

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.

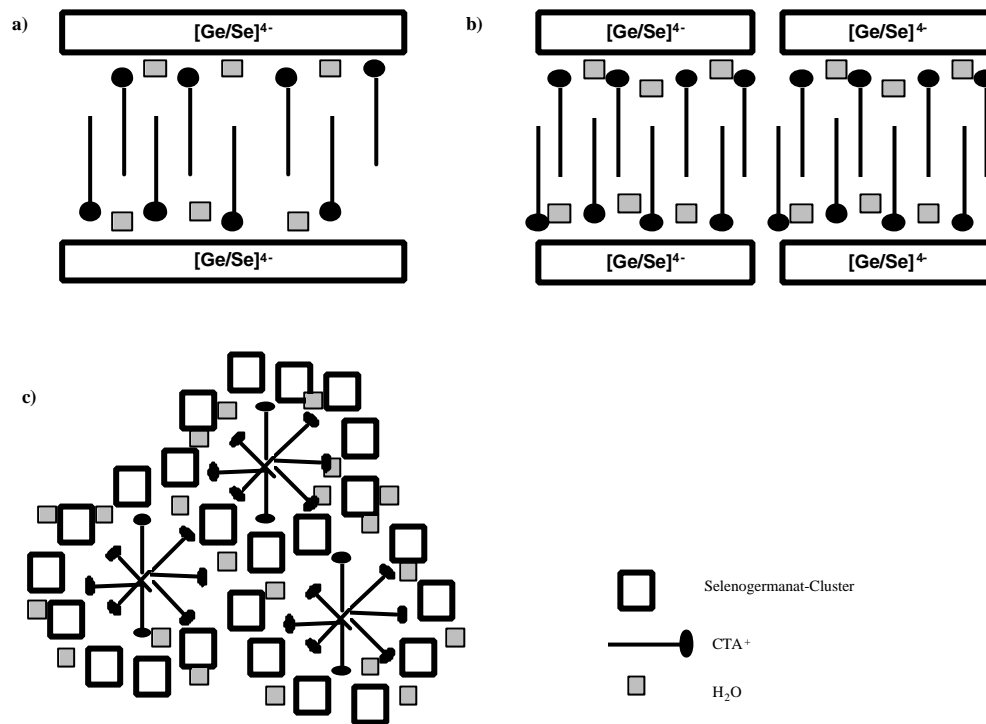


Abbildung 5-1: Modell der verschiedenen erhaltenen mesostrukturierten Selenogermanate
 a) tensidarm, ungeordnet b) tensidreich, ungeordnet c) tensidreich, hexagonal

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).

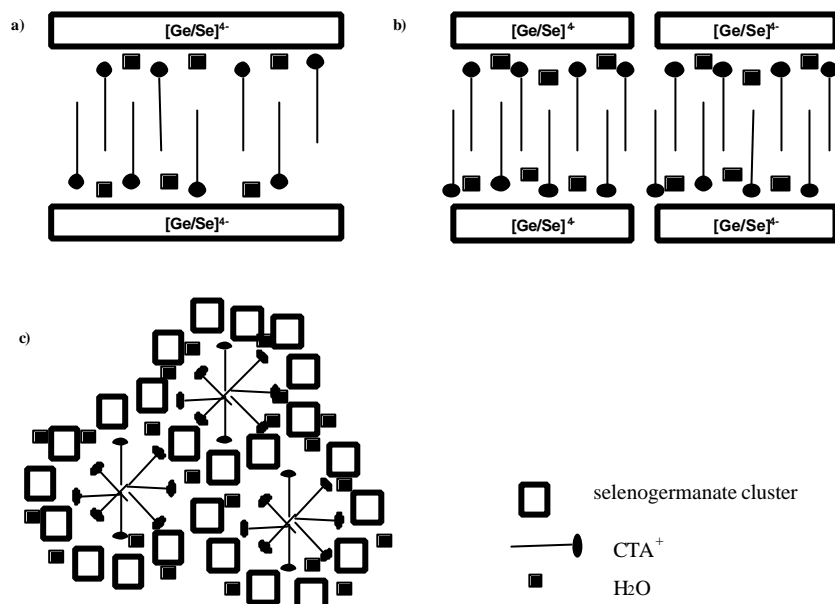


Figure 6-1: Model of the different mesostructured selenogermanates
a) disordered, low content of surfactant b) disordered, high content of surfactant
c) hexagonal, high content of surfactant

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.