hier bei einem Überschuss an Tensid bzgl. des Precursors ein Zweiphasengemisch bestehend aus einer lamellaren und einer ungeordneten Phase. Der Anteil der ungeordneten Phase in diesem Gemisch ist jedoch sehr viel geringer als bei dem vergleichbaren Produkt.

Die Bildung eines Phasengemisches mit d-Werten des 1. Beugungsreflexes von 3.5 und 2.25 nm aus einer tensidarmen Reaktionsmischung bei einem äquimolaren Precursor-Tensid-Verhältnis tritt hier zum ersten Mal auf.

Produkte aus einer 30 %igen Tensidreaktionsmischung zeigen, unabhängig von dem verwendeten Ge:CTABr-Verhältnis eine ungeordnete Struktur mit nur einem Beugungsreflex. Die bisher aufgetretene Ausbildung einer Phase hexagonaler Ordnung bei einem Ge : CTABr - Verhältnis von 1 : 4 ist hier nicht zu beobachten.

4.2.2.3.1.2 Elementaranalyse

Die Bestimmung des Tensidanteils in den erhaltenen Kompositen zeigt, daß eine lamellare Struktur den größten organischen Anteil besitzt. Die ungeordneten Selenogermanate zeigen dagegen einen geringen Tensidanteil in ihrer Struktur.

Produkt	[%] CTABr i.d. Reaktionsmischg.	Ge/CTABr i. d. Reaktionsmischg.	S C, H, N [%]	Produkt	[%] CTABr i. d. Reaktionsmischung	Ge/CTABr i. d. Reaktionsmischung	S C, H, N [%]
76	10	1 / 4	36,4	8	30	1 / 4	31,2
77	30	1 / 1	26,5				

Tabelle 4.2-15: Repräsentative Ergebnisse der Elementaranalyse des Systems $Ge(OC_3H_7)_4$ / CTABr / Formamid

4.2.2.3.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Thermochemische Untersuchungen, durchgeführt unter den anderen Produkten vergleichbaren Bedingungen, zeigen erneut, daß das Verhalten eindeutig von der vorliegenden Phase in dem Festkörper abhängt.

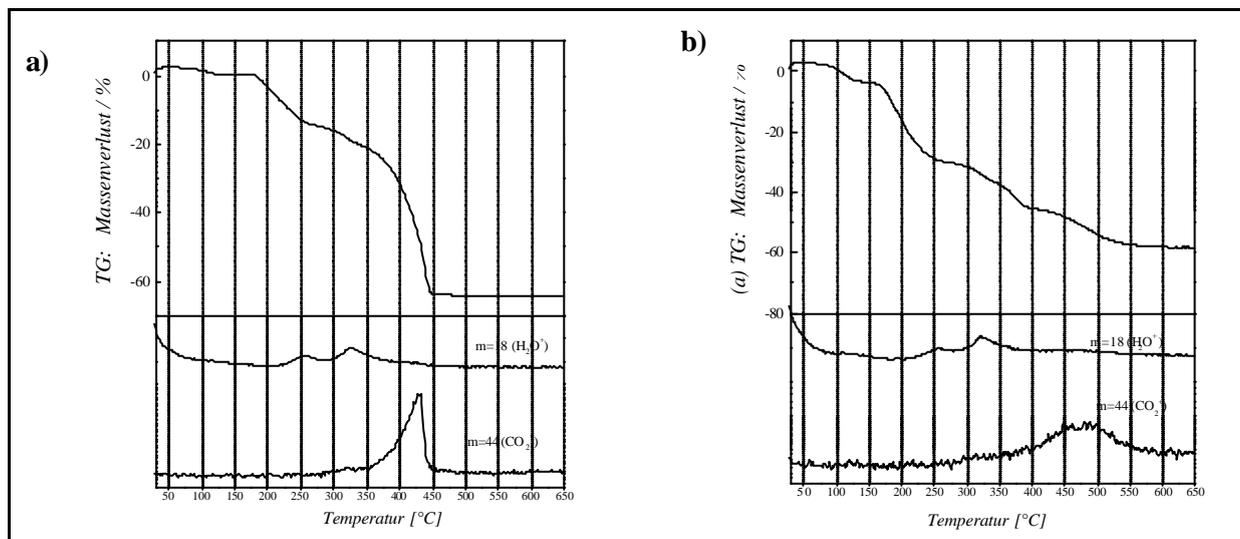


Abbildung 4.2-40: ausgewählte TG / MS-Kurven mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $Ge(OC_3H_7)_4$ / CTABr / Formamid

a) tensidarm

b) tensidreich

Prd.	Synthesebedingungen	TG-Verlauf nach Typ	Massenverlust [%]	T _{zersetzg.beginn} [°C]	T _{zersetzg.end} e [°C]	Zersetzgs.-stufen
75	10% CTABr, Ge:CTABr 1:1	b)	59,7	100	650	4
76	10% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	71,1	100	650	5
77	30% CTABr, Ge:CTABr 1:1	a)	65,9	100	500	2
78	30% CTABr, Ge:CTABr 1:4	b)	66	100	650	6

Tabelle 4.2-16: Charakteristische TG-Daten von mesostrukturierten Selenogermanaten des Systems $Ge(OC_3H_7)_4$ / CTABr / Formamid

Das Produkt mit dem geringsten Tensidgehalt (Produkt 77) zeigt analog seinen vergleichbaren Verbindungen aus dem Methoxid und dem Ethoxid wieder eine deutliche Zersetzung in zwei Stufen zwischen 60 bis 500 °C. Zunächst, zwischen 200 - 400 °C wird wiederum Wasser frei, nach der Trocknung schließt sich dann die Zersetzung des organischen Anteils an (350-500 °C). Der Wassergehalt liegt unter 20 %.

Alle anderen Produkte zeigen komplizierte Zersetzungen, welche erst bei Temperaturen um die 650 °C abgeschlossen sind.

Dieses Verhalten ist identisch mit allen bisher untersuchten Kompositen.

4.2.2.3.1.4 Ramanspektroskopie

Die Nahordnung in der anorganischen Wand, untersucht mit Hilfe der Ramanspektroskopie, zeigt auch wieder einen Unterschied zwischen den beiden hergestellten Produktklassen auf (Abb. 4-2-41).

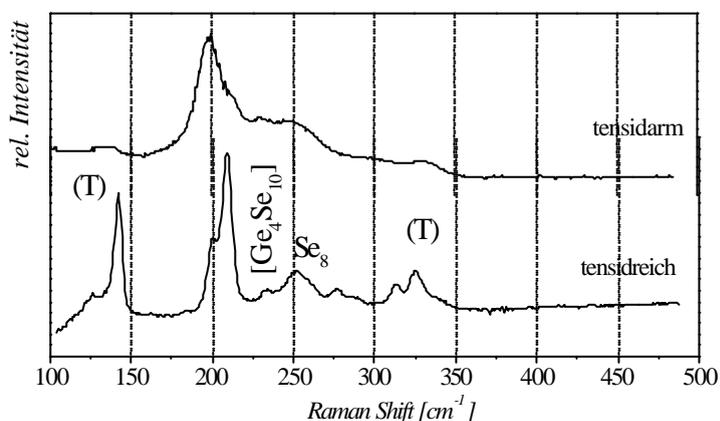


Abbildung 4.2-41: Ramanspektren ausgewählter mesostrukturierter Selenogermanate des Systems $Ge(OC_3H_7)_4$ / CTABr / Formamid

4.2.2.3.1.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Anhand von EXAFS-Untersuchungen an der Ge- und Se-K-Kante soll der Aufbau der anorganischen Wände der Mesostrukturen beurteilt werden. Die Untersuchungen wurden jeweils an charakteristischen Vertretern der verschiedenen synthetisierten Selenogermanatkomposite vorgenommen. Zum Vergleich wurden wiederum die Referenzverbindungen und der aus ihnen extrahierten Strukturparameter herangezogen (s. Kap. 4.1-3).

Zu einem Vergleich der Produkte, synthetisiert aus Tetraisopropylorthogermanat, wurden jeweils ausgewählte Proben des tensidarmen Komposits sowie des aus zwei Phasen bestehenden Komposits herangezogen.

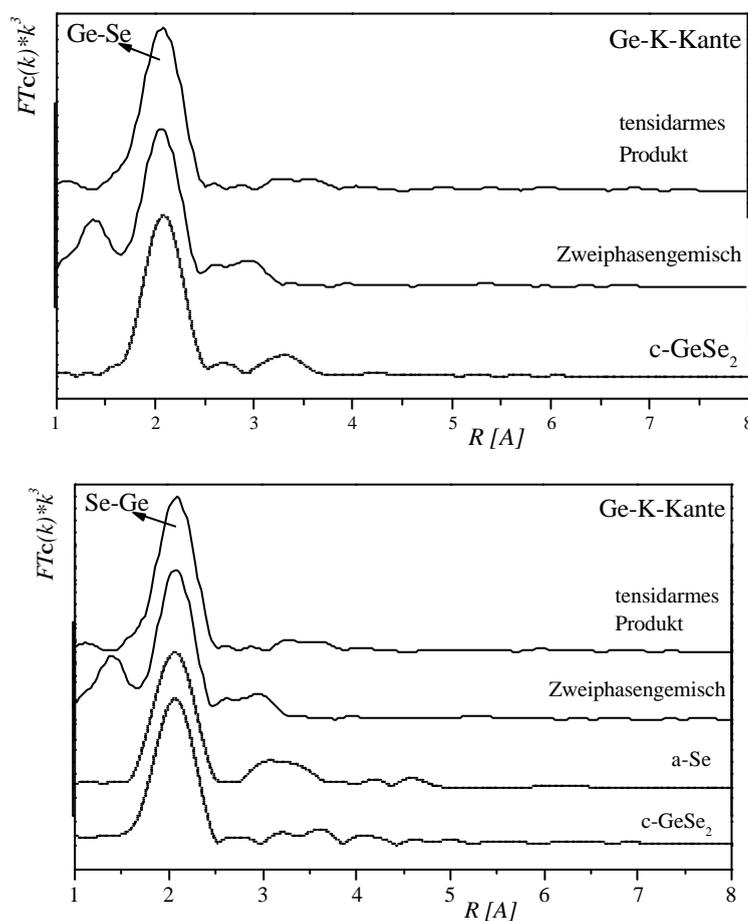


Abbildung 4.2-42: Fouriertransformierte der $c(k) \cdot k^3$ der Ge-K- und Se-K-Kante der mesostrukturierten Produkte des Systems $\text{Ge}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 / \text{CTABr} / \text{Formamid}$
oben: Ge-K-Kante
unten: Se-K-Kante

Die tensidarmen Produkte dieses Systems zeigen im Vergleich zu den bisherigen ungeordneten tensidarmen Produkte eine deutlich bessere strukturelle Ordnung innerhalb der anorganischen Baueinheiten. Obwohl die Phase sich nur durch einen Röntgenbeugungsreflex auszeichnet (s. Röntgenpulverdiffraktometrie), zeigen die einzelnen Cluster in sich einen wohlgeordneten Aufbau. Dies weist daraufhin, daß die Ausmaße der einzelnen Blöcke nicht so groß sind wie in den anderen tensidarmen ungeordneten Produkten.

Probe	Rückstreuer	S_0^2	N	$R [\text{Å}]$	$DS^2 [\text{Å}]$	DE [eV]
Zweiphasengemisch	Ge-Se	0.73	4.9	2.371	0.0039	5.7
tensidarmes Produkt	Ge-Se	0.73	5.1	2.368	0.0038	4.7
Zweiphasengemisch	Se - Ge	0.73	2.3	2.361	0.0039	4.8
tensidarmes Produkt	Se - Ge	0.73	2.16	2.353	0.0031	1.8

Tabelle 4.2-17: Ergebnisse der Least-Squares-Fits an den Rücktransformierten der $FTc(k) \cdot k^3$ der verschiedenen mesostrukturierten Produkte des Systems $Ge(OC_3H_7)_4 / CTABr /$ Formamid

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Metallchalkogenidsystem Germaniumdiselenid (GeSe_2) im Hinblick auf eine Strukturierung im Nanometerbereich bearbeitet. Das Selenogermanatsystem wurde aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu den Silicaten, in deren Bereich es bereits eine Vielzahl von mesostrukturierten und mesoporösen Verbindungen gibt, ausgewählt.

Eine Strukturierung sollte mit Hilfe von supramolekularen Aggregaten, die sich aus amphiphilen Tensidmolekülen bilden (lyotrope Flüssigkristalle), erfolgen.

Eine Synthesestrategie bestand in der Umsetzung des amorphen Halbleiters GeSe_2 mit einem organischen Strukturdirector unter hydrothermalen Bedingungen. Eingesetzte kationische Strukturdirectoren (langkettige Tetraalkylammoniumbromide) führten in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen Temperatur, pH-Wert und Tensidkonzentration zur Ausbildung von lamellaren Strukturen mit etwas voneinander abweichenden Schichtabständen. Diese unterschiedlichen Netzebenenabstände werden verursacht durch unterschiedliche anorganische Schichtdicken. Die Verwendung von neutralen Strukturdirectoren in der Hydrothermalsynthese lieferte hauptsächlich lamellare Phasengemische, deren Auftrennung in die reinen Komponenten sich als sehr schwierig erwies.

Als gänzlich neuer Syntheseweg zum Erhalt von mesostrukturierten Verbindungen wurde hier erstmals eine Fällungsreaktion ($\text{Ge(IV)-Salz} + \text{H}_2\text{Se}$, Lösungsmittel: Formamid) eingesetzt, welche das gewünschte Produkt in Gegenwart einer flüssigkristallinen Phase, gebildet aus einem kationischen Tensid in Formamid, lieferte. Mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelbeugungsuntersuchungen an dem System $\text{Ge(IV)-Salz} / \text{CTABr} / \text{Formamid}$ konnte gezeigt werden, daß es sich bei der Ausbildung der flüssigkristallinen Phase um einen durch den Precursor stark beeinflussten kooperativen Mechanismus handelt. Die Bildung von strukturell unterschiedlich aufgebauten Kompositen konnte durch den Einsatz verschiedener Germanium(IV)-Quellen als anorganischen Precursoren erreicht werden. Hierbei bildeten sich in Abhängigkeit der Syntheseparameter unabhängig von den eingesetzten Precursoren Komposite mit hohem und Komposite mit niedrigem Tensidgehalt.

Komposite aus dem System Germaniumtetrachlorid / CTABr / Formamid zeigten nachweislich unter allen verwendeten Reaktionsbedingungen relativ ungeordnete Phasen, gekennzeichnet durch das Fehlen von höheren Beugungsreflexen in der Röntgenpulverdiffraktometrie. Elementaranalytische und thermochemische Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Produkte in Abhängigkeit des in dem Komposit eingebauten Tensidgehaltes einen etwas voneinander verschiedenen Aufbau besitzen. Tensidarme Produkte ($c(\text{Tensid}) < 20$ Gew. %) mit einem geringen Wassergehalt bilden relativ große strukturelle Baueinheiten aus, der Ladungsausgleich an der Grenzfläche erfolgt durch eine entsprechende Anzahl von kationischen Tensiden (Abb. 5.1 a)). Der anorganische Teil dieses Komposits besitzt einen ähnlichen Aufbau wie das amorphe GeSe_2 , wie durch Ramanspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Tensidreiche Produkte dieses Systems ($c(\text{Tensid}) > 30$ %) zeigen dagegen ein etwas komplexeres Verhalten in der thermochemischen Zersetzung, so daß hier angenommen werden muß, daß in den Produkten verstärkte Wechselwirkungen auftreten. Ramanspektroskopische Untersuchungen unterstützen diese Annahme. Es zeigt sich dort, daß der anorganische Teil des Komposits einen quasi-kristallinen Aufbau besitzt. Die Grundbaueinheit der anorganischen Wand ist ein adamantanartiger vierkerniger Cluster (Abb. 5.1 b)).

Die Ausbildung dieser vierkernigen Selenogermanat-Cluster innerhalb einer mesostrukturierten Verbindung ist hier zum ersten Mal gelungen, ohne das Precursoren, welche diese Struktureinheit

bereits besaßen, verwendet wurden. EXAFS-Untersuchungen bestätigen die in den beiden verschiedenen Produkten vorliegende Nahordnung in der anorganischen Schicht.

Komposite aus dem System Tetraethylorthogermanat / CTABr / Formamid bilden in Analogie zu den aus GeCl_4 erhaltenen Produkten auch tensidarme und tensidreiche Komposite aus. Die tensidarmen Produkten entsprechen in ihren Eigenschaften jenen aus GeCl_4 , leichte Erhöhungen in der Zersetzungstemperatur des Tensides deuten auf eine kleine Erhöhung der Ladungsdichte und somit auf etwas kleinere Selenogermanatcluster hin.

Hier konnten erstmals unter definierten Synthesebedingungen Produkte mit einer hexagonalen Symmetrie erhalten werden, welche von ihren hohen Anteilen an Tensid und Wasser den ungeordneten Produkten aus GeCl_4 ähneln. Thermochemische Messungen zeigen, aufgrund der Komplexität des Zersetzungsverlaufes, erhöhte Ladungsdichten in dem Komposit an, die vorhandenen kleinen Selenogermanatcluster setzten sich wiederum aus adamantanartigen Baueinheiten zusammen wie Ramanuntersuchungen zeigen (Abb. 5.1 c)).

Durch Extraktion dieser Produkte mit Cyclohexan konnte hier erstmals eine spezifische Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ erzeugt werden.

Der Einfluß des Precursors auf die gebildeten mesostrukturierten Festkörper konnte anhand von verschiedenen verwendeten Tetraalkylorthogermanaten beobachtet werden. Bei Verwendung von Tetraalkylorthogermanaten mit einem kleinen Liganden (Methyl und Ethyl) konnten in der Fällungsreaktion vergleichbare ungeordnete und hexagonale Produkte erhalten werden. Die Produkte aus Tetramethylorthogermanat zeigten einen etwas erhöhten Kondensationsgrad innerhalb des Netzwerkes, die Ladungsdichte an der Grenzfläche zwischen organischen und anorganischen Komponenten ist etwas verringert, zu erkennen an der zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Oxidation des Tensides in der thermischen Zersetzung.

Die Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren Liganden (Isopropyl-) am Tetraalkylorthogermanat resultierte zunächst auch in der Bildung von tensidarmen ungeordneten Produkten. Die tensidreichen synthetisierten Verbindungen zeigten hier im Gegensatz zu den Produkten aus Precursoren mit kleineren Liganden eine deutliche lamellare Struktur. Da alle Precursoren in der Fällung eine vollständige Umsetzung zeigen (in der Elementaranalyse wurden jeweils nur die Elementanteile der verwendete Strukturdirektoren gefunden) kann diese Abweichung bei Verwendung eines großen Liganden am Germaniumatom nicht auf eine unvollständige Hydrolyse desselben zurückzuführen sein. Wahrscheinlicher ist, daß hier das Verhältnis von der Größe der Tensidkopfgruppe zu den anorganischen Einheiten durch ein verändertes Kondensationsverhalten des Precursors so verändert wird, daß eine Ausbildung von gekrümmten Oberflächen nicht mehr möglich ist.

Die mittels Ramanspektroskopie untersuchte Mikrostruktur der anorganischen Wand dieser, aus den Tetraalkylorthogermanaten hergestellten, Komposite zeigt für die tensidarmen und tensidreichen Komposite jeweils einen charakteristischen Aufbau. Tensidarme Produkte zeigen eine dem amorphen GeSe_2 analoge Anordnung, während sich die tensidreichen Verbindungen wiederum aus vierkernigen eckenverknüpften Clustern zusammensetzen. Die Ladungsdichte in den Produkten und damit die Größe der vorliegenden Selenogermanatcluster nimmt mit zunehmender Größe des verwendeten Liganden am Precursor ab.

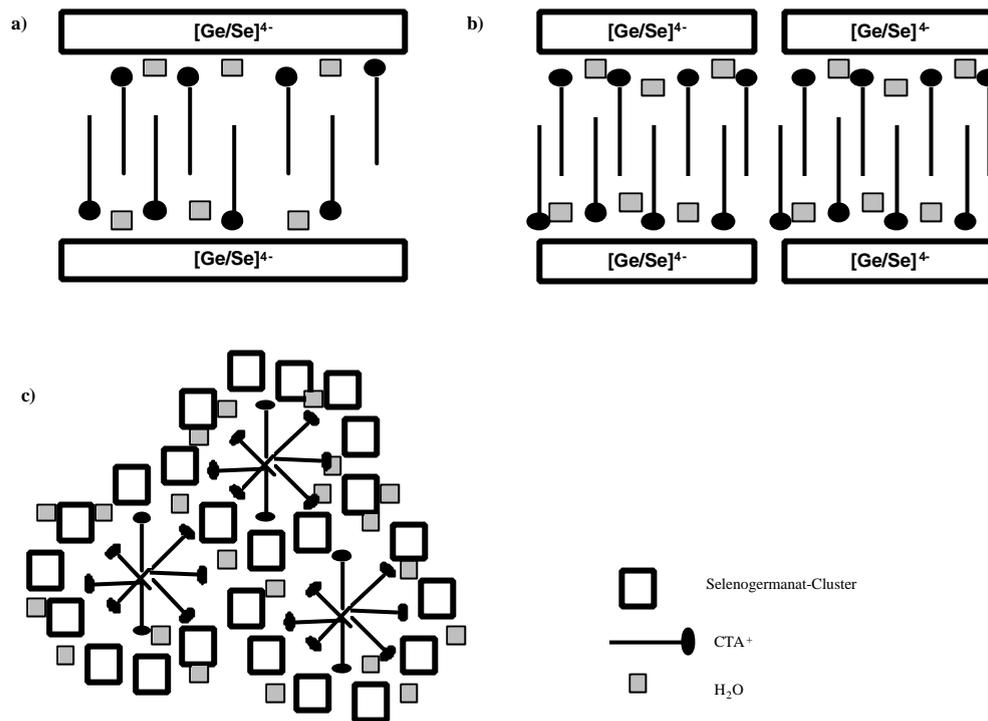


Abbildung 5-1: Modell der verschiedenen erhaltenen mesostrukturierten Selenogermanate
 a) tensidarm, ungeordnet b) tensidreich, ungeordnet c) tensidreich, hexagonal

Es konnte insgesamt in dieser Arbeit ein breiter Überblick über die Möglichkeiten verschiedener Synthesestrategien zur Herstellung von mesostrukturierten Selenogermanaten gewonnen werden. Mit dem Einsatz einer neuen Methode im Bereich der Arbeiten mit strukturdirigierenden Tensiden wurde eine neue, vielversprechende Möglichkeit aufgezeigt, mesoporöse Halbleiterverbindungen zu synthetisieren.

6 Summary

This thesis deals with the metal chalcogenide system GeSe_2 which was used in order to obtain nanostructured solids with repeating structural units in the size order of 2 - 10 nm. This system has been chosen because of its similarity to silica materials. In the case of silica materials numerous mesostructured and mesoporous solids have already been obtained. Using supramolecular aggregates build out of amphiphilic surfactant molecules in solution as structure-directing agents it should therefore be possible to synthesize mesostructured selenogermanates as well.

The first synthetic pathway dealt with the hydrothermal reaction of GeSe_2 in the presence of organic structure-directing agents. Employing cationic long-chained tetraalkylammonium bromide surfactants lamellar products with different layer distances have been synthesized in dependence of the reaction parameters temperature, pH value and concentration of the surfactant. The varying layer distances are due to a different inorganic layer thickness.

The utilization of neutral surfactants led to products containing multiple lamellar phases which could not be separated into pure phases.

As a totally new synthetic pathway to receive mesostructured selenogermanates a precipitation technique was applied. The product was obtained by introducing H_2Se into a formamide solution containing a germanium(IV) salt and a lyotropic liquid-crystalline phase. Small Angle X-ray scattering analysis of the system Ge(IV) salt / CTABr / formamide has shown the great influence of the inorganic precursor on the formation of the liquid-crystalline phase. The synthesis of a variety of selenogermanate compounds with different structures has been achieved by the employment of different inorganic germanium sources. In dependence of the synthesis parameters products with high as well as low surfactant content were obtained.

Composites of the system GeCl_4 / CTABr/ formamide exhibit in all cases disordered phases. Low content of surfactant in the mesostructured products ($c(\text{surfactant}) < 20 \text{ wt.}\%$) led to large selenogermanate building units whereas products with high surfactant content ($c(\text{surfactant}) > 30 \text{ wt.}\%$) are built of smaller, quasi-crystalline adamantan-like clusters (fig. 6.1, a and b). This result is also indicated by Raman spectroscopic measurements and EXAFS investigations.

This is the first time that adamantan-like clusters are formed without employing precursors already containing this unit.

Compounds of the system tetraethylorthogermanate / CTABr / formamide also yield products with high and low surfactant content. Products with low surfactant content show a difference in the thermoanalytic measurements in contrast to the products of the system GeCl_4 / CTABr / formamide indicating the presence of slightly smaller selenogermanate building units within this composite.

The products with high surfactant concentration show, for the first time, a hexagonal arrangement within the solid. The extraction of surfactant with cyclohexane led to a specific surface area of $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Building units in this case are the adamantan-like clusters.

The influence of the inorganic germanium source on the formation of the mesostructured products has been investigated. Utilization of large isopropyl ligands results in the formation of disordered and lamellar products, whereas the smaller ligands (ethyl- and methyl-) always form disordered and hexagonal phases. The microstructure of the inorganic walls differ in dependence of the surfactant

content of the products synthesized with tetraalkylorthogermanates. The low content products always exhibit a microstructure comparable to the amorphous GeSe_2 . In contrast, hexagonal products with a high content of surfactant reveal, similar to the products obtained from GeCl_4 , selenogermanate clusters with an adamantan-like building units (fig. 6.1, c).

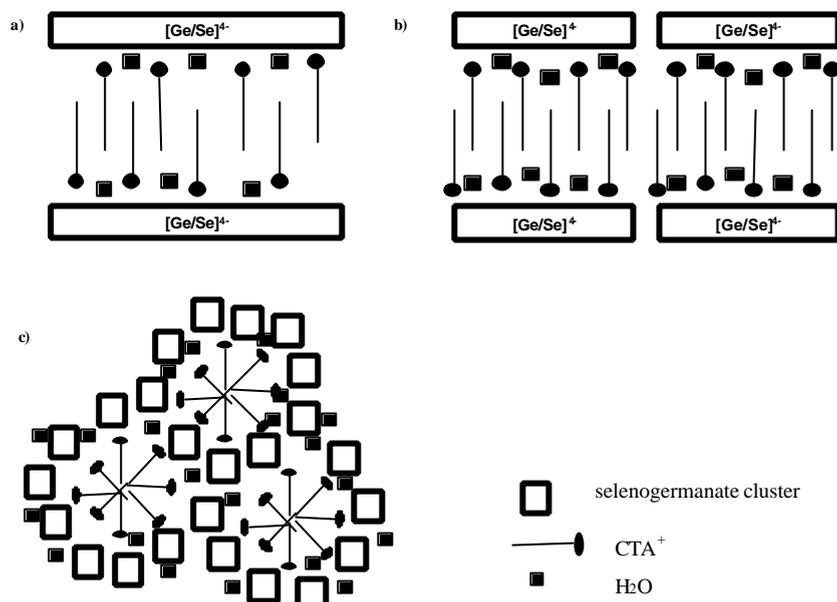


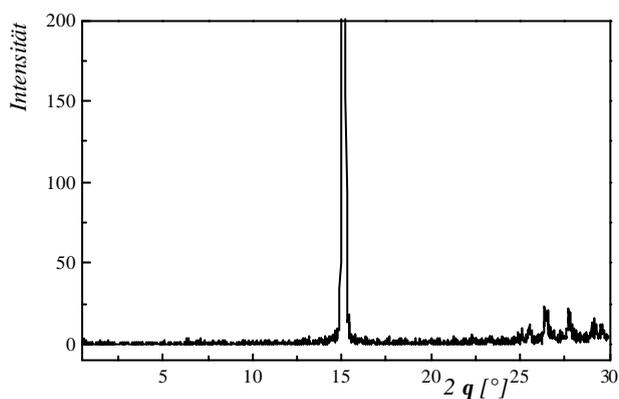
Figure 6-1: Model of the different mesostructured selenogermanates
a) disordered, low content of surfactant b) disordered, high content of surfactant
c) hexagonal, high content of surfactant

Within this thesis a broad overview has been given on the possibilities of different synthetic pathways in order to synthesize mesostructured selenogermanates. The application of a completely new method has opened up promising opportunities in the synthesis of mesostructured semiconductors.

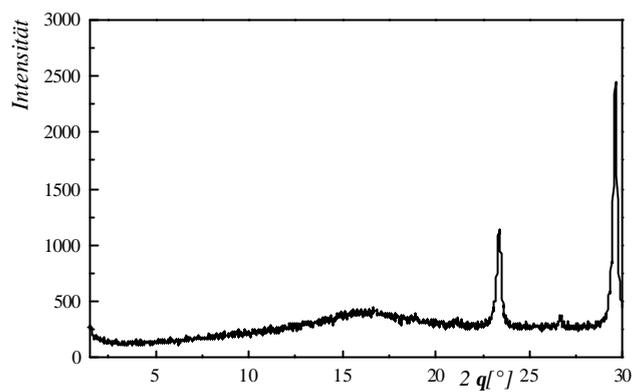
Anhang

I Analytische Daten der verwendeten Verbindungen

Röntgenbeugungsdiagramme



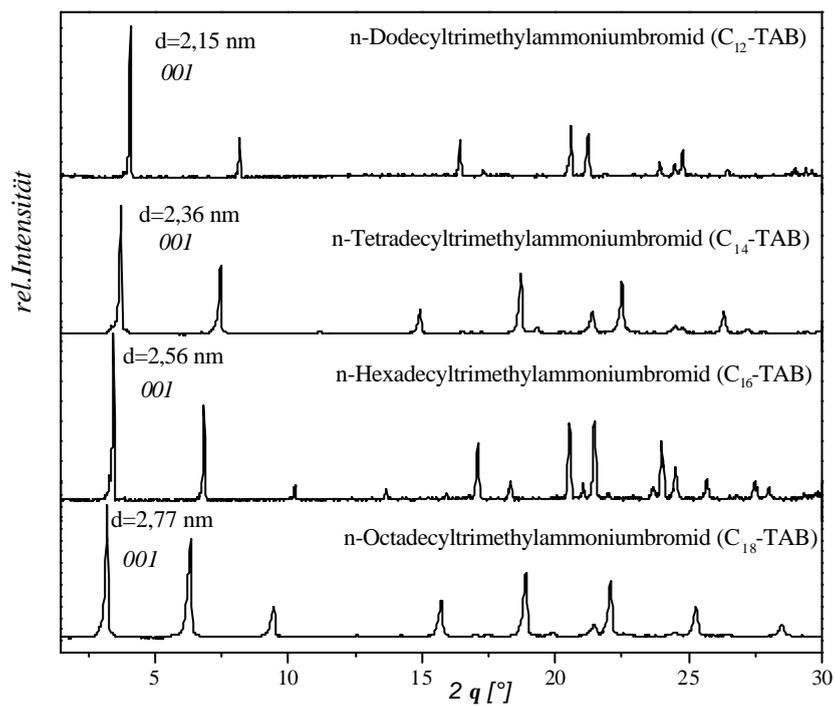
GeSe₂, krist.



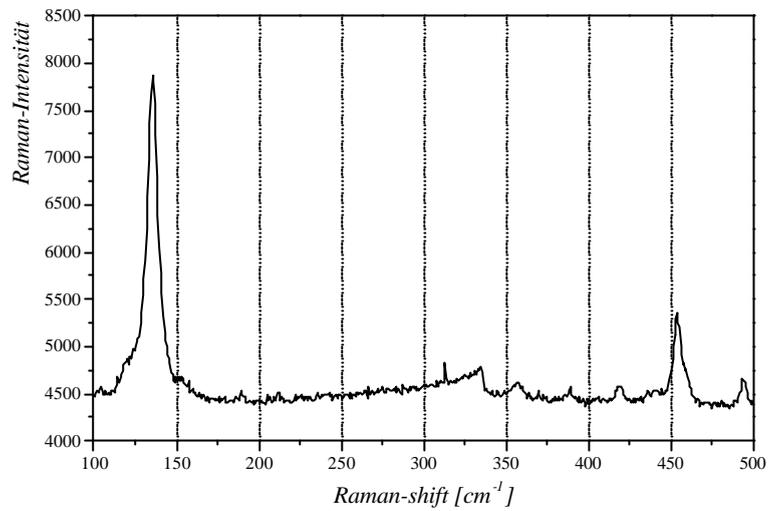
Selen, amorph

Kationische Tenside

Röntgenbeugungsdiagramme verschiedener nAlkyltrimethylammoniumbromide

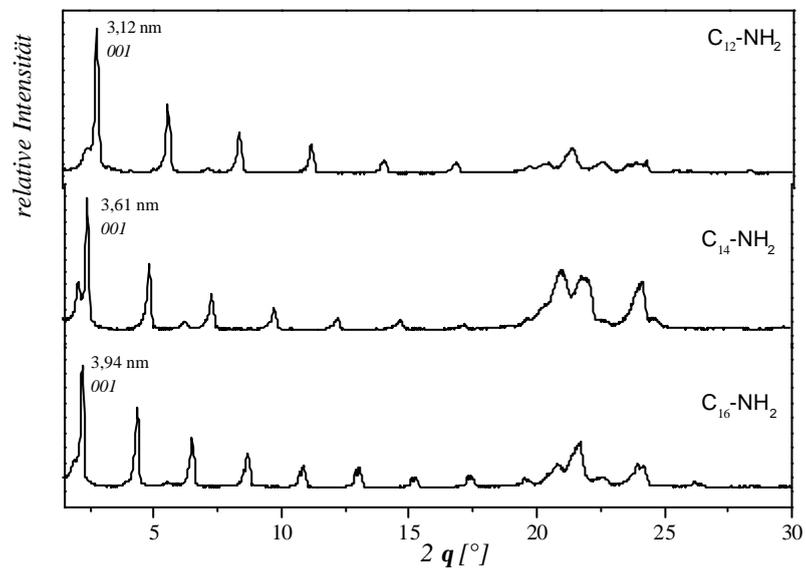


Ramanspektrum von Cetyltrimethylammoniumbromid



Neutrale Tenside

Röntgenbeugungsdiagramme der verwendeten *n*-Alkylamine



II Tabelle der verwendeten Gefahrstoffe

Substanzklasse	Gefahrstoff	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Tenside	Dodecylamin	C	22-35	26-28.1-36/37/39-45
	Tetradecylamin	Xi	36/37/38	26-36
	Hexadecylamin	C	34	26-36/37/39-45
	Dodecyltrimethylammoniumbromid	C	34	26-36/37/39-45
	Tetradecyltrimethylammoniumbromid	C	34	26-36/37/39-45
	Hexadecyltrimethylammoniumbromid	Xn, N	R 22-36/38-50	S 26-39-61
Germaniumquellen	Germaniumdiselenid	T	32 - 24 - 25	S 7/8
	Germaniumtetrachlorid	C	14-34-37	7/8-26-36/37/39-45
	Tetramethylorthogermanat	Xn, Xi	20/21/22	36/37/39-45
	Tetraethylorthogermanat	Xn, Xi	20/21/22	36/37/39-45
	Tetraisopropylorthogermanat	Xn, Xi	20/21/22	36/37/39-45
Sonstige	Aluminiumselenid	T	31	7/8-14.5
Lösungsmittel	Ethanol	F	11	7-16
	Formamid	T	61	53-24/25-37-45
	2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Säuren / Laugen	Salzsäure (32%)	C	34-37	26-36/37/39-45
	Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45

R-Sätze

- R 11 Leichtentzündlich
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut
- R 25 Giftig beim Verschlucken
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase

- R 34 Verursacht Verätzungen
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
- R 37 Reizt die Atmungsorgane
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen

S-Sätze

- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten
- S 14.5 Von Säuren fernhalten
- S 16 Von Zündquellen fernhalten, nicht rauchen
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden

III Entsorgungshinweise

Alle mit löslichen Seleniden kontaminierten Lösungen (Reaktionslösungen, Waschwasser) wurden getrennt gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Das gleiche Verfahren wurde auf die anfallenden Selenhaltigen Feststoffe angewendet.

Lösungen mit überwiegend organischem Anteil wurde getrennt nach halogenhaltig und halogenfrei gesammelt und der Entsorgungsabteilung des Fachbereiches zugeführt.

Reaktive selenhaltige Verbindungen, wie z.B. Aluminiumselenid, wurden mittels Kaliumpermanganat in unreaktive Verbindungen überführt, bevor sie der Entsorgung zugeführt wurden.

IV Atoms-Eingabedatei

```
title c-GeSe2
space P 21/C
core Se1 or Ge1 geom=false
rmax 6.0 a=7.016 b=16.796
c=11.831
          beta=90.65
atom
! Atom type  x      y      z      tag
Ge           0.3442 0.1537 0.2209 Ge1
Ge           0.1717 0.1494 0.7773 Ge2
Ge           0.8414 0.0008 0.7017 Ge3
Ge           0.6752 0.3090 0.2734 Ge4
Se           0.6757 0.1770 0.2095 Se1
Se           0.2778 0.0357 0.1191 Se2
Se           0.2305 0.1156 0.4002 Se3
Se           0.1647 0.2559 0.1326 Se4
Se           0.4278 0.3302 0.4028 Se5
Se           0.9199 0.3373 0.4048 Se6
Se           0.6751 0.3926 0.1145 Se7
Se           0.1738 0.4779 0.1939 Se8
```

Gutachter:

Prof. Dr. M. Fröba

Prof. Dr. R.-D. Fischer

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Metallchalkogenidsystem Germaniumdiselenid (GeSe_2) im Hinblick auf eine Strukturierung im Nanometerbereich mit regelmäßig wiederkehrenden Struktureinheiten von 2 - 10 nm Größe bearbeitet.

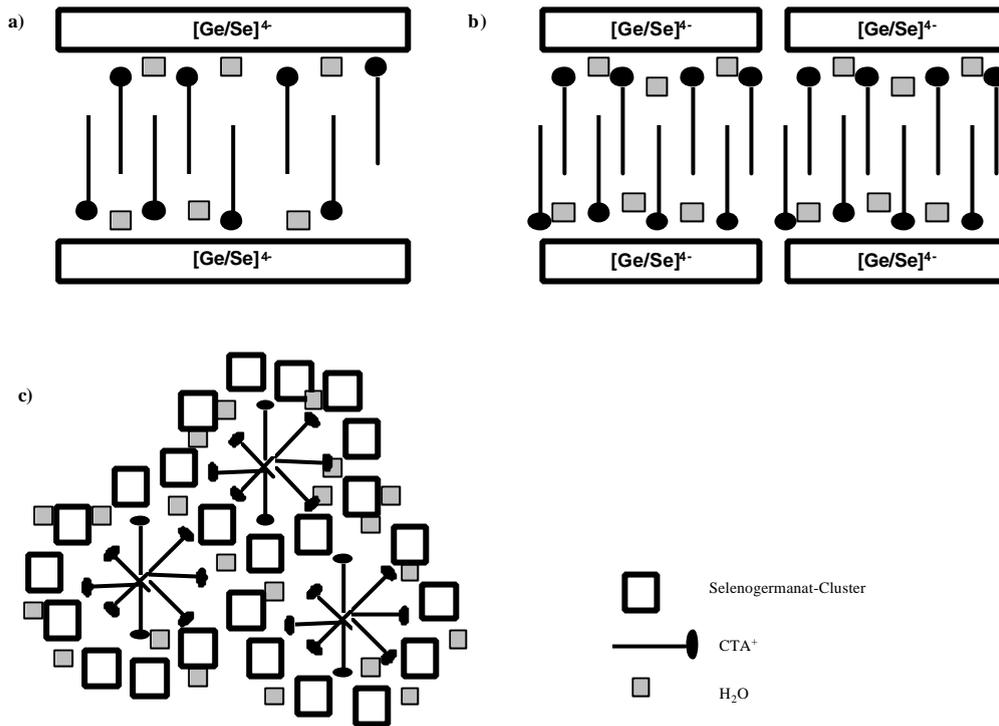
Die Auswahl dieses Systems erfolgte aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu entsprechenden Silicaten, deren Strukturierung im Nanometerbereich bereits erfolgreich durchgeführt wurde.

In Abhängigkeit von den verwendeten Synthesebedingungen und unter Verwendung von supramolekularen Aggregaten langkettiger Tenside konnten hier verschiedene Produkte unterschiedlicher Symmetrien erhalten werden.

Um zu einer Strukturierung der Selenogermanate zu gelangen, sind zwei gänzlich voneinander verschiedene Synthesewege beschrieben worden.

Eine Synthesestrategie bestand in der Umsetzung der amorphen Verbindung GeSe_2 mit einem organischen Strukturdirektor unter hydrothermalen Bedingungen. Sowohl unter Verwendung von kationischen als auch von neutralen Strukturdirektoren konnten so schichtartige Verbindungen synthetisiert werden.

Als gänzlich neuer Syntheseweg zum Erhalt von mesostrukturierten Verbindungen wurde hier erstmals eine Fällungsreaktion eingesetzt, welche das gewünschte Produkt mit Hilfe von Selenwasserstoff aus einer flüssigkristallinen Phase, gebildet aus einem kationischen Tensid in Formamid, lieferte. Mit dem Einsatz von verschiedenen Germanium(IV)-Salzen in der Fällungsreaktion konnten Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. In Abhängigkeit des Anteils des in das mesostrukturierte Selenogermanat eingebauten Tensides konnten Feststoffe mit einem unterschiedlichen Kondensationsgrad der anorganischen Selenogermanatbaueinheiten erhalten werden. Eine genauere Analyse der Nahordnung in diesen Kompositen zeigte, daß es sich in den tensidarmen Produkten um relativ große Selenogermanatcluster handelt, welche in ihrem Aufbau dem amorphen GeSe_2 ähneln (s. Modell, a)). Tensidreichere Produkte stellten sich als eine Anordnung von kleineren adamantanartigen Selenogermanatclustern, welche nicht sehr stark untereinander vernetzt waren, dar. Die Anordnung dieser Tensid-Cluster-Paare in den tensidreichen Kompositen des Systems waren einerseits ungeordnet, andererseits konnten hier jedoch erstmals hexagonale Anordnungen erhalten werden (s. Modell, b) und c)). Eine Entfernung des Tensides mit Hilfe einer Extraktion mit Cyclohexan führte zum Erhalt einer spezifischen inneren Oberfläche.



*Modell der unterschiedlichen mesostrukturierten Selenogermanate
a) tensidarm, ungeordnet b) tensidreich, ungeordnet c) tensidreich, hexagonal*

Es konnte insgesamt in dieser Arbeit ein breiter Überblick über die Möglichkeiten verschiedener Synthesestrategien zur Herstellung von mesostrukturierten Selenogermanaten gewonnen werden. Mit dem Einsatz einer neuen Methode im Bereich der Arbeiten mit strukturdirigierenden Tensiden wurde eine vielversprechende neue Möglichkeit aufgezeigt, mesoporöse Verbindungen zu synthetisieren.

Danke

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. M. Fröba möchte ich ganz herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und die Bereitstellung der notwendigen technischen und finanziellen Mittel danken, ohne die ein Gelingen dieser Arbeit undenkbar gewesen wäre. Danke auch für die Eröffnung der vielen Möglichkeiten, Ergebnisse dieser Arbeit im Rahmen von wissenschaftlichen Veranstaltungen vorzustellen.

Dank auch an den gesamten Arbeitskreis von Michael Fröba in Hamburg - namentlich Olaf, Ralf, Nadine, Michael und Felix - für die lockere Atmosphäre und die immerwährende gute Stimmung, die dazu beigetragen hat, daß das Labor (fast) zum ersten Wohnsitz wurde.

Ein großes Dankeschön geht an Uta Sazama für ihre aufopferungsvolle Bereitschaft, unwissenden Doktorandinnen mit viel Geduld bei den alltäglichen Problemen im Labor unter die Arme zu greifen. Uta, durch Dich habe ich endlich richtig gelernt, wie eine Ölpumpe funktioniert.

Auch wenn Sigrid Zeckert nun schon seit einiger Zeit nicht mehr unsere gute Fee ist, so sei ihr doch auf diesem Wege noch einmal herzlichst gedankt für all die kleinen Selbstverständlichkeiten, die das Unileben um so vieles erleichtert haben.

Weiterhin gilt mein Dank den vielen helfenden Händen der verschiedenen Institutionen des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg. Dank in diesem Rahmen an die Mitglieder der Analytikabteilung, die geduldig meine etwas „streng riechenden“ Proben untersucht haben; Dank an Frank Meyberg für die Unterstützung bei der Entwicklung spezieller Analyseverfahren für meine Produkte; Dank an Heinz Graeske, für die immerwährende Hilfsbereitschaft bei allen kleinen und großen Einkaufswünschen. Ebenso gilt ein großer Dank dem Hamburger Synchrotron Strahlungslabor HASYLAB für die Bereitstellung von Meßzeit, sowie den einzelnen beamline Betreuern für die Unterstützung vor Ort.

Desweiteren einen ganz herzlichen Dank an die Arbeitsgruppe von Prof. Heimbrodt an der Universität Marburg, insbesondere an Limei und Peter Klar, für die vielen, vielen Ramanmessungen und jegliche Unterstützung bei der Interpretation derselben.

Meinen Eltern einen großen Dank für die Unterstützung über all die Jahre meines Studentendaseins hinweg. Schön, daß ihr immer an mich geglaubt habt.

Last but not least, ein dickes Dankeschön an Holger, der es gerade in der Endphase dieser Arbeit immer wieder verstanden hat, mich wenn nötig zu motivieren, aber auch dafür gesorgt hat, daß die Entspannung nicht ganz zu kurz kam. Nun ist es vollbracht. Du weißt ja, „Alles wird gut“!

Lebenslauf

Name: Daniela Kempe

Geburtsdatum / -ort: 12.01.1970 in Kappeln

Schulbildung

1976 - 1980 Grundschule in Kappeln
1980 - 1989 Klaus-Harms-Gymnasium in Kappeln

Berufsausbildung/-tätigkeit

Aug. 1989 - Febr.1992 Ausbildung zur Chemielaborantin bei der Beiersdorf AG, Hamburg
März 1992 - März 1993 Chemielaborantin bei der Beiersdorf-Lilly-GmbH, Hamburg

Studium

April 1993 -März 1998 Studium der Chemie an der Universität Hamburg
Abschluß Diplomchemikerin
Diplomarbeit unter Anleitung von Dr. M. Fröba
Thema: Synthese und Charakterisierung mesostrukturierter Selenogermanate
seit April 1998 Anfertigung der Dissertation am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie an der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Fröba
seit 1998 Unterstützung der Dissertation durch ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie

studentische Tätigkeiten

Organisation und Durchführung des meßtechnischen Praktikums für Studenten der Ingenieurwissenschaften im 4. Semester an der Technischen Universität Hamburg-Harburg

Lehrauftrag zur Ausbildung von Medizinern im Anorganischen Praktikum

Beiträge auf wissenschaftlichen Veranstaltungen

- | | |
|------|--|
| 1998 | Posterbeitrag
„Nanostrukturierte Selenogermanat / Tensid -Composit-
verbindungen“ im Rahmen der 9. Vortragstagung der
Fachgruppe Festkörperchemie innerhalb der GDCh in
Saarbrücken |
| 1998 | Posterbeitrag
„Nanostructured Selenogermanate / Surfactant Hybrid
Materials“ im Rahmen des Fall Meeting`s der Materials
Research Society in Boston / Massachusetts |
| 1999 | Vortrag
im Rahmen des Workshops „Neue Materialien mit
sensorischen Eigenschaften : Cluster in porösen Matrizen und
dünne Schichten organischer Halbleiter“ mit dem Titel
„Mesostrukturierte Germaniumdiselenid - Tensid - Hybrid-
materialien“ in Worpswede / Bremen |
| 1999 | Posterbeitrag
„Germanium Diselenide / Surfactant Hybrid Materials“ anlässlich
des 27 th GDCh General Meeting in Berlin |
| 2000 | Vortrag
anlässlich des 3. Norddeutschen Doktoranden-kolloquiums mit
dem Thema „Mesostrukturierte Germaniumdiselenid-Tensid-
Hybridmaterialien“ in Rissen bei Hamburg |
| 2000 | Posterbeitrag
„Nanostructured Germanium Selenide / Surfactant Hybrid
Materials“ im Rahmen der Tagung „Access in Nanoporous
Materials-II“ in Banff / Alberta |

Publikationen

“X-ray Absorption Spectroscopic Studies on Mesostructured Selenogermanates“

D. Kempe and M.Fröba

HASYLAB Annual Report 1998

“Organic template directed growth of one- and two-dimensional GeX₂/template
superstructures (X=S, Se)“

P. Klar, L. Chen, W. Heimbrod, N. Oberender, D. Kempe, M.Fröba,

Appl. Phys. Lett. **2000**, *77*, 24, 3965-3967

“The effect of inorganic salts on the formation of liquid-crystalline phases in non-aqueous
solution“

D. Kempe, S.S.Funari and M. Fröba

HASYLAB Annual Report 2000