

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt neue Materialien

**Untersuchungen der Phasensysteme Alkalimetall-Silicium und -Germanium
zur Herstellung von reaktiven Elementmodifikationen**

Florian Johannes Kiefer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.- Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.- Prof. Dr. Th. F. Fässler
2. Univ.- Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 09.06.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 05.07.2010 angenommen.

*“Experience is what you get
when you didn’t get what you wanted!”*

Randy Pausch, “The last lecture”

Mein Dank gilt

Ganz besonders meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas F. Fässler für die Aufnahme als Doktorand an seinen Lehrstuhl und die wissenschaftliche wie persönliche Förderung.

Meinen Kollegen Stephan, Florian, Viktor, Jian Quang, Sung Jin, Andreas, Annette, Peggy, Sandra, meiner Laborehefrau Bele, Lisa, Saskia, Markus, Christian, Mike, Sebi, IURA, Lucia, Gabi, Ingrid, Ulla, Volodya, Andrea, Frank, Dieter und Daniel für Hilfe in vielen Bereichen und eine schöne Zeit.

Besonders Antti Karttunen für die quantenmechanischen Berechnungen und Bernhard Wahl für Hilfe bei der Kristallographie

Manuela für stete Hilfe im Bürokratendschangel.

Den Studenten und Azubis, die Projekte mit mir durchgeführt haben und von denen ich oft genauso viel gelernt habe wie sie hoffentlich von mir: Bianca Ludwig, Daniel Betz, Valentina Korinth, Maria Rye-Johnson, Markus Waibel, Michael Zeilinger, Kumalasetty Ganesh Kumar, Veronika Beil und Ilona Krüger.

Den Mitarbeitern der TU München und meinen Mitdoktoranden in anderen Lehrstühlen für die oft unkonventionelle Hilfe und ein angenehmes Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt hierbei Thomas Reiner für Rat und Tat bei NMR und in allen Lebenslagen.

Unseren Kooperationspartnern

Prof. Tarascon aus Amiens für elektrochemische Messungen an $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ und *allo*-Ge, Prof. Scherer aus Augsburg für Leitfähigkeitsmessungen, Prof. Häussermann aus Arizona für die Messung von Ramanspektren, Prof. Kuntscher aus Augsburg und Ihrer Doktorandin Jihan Ebad Allah für IR-Messungen, Prof. Stutzmann vom WSI in Garching für IR-Messungen, Prof. Bein von der LMU München und besonders Dr. Markus Döblinger für TEM-Messungen und Hilfe bei deren Auswertung.

Den Professoren der TU München Rainer Niewa, Fritz Kühn und Johann Plank für die Mitbenutzung ihrer Geräte. Ebenso Dr. E. Herdtweck für Hilfe bei der Einkristalldiffraktometrie.

Meinem Gast-Professor in Japan, Prof. S. Fukuzumi für die Einladung an seinen Lehrstuhl und die großartigen Möglichkeiten die er mir geboten hat. Den Mitarbeitern seines Arbeitskreises für die herzliche Aufnahme und Hilfe in wissenschaftlichen und kulturellen Fragen. Besonders Dr. Tomoyoshi Suenobu, Masataka Ohtani, Motonobu Murakami, und Atsutoshi Yokoyama.

Der Stiftung der Deutschen Wirtschaft für die finanzielle Unterstützung und den Blick über den Tellerrand. Besonders Frau Carolin Silbernagl und meinen Mitstipendiaten aus München.

Allen fleißigen Korrekturlesern.

Meiner Familie, meinen Senseis, meinen Freunden und meiner Freundin Sabine für die Begleitung auf einem langen Weg.

1	Einleitung	1
1.1	Verwendung von Silicium und Germanium in der Photovoltaik	1
1.2	Modifikationen des Silicium	7
1.3	Modifikationen des Germaniums	8
1.4	Motivation der vorliegenden Arbeit	10
	Literatur zu Kapitel 1	12
2	Li₇Ge₁₂	16
2.1	Das System Lithium-Germanium	16
2.2.	Synthese von Li ₇ Ge ₁₂	17
2.3	Umsetzung von Li ₇ Ge ₁₂ zu <i>allo</i> -Germanium	19
2.3.1	Übersicht über die Reaktionen zu <i>allo</i> -Germanium	19
2.3.2	Umsetzung von Li ₇ Ge ₁₂ mit Benzophenon und aprotischen Lösemitteln	20
2.3.3	Reaktion in ionischen Flüssigkeiten	22
2.3.4	Weitere Reaktionen mit Li ₇ Ge ₁₂	23
2.4	Bestimmung des Redox-Potentials von Li ₇ Ge ₁₂	23
2.5	Zusammenfassung	25
	Literatur zu Kapitel 2	26
3	<i>Allo</i>-Germanium	28
3.1	Kenntnisstand	28
3.2	Synthese von <i>allo</i> -Germanium	28
3.3	Aufklärung der Struktur von <i>allo</i> -Germanium	30
3.3.1.	Verbesserung der Strukturlösung mit TEM	34
3.3.2	Quantenmechanische Berechnungen zur Strukturlösung	36
3.3.2.1	Vorüberlegungen zu möglichen Verknüpfungsmustern	36
3.3.2.2	Vergleich der theoretischen Modelle mit experimentellen Daten	40
3.4.	Untersuchung des magnetischen Verhaltens	46
3.5.	Vergleich der Reaktivität von <i>allo</i> -Germanium und α -Germanium am Beispiel der A ₄ Ge ₄ -Phasen	49
3.5.1	Die A ₄ Ge ₄ -Phasen: Historie und Nutzung	49
3.5.2	Reaktion der Alkalimetalle mit α -Germanium und <i>allo</i> -Germanium	50
3.5.2.1	Umsetzungen mit α -Germanium	51
3.5.2.2	Umsetzungen mit <i>allo</i> -Germanium	51
3.6	Weitere Reaktionen mit <i>allo</i> -Germanium	53
3.7	Zusammenfassung	53
	Literatur zu Kapitel 3	56
4	4<i>H</i>-Germanium	60
4.1	Kenntnisstand	60
4.2	Temperaturinduzierte Phasenumwandlungen ausgehend von <i>allo</i> -Germanium	61
4.2.1	Beobachtung des Phasenübergangs mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie	61
4.2.1.1	Untersuchung der Umwandlung bei steigender Temperatur	61

4.2.1.2	Untersuchung der Umwandlung bei konstanter Temperatur	64
4.2.1.3	Untersuchung der Umsetzungen bei langer Reaktionszeit	66
4.2.2	DTA-Messungen zur Umwandlung von <i>allo</i> -Germanium zu <i>4H</i> -Germanium	68
4.3	Struktur von <i>4H</i> -Germanium	70
4.4	Physikalische Eigenschaften	73
4.4.1	Leitfähigkeitsmessungen	73
4.4.2	Quantenmechanische Berechnung der Bandstruktur	76
4.4.3	<i>Raman</i> -Spektren	77
4.4.4	Magnetisches Verhalten	81
4.5	Zusammenfassung	82
	Literatur zu Kapitel 4	84
5	Synthese von Li_3NaSi_6 und Umsetzung zu <i>allo</i>-Silicium	86
5.1	Die Phasensysteme Li-Si, Li-Na und Li-Na-Si	86
5.2	Synthese von Li_3NaSi_6	88
5.3	Struktur und <i>Rietveld</i> -Verfeinerung von Li_3NaSi_6	89
5.4	Reaktionen von Li_3NaSi_6 zu <i>allo</i> -Silicium	92
5.4.1	Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Benzophenon	93
5.4.2	Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Isopropanol	95
5.4.3	Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Wasser und Säuren	96
5.4.4	Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Quecksilber	98
5.5	Bestimmung des Redox-Potentials von Li_3NaSi_6	98
5.6	Zusammenfassung	99
	Literatur zu Kapitel 5	101
6	Zusammenfassung und Ausblick	103
7	Experimenteller Teil	106
7.1	Verwendete Arbeitsmethoden	106
7.1.1	Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss	106
7.1.2	Ampullenpräparation	106
7.1.3	Präparation von Presslingen	107
7.1.4	Arbeiten in Glasampullen	108
7.1.5	Verwendete Öfen	108
7.1.6	Monoplanetenmühle	110
7.1.7	Verwendete Chemikalien	110
7.2.	Verwendete Messmethoden	113
7.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	113
7.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie, TEM / EELS	114
7.2.3	Differenz-Thermo-Analyse, DTA	115
7.2.4	Rasterelektronenmikroskopie, REM und EDX	115
7.2.5	Electron Spin Resonance Spectroscopy, ESR	115
7.2.6	UV-Vis-Spektroskopie	115
7.2.7	<i>Raman</i> -Spektroskopie	115
7.2.8	SQUID-Magnetometer	116
7.2.9	Massenspektrometrie	116
7.2.10	Quantenmechanische Berechnungen	116
7.2.11	Elementaranalysen	117

7.2.12	Leitfähigkeitsmessungen	117
7.3.	Einzelne Ansätze und Verfahren	118
7.3.1	Zu Kapitel 2, $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$	118
7.3.2	Zu Kapitel 3, <i>Allo</i> -Germanium	121
7.3.3	Zu Kapitel 4, <i>4H</i> -Germanium	123
7.3.4	Zu Kapitel 5, Li_3NaSi_6	123
7.4	Verwendete Programme zum Erstellen dieser Arbeit	127
	Literatur zu Kapitel 7	128
8	Anhang	129
8.1	Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ und Umsetzungen zu <i>allo</i> -Germanium	129
8.2	Versuche zu funktionalisierten Ge-Spezies ausgehend von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$	131
8.3	Solvothermale Ansätze	131
8.4	Versuche zu Ge-Clustern in Lösung	132
	8.4.1 Flüssiges Ammoniak als Lösemittel	132
	8.4.2 Reaktion von <i>allo</i> -Germanium in Kronenetherschmelzen	133
8.5	Reaktion mit funktionalisierten Alkylhalogeniden	134
8.6	Versuche zum Elektronenübertrag auf <i>allo</i> -Germanium	135
8.7	Atomkoordinaten von Li_3NaSi_6 aus der Rietveld-Verfeinerung	137
8.8	Vergleich der Reflexpositionen von <i>allo</i> -Silicium und NbSi_2	137
	Literatur zu Kapitel 8	139
	Lebenslauf	140
	Liste der Veröffentlichungen	141

Abkürzungsverzeichnis

-Ac	Acetat
(BNA) ₂	1-Benzyl-1,4-Hydronikotinamid Dimer
CSCNT	Cup Shaped Carbon Nanotubes
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DFT-LDA	Density Functional Theory - Local Density Approximation
DPPH	2,2 Diphenyl-1-pikrylhydrazyl
DTA	Differenz Thermo Analyse
DTAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
en	Ethylendiamin
ESR	Electron Spin Resonance Spektroskopie
Et-	Ethylen-
FWHM	Full Width Half Maximum
GGA	Generalized Gradient Approximation
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INS	Inelastic Neutron Scattering
IR	Infrarot
KZ	Koordinationszahl
LO-TO	Longitudinal optical – transverse optical
Me-	Methylen-
MIT	Massachusetts Institute of Technology
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	Selected Area Electron Diffraction
Sdp	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
SVP	Split Valence Basissatz in Gaussian
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UNSW	University of New South Wales
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
VRH	Variable Range Hopping

1 Einleitung

1.1 Verwendung von Silicium und Germanium in der Photovoltaik

Die massive Abnahme fossiler Brennstoffe in den letzten Jahrzehnten und die damit verbundenen Probleme wie der Treibhauseffekt und schwankende Energiepreise haben das Augenmerk von Politik, Öffentlichkeit und Forschung auf alternative und erneuerbare Energien gelenkt. Neben Wasser- und Windkraft, Geothermie und Biomasse liegt die große Hoffnung zur Energieversorgung der Zukunft in der Nutzung von Sonnenenergie. Diese stellt als omnipräsenter, nicht abnehmender Energielieferant die umweltverträglichste Variante der Energiegewinnung dar. Systeme, die ohne Nachschubversorgung auskommen müssen, so zum Beispiel Satelliten und Messstationen in entlegenen Gegenden wie der Arktis, funktionieren schon heute ausschließlich mit Sonnenenergie und Photovoltaik.¹ Prof. *Daniel G. Nocera* am MIT sieht die Zukunft der Energieversorgung in einer Mischung aus Solarzellen zur Stromerzeugung, gekoppelt mit künstlicher Photosynthese, das bedeutet der Aufspaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, und einer Brennstoffzelle. Dieses System könnte jeder Haushalt dezentral betreiben.² Um diese Vision zu verwirklichen, benötigt man effiziente und billige Solarzellen. Trotz diverser Vorstöße in den Bereich der organischen Solarzellen³⁻⁹ und der III-V-Halbleiter-Solarzellen („*single-*“ oder „*multi-junction*“, auch CdTe oder chalcopyrite Solarzellen)¹⁰⁻¹⁴ bilden Solarzellen aus Silicium bis dato und wohl auch zukünftig die Basis für die Anwendung in der breiten Masse. Silicium als, neben Sauerstoff, häufigstes und damit sehr gut verfügbares Element der Erdkruste (Sauerstoff 48.9 %, Silicium 26.3 %)¹⁵ ist alternativlos. Trotz allem treten bislang vielschichtige Probleme mit Silicium-Solarzellen auf. Die Physik stellt bereits die Grenzen der Effizienz einer Silicium-Solarzelle auf. Neben dem *Shockley-Queisser-Limit*¹ eines ultimativen Wirkungsgrades von 44 % für die Wandlung der Lichtstrahlung in elektrische Leitung und dem Effizienzverlust durch die indirekte Bandlücke von α -Silicium,^a existieren

^a Die indirekte Bandlücke verhindert den direkten Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband durch Anregung mit einem Photon. Zusätzlich wird dazu zur Impulserhaltung ein Phonon benötigt. Übergänge in einer indirekten Bandlücke haben dadurch eine geringere Wahrscheinlichkeit als die in einer direkten Bandlücke, Effizienzverlust resultiert.

diverse Effekte im Material, die zu einem Energieverlust führen. So verringern zum Beispiel *Auger*- und Strahlende Rekombination, Absorption und Thermalisierungsverluste die Effizienz.^{1, 16} Bereits aus diesen, vom Aufbau der Solarzelle unabhängigen Bedingungen, ergibt sich ein maximaler Wirkungsgrad von circa 30 %. Hinzu kommen Effekte wie Abschattung durch Elektroden oder Reflexion an der Oberfläche. Der zurzeit tatsächlich mit Silicium-Solarzellen erzielte Wirkungsgrad liegt bei etwa 25 % (kristalline Silicium-Solarzelle der *University of New South Wales*).^{10, 17} In Gebrauch sind heutzutage hauptsächlich (mono-)kristalline und

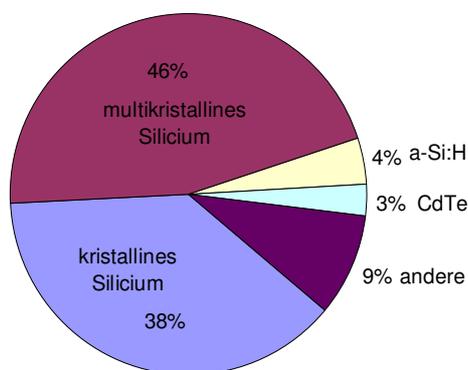


Abb. 1.1: Anteil unterschiedlicher Solarzellen am Weltmarkt. Grafik nach Literatur.¹⁰

multikristalline Silicium-Solarzellen (Abbildung 1.1).¹⁰ Kristalline Silicium-Solarzellen werden bereits seit ihrer Einführung 1954 nach einem ähnlichen Schema aufgebaut (siehe Abbildung 1.2).¹⁸ Aus einem Silicium-Einkristall werden Scheiben geschnitten, die aufgrund der geringen optischen Absorption des Materials, bedingt durch die indirekte Bandlücke, mindestens 200

µm Schichtdicke besitzen müssen. Reflexion an der Oberfläche wird durch Behandlung mit Natronlauge minimiert. Der „*p-n*“-Übergang wird durch Dotieren des Siliciums mit Phosphor (*n*-Typ) und Beschichtung der Rückschicht mit

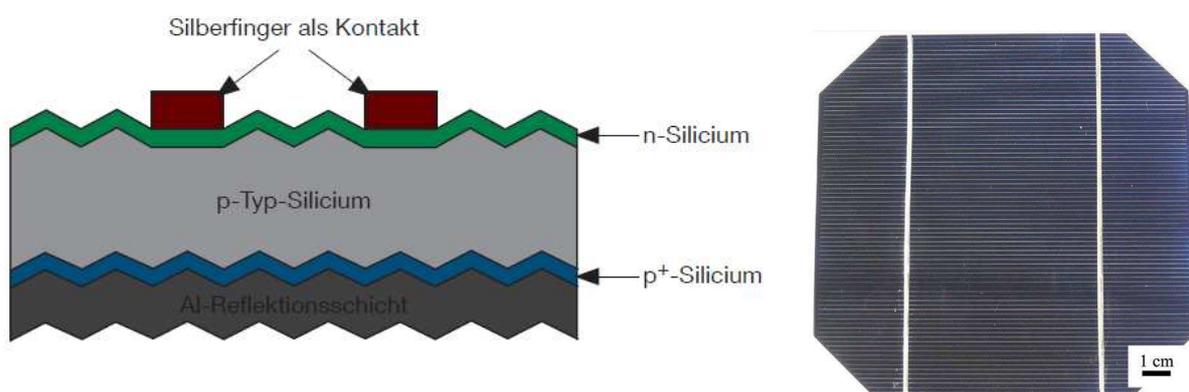


Abb. 1.2: Schematischer Aufbau und Beispiel einer kristallinen Silicium-Solarzelle. Eine dünne Schicht *n*-Typ Silicium wird durch Oberflächendotierung mit Phosphor erzeugt, der *p*-Typ durch thermische Nachbehandlung des Rohlings mit Aluminium. Grafik nach Literatur.¹⁰

Aluminium und anschließender thermischer Nachbehandlung (*p*-Typ und Reflektionsschicht) gewährleistet. Silberfinger werden als elektrische Abnehmer auf der *n*-Schicht aufgedampft, eine Beschichtung aus Titandioxid oder Siliciumnitrid

dient als Antireflectionsschicht. An der Kontaktfläche von Silicium zum Silber-Abnehmer treten Verluste auf und die Effizienz wird geringer. Bei *UNSW*-Solarzellen (*Green* und Arbeitskreis der *University of New South Wales*) sind zur Lösung dieses Problems die Silberfinger in das Material versenkt (Abbildung 1.3).¹⁰

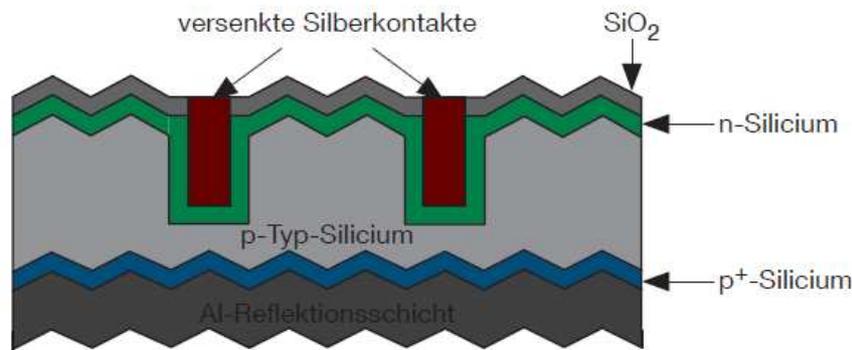


Abb. 1.3: Schematischer Aufbau einer *UNSW*-Solarzelle. Grafik nach Literatur.¹⁰

Solarzellen aus multikristallinem Silicium (Abbildung 1.4) werden ebenfalls aus Blöcken geschnitten. Die Herstellungsweise des multikristallinen Siliciums lässt auch eine Rechteckform und damit eine bessere Flächennutzung zu. Die Wirkungsweise ist äquivalent. Vorteil der Zellen sind geringere Kosten (ca. 80 % der kristallinen Zellen) bei ähnlicher Effizienz (2-3 % unter der von kristallinem Silicium). Außerdem wirken sich eine bessere Handhabbarkeit aufgrund der Rechteckform und die geringere Sensitivität gegenüber der Reinheit des verwendeten Silicium-Rohmaterials positiv aus.¹⁰

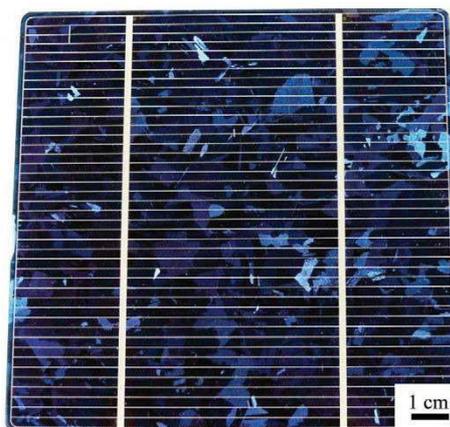


Abb. 1.4: Solarzelle aus multikristallinem Silicium. Grafik nach Literatur.¹⁰

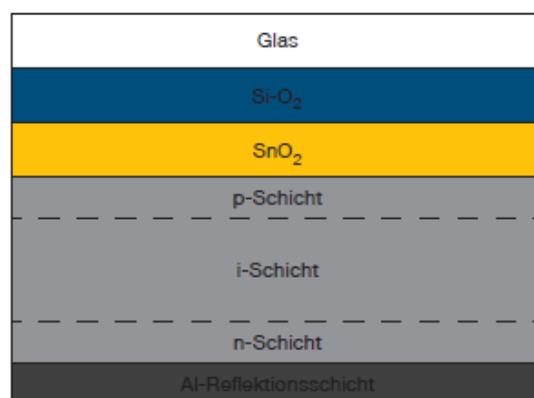


Abb. 1.5: Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-Solarzelle. Grafik nach Literatur.¹⁰

Solarzellen aus amorphem Silicium werden über *PECVD* (*plasma enhanced chemical vapour deposition*) auf einen festen Untergrund, wie Glas, oder auf flexiblen

Untergrund, wie Metallfilme oder Plastik, aufgetragen. Bei dem in Solarzellen verwendeten amorphen Silicium handelt es sich um hydrogeniertes amorphes Silicium ($a\text{-Si:H}$) mit 5-20 % Wasserstoff, der die freibleibenden Bindungen (*dangling bonds*), die beim Prozess der zufälligen Abscheidung entstehen, absättigt. $a\text{-Si:H}$ besitzt eine direkte Bandlücke von 1.7-1.9 eV und einen hohen Absorptionskoeffizienten. Wenige Mikrometer Material reichen aus, um den Großteil des eingestrahlten Lichts zu nutzen. Dies reduziert den Materialaufwand und damit die Kosten. Diese sogenannten Dünnschicht-Solarzellen gewannen von 1976 an größere Bedeutung.¹⁸ Die meisten gebräuchlichen Solarzellen dieses Typs besitzen einen $p\text{-i-n}$ Aufbau (Abbildung 1.5).¹⁰ Aufgrund des *Staebler-Wronsky-Effekts*^{b, 19} werden meist „*double junction*“ oder „*triple junction*“ Strukturen verwendet (Abbildung 1.6 a und b).¹⁰ Die Bandlücken der beteiligten „ i -Schichten“ (i = intrinsisch) werden gezielt verändert. Durch Einbau von Germanium entsteht eine kleinere Bandlücke, durch Einbau von Kohlenstoff wird die Bandlücke größer. Bei der Abscheidung aus dem Gasstrom werden durch die Zugabe von Additiven $a\text{-SiGe:H}$ und $a\text{-SiC:H}$ hergestellt. Über die unterschiedlichen Konzentrationen kann die Bandlücke bis zu einem gewissen Grad eingestellt werden.¹⁸

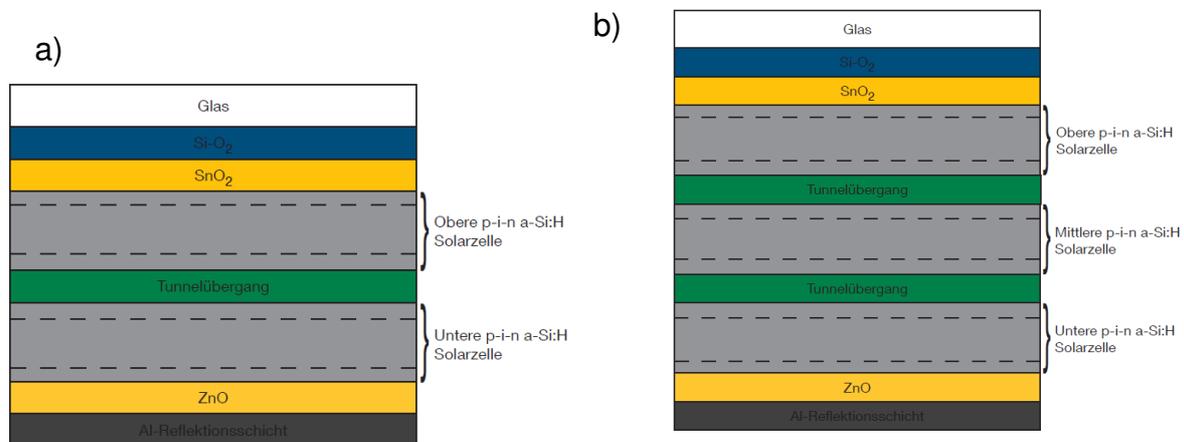


Abb. 1.6 a): *Double-* und b) *Triple-junction* Solarzelle. Grafik nach Literatur.¹⁰

^b Bei Belichtung verringert sich die Anzahl der Ladungsträger drastisch. Ausgelöst wird dies durch die Zerstörung kovalenter Si-H Bindungen und damit entstehender „*dangling-bonds*“. Diese wirken als Rekombinationszentren. Der Effekt ist reversibel und kann durch thermische Nachbehandlung bei 423 K rückgängig gemacht werden.

Ein Hybrid zwischen amorphem Silicium und mikrokristallinem Silicium im Tandem (in der Literatur als „*micro-morph-device*“ bezeichnet) verspricht noch einmal erhöhte Licht-Ausbeuten.¹⁰ Auf „*multi-junction devices*“ soll hier nur kurz eingegangen



Abb. 1.7: „Multi-junction-Solarzelle auf III-V-Halbleiter und Germanium Basis. Grafik nach Literatur.¹⁰

werden, da diese meist eine Anordnung verschiedener III-V-Halbleiter (GaAs / GaSb) sind. Diese Tandem-Solarzellen erreichen Effizienzen von über 30 %. Neue Entwicklungen deuten auf das große Potential von Germanium-Materialien in diesem Bereich hin (Abbildung 1.7).²⁰ Neueste Forschungsansätze beschäftigen sich weiter mit den Limitierungen von Silicium-Solarzellen und versuchen diese zu umgehen. „Hot carrier solar cells“, neuartige „silicon based tandem cells“ mit Nano-Silicium oder „*Silicion Quantum Dot Nano-structures*“^c weisen neue Wege zu

effizienteren und kostengünstigeren Solarzellen auf Silicium-Basis.^{21, 22}

Bislang werden Solarzellen noch über energetisch sehr ungünstige Verfahren hergestellt. Die Verwendung neuer Materialien mit geeigneten Bandlücken und einfachen Syntheserouten kann eine Lösung für viele der drängenden Probleme darstellen. Hierzu wird das Verständnis intrinsischer Halbleiter eine entscheidende Rolle spielen. Die Vielfalt von Germanium-Allotropen und Germanium-basierten Materialien kann zu diesem Verständnis einen großen Teil beitragen. Kristallines α -Germanium ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 0.66 eV (bei 300 K, 0.74 eV bei 0 K).²³ Seine Kapazität in der technischen Anwendung ist damit stark begrenzt. Alle technisch relevanten Halbleiter, wie die III-V-Halbleiter (GaAs u.ä.) besitzen eine direkte Bandlücke. Die Synthese eines elementaren Halbleiters

^c Nanokristalle von Silicium mit Durchmessern von 7 nm oder geringer, die in eine Matrix von SiO₂ oder Si₃N₄ eingebettet werden, wirken als Quantenpunkte. Werden sie in geeignetem Abstand platziert, überlagern sich ihre Wellenfunktionen und sie formen ein Überstrukturgitter. Die konkreten Zustände verschmieren zu Bändern, einem Mini-Band mit einer Bandlücke, die größer als die von Silicium ist. Diese Materialien können dann wiederum in Tandem-Zellen mit Silicium gekoppelt werden.

mit einer direkten Bandlücke bleibt eine Herausforderung der Synthesechemie.^{24, 25} Im Vergleich zu α -Germanium hat clathrat-artiges Germanium eine kleinere und direkte Bandlücke ($E_g = 0.6$ eV bei 300 K),²⁶ wohingegen mesoporöse Formen deutlich größere Bandlücken von 1.4 eV bis 1.5 eV besitzen.²⁷ Die Bandlücke der Germanium-III-Modifikation (ST12 Ge) ist mit 0.35 eV deutlich kleiner.²⁸ Durch Änderung der Struktur und Morphologie ist ein Einstellen der Bandlücke möglich. Auch beim Silicium kennt man solche Effekte. So ist bekannt, dass amorphes und kristallines Silicium deutlich unterschiedliche Bandlücken besitzen. α -Silicium besitzt eine Bandlücke von 1.12 eV, die fast ideal das Spektrum von Sonnenlicht verwerten kann. Im amorphen Silicium sind die Bandlücken deutlich erhöht.²⁹⁻³²

1.2 Modifikationen des Silicium

Silicium ist ein omnipräsentes Element auf der Erde und „Träger des anorganischen Lebens“.¹⁵ Die Vielfältigkeit der Strukturen, die wir in der Natur von Kohlenstoff kennen, wird beim Silicium nur durch das Geschick des Chemikers erlangt.

Die thermodynamisch stabilste Form des Siliciums (α -Silicium, Silicium-I) bildet metallisch glänzende, spröde, dunkelgraue Kristalle (Oktaeder, kubische Diamantstruktur) mit einer Dichte von 2.328 g/cm^3 (Smp. 1683 K, Sdp. 2750 K). Im Gegensatz zu Kohlenstoff existieren beim Silicium keine Graphit- oder Fulleren-Modifikationen. Diese sind aufgrund fehlender Möglichkeit zur $p_\pi p_\pi$ -Bindung auch nicht wahrscheinlich. Silicium-Cluster aus Laserverdampfung existieren, allerdings mit komplizierten Strukturen und nicht äquivalent zu den Kohlenstoff-Clustern.¹⁵

Es sind diverse Hochdruckmodifikationen des Elements bekannt. Ab 13 GPa findet eine Umwandlung in tetragonales β -Silicium (Silicium-II, Dichte 3.286 g/cm^3 , KZ 6, β -Zinn-Struktur) statt. Ab 20 GPa entsteht hexagonales Silicium-V (Dichte 3.56 g/cm^3 , KZ 8), ab 34 GPa Silicium-VI (noch unbekannter Strukturtyp) und ab 43 GPa hexagonales Silicium-VII (Dichte 4.34 g/cm^3 , KZ 12). Bei 78 GPa schließlich liegt kubisches Silicium-VIII in Kupferstruktur („metallisches Silicium“), mit kubisch dichtester Packung (KZ 12) vor.¹⁵

Silicium-II kann bei korrekter Druckverminderung in metastabiles Silicium-III (γ -Silicium, kubisch, Dichte 2.559 g/cm^3 , KZ 4) übergehen. Dieses wiederum lagert sich bei Temperaturen von 473 - 873 K teils in α -, teils in δ -Silicium um (Silicium-IV, hexagonale Diamantstruktur, KZ 4, Dichte 2.33 g/cm^3).¹⁵ Bei sehr schneller Druckverminderung ($<0.1 \text{ s}$) geht Silicium-II in Silicium-VIII und Silicium-IX über.³³

1.3 Modifikationen des Germaniums

Die thermodynamisch stabilste Form des Germaniums (Germanium I, α -Germanium) kristallisiert in einer Diamantstruktur (Ge-Ge-Abstand: 2.445 Å, Dichte 5.323 g/cm³) und schmilzt bei 1250 K (Sdp. 3104 K).³⁴

Bei Normaldruck verhindert die hohe Energiebarriere der kovalenten Bindungen im α -Germanium jegliche thermodynamischen Phasenumwandlungen. Kinetisch bedingte Umwandlungen zu metastabilen Phasen sind aber möglich und wurden bei dem Clathrat-II-analogen Ge(*cF136*)^{d, 26, 35} und auch den hier behandelten 4*H*-Germanium (Ge(*hP8*)) und *allo*-Germanium gefunden.^{36, 37} Eine Aufstellung der bei Normalbedingungen stabilen Germaniumphasen findet sich in Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Allotrope Formen von Germanium mit bekannter Struktur, zusätzlich *allo*-Germanium und 4*H*-Germanium nach Literatur.³⁵

Allotrop (Strukturtyp)	Pearson Symbol	Raumgruppe
α -Ge, I (Diamant)	<i>cF8</i>	<i>Fd-3m</i>
β -Ge, II (β -Sn)	<i>tI4</i>	<i>I4₁/amd</i>
γ -Ge, III (<i>ST12</i>)	<i>tP12</i>	<i>P4₁2₁2/P4₃2₁2</i>
δ -Ge, IV (<i>BC8</i>)	<i>cI16</i>	<i>Ia3</i>
ϵ -Ge, V (Clathrat II)	<i>cF136</i>	<i>Fd-3m</i>
<i>Allo</i> -Ge (noch ungeklärt)		
4 <i>H</i> -Ge (4 <i>H</i> -C)	<i>hP8</i>	<i>P6₃mmc</i>

Amorphes Germanium entsteht beim Abschrecken einer Schmelze von Germanium oder Aufdampfen von Germanium auf gekühlten Flächen. Jedes Germaniumatom ist tetraedrisch umgeben. Die Verknüpfung der Tetraeder ist allerdings unregelmäßig. Die durch den Vorgang entstehenden freien Valenzen werden durch Wasserstoff oder Sauerstoff abgesättigt. Fehlt diese Möglichkeit, durch Abschrecken einer Schmelze von hochreinem Germanium, wandelt sich das entstehende amorphe Germanium nach einiger Zeit unter starker Wärmeentwicklung in α -Germanium um.

^d Zur Nomenklatur der Germaniummodifikationen nach Pearson: Vorangestellt sind zwei Buchstaben, die den *Bravais*-Typ wiedergeben. Der erste, kleingeschriebene, bezeichnet die Kristallklasse und der zweite den Gittertyp. Die Nummer entspricht der Anzahl der Atome in der Elementarzelle. Damit gibt die *Pearson*nomenklatur keine Aussage über die Raumgruppe einer Verbindung.

Eine Graphit- oder Fullerenartige Modifikation ist, wie auch beim Silicium, erwartungsgemäß unbekannt.¹⁵

Diverse Hochdruckmodifikationen sind bekannt (Abbildung 1.8). Bei einem Druck von 10.6 GPa bildet sich aus der α -Modifikation (Ge(*cF8*)) die Hochdruckmodifikation β -Germanium (Ge(*tI4*), Dichte 5.88 g/cm³, KZ 4+2) mit β -Zinn-Struktur.³⁸ Beim Erwärmen geht diese wieder in die kubische α -Modifikation über.

Oberhalb von 75 GPa bildet sich Ge(*oI4*)³⁹ (*Imma* Phase, KZ 4+2+2) aus, bei 80 GPa hexagonal primitives Ge(*hP1*)⁴⁰ (KZ 8). Erhöht man den Druck weiter, erhält man zunächst Ge(*oC16*)⁴¹ (KZ 10 und 11) und schließlich die hexagonal dichteste Packung von Germanium-Atomen, Ge(*hP2*)⁴¹ mit Koordinationszahl 12.

Darüber hinaus sind mit γ -Ge (*ST12*-Ge)^{28, 42-45} und δ -Ge (*BC8*-Ge)⁴⁶ zwei weitere metastabile Modifikationen bekannt, welche aus β -Germanium bei spezieller Druckverminderung erhalten werden können. Ausgehend von ϵ -Ge bzw. γ -Ge durch Einwirken geeigneter Druck- und Temperaturprogramme gelang kürzlich die Synthese von Ge(*hR8*), einer offenen Germanium-Käfigstruktur (Abbildung 1.8).⁴⁷

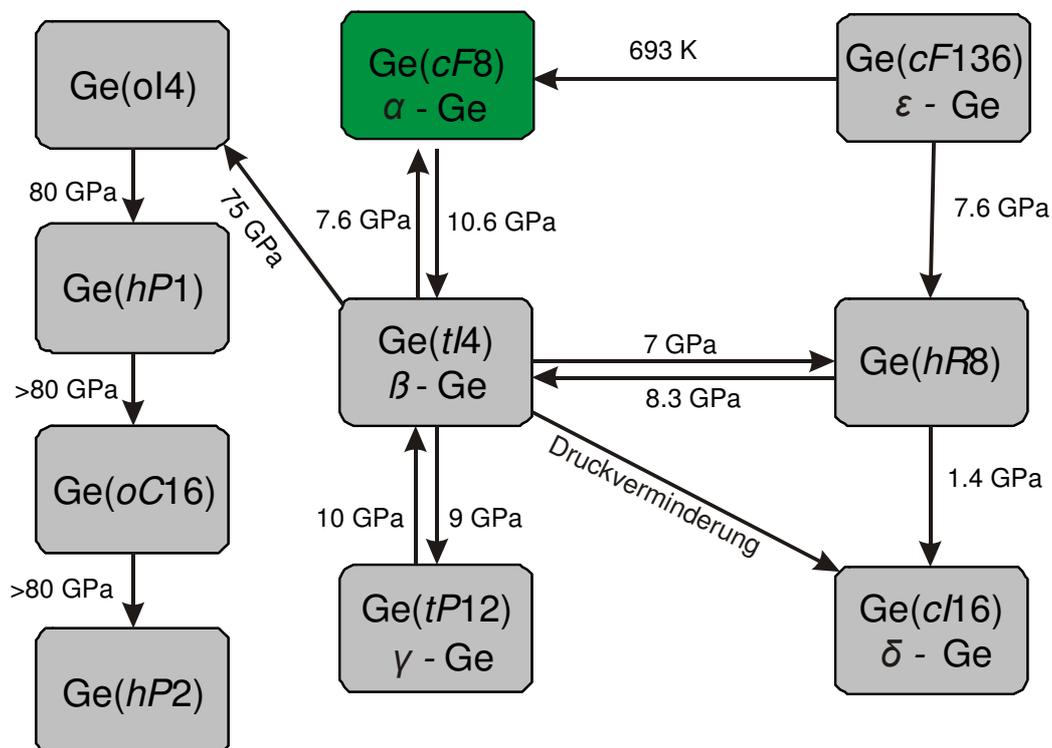


Abb. 1.8: Hochdruckphasen des Germaniums und Übergänge zwischen den Phasen.

1.4 Motivation der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Alkalimetall-Germaniden und -Siliciden und deren weiteren Reaktionen zu reaktiven Elementmodifikationen. Trotz der hohen Attraktivität der Verbindungen des Germaniums und Siliciums scheitern viele industrielle Synthesen an den hohen Reaktionstemperaturen. Die Diamantstruktur von α -Germanium und α -Silicium bedingen diese hohen Synthesetemperaturen, ebenso wie die hohe kovalente Bindungsenergie. Die Inertheit der Tetrelemente in der Synthese soll durch den Einsatz anderer Modifikationen des Germaniums überwunden werden.

Die Entwicklung und der Gebrauch neuer Materialien hat seit jeher die menschliche Entwicklung bestimmt. Redet man von einer Stein-, Eisen- und Bronzezeit, so befinden wir uns gerade in der Silicium-, Germanium- und Halbleiter-Zeit.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Synthese und Reaktivität des in der Literatur nur ungenügend beschriebenen $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ in Fortführung der Masterarbeit weiter optimiert und untersucht werden. Binäre *Zintl*-Phasen haben sich schon vielfach als Startpunkt für neuartige Materialien bewährt.^{26, 27, 48} Die Reaktion von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit diversen Alkylierungs- und Oxidationsmitteln soll untersucht werden. Aufbauend auf der literaturbekannten Synthese von *allo*-Germanium durch Oxidation von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit protischen Lösemitteln und Benzophenon und ersten Arbeiten im Rahmen einer Masterarbeit sollen weitere Zugänge zu dem nur spärlich charakterisierten Germanium-Allotrop gefunden werden. Ziel ist es, die Natur der Oxidationsreaktion aufzuklären um *allo*-Germanium gezielt darzustellen. Die literaturbekannte, ungenügende Strukturbeschreibung^{36, 37} soll verbessert werden. Die Reaktivität des Allotrops gegenüber Alkalimetallen wird untersucht. Der Übergang zu der ebenfalls literaturbekannten Phase *4H*-Germanium^{36, 37} soll genauer untersucht werden und der genaue Temperaturbereich der Umwandlung spezifiziert werden. Anschließend soll die Struktur von *4H*-Germanium genau bestimmt werden. Die Syntheseoptimierung soll es erlauben, physikalische Eigenschaften, wie Leitfähigkeit und Magnetismus sowie die Bandlücken zu messen.^{49, 50} Im Falle des *allo*-Germaniums sollen theoretische Elektronenrechnungen bei der Strukturaufklärung eingesetzt werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist, einen geeigneten Zugang zur Synthese von Li_3NaSi_6 zu finden. Die Synthese ist in der Literatur nur unzureichend beschrieben.^{51, 52}

Li_3NaSi_6 dient als Ausgangsmaterial für das in der Literatur ebenfalls nur sehr kurz behandelte und nicht vollständig charakterisierte *allo*-Silicium.^{51, 52} Die Reaktion von Li_3NaSi_6 zu *allo*-Silicium soll reproduziert werden.

Literatur zu Kapitel 1:

- 1 H.G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik* **2010**, Vieweg + Teubner, 2. Auflage.
- 2 Interview D.N. Nocera, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, 58, 29.
- 3 M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- 4 A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- 5 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **2001**, 353, 737.
- 6 J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 124903.
- 7 S. Khodabakhsh, B.M. Sanderson, J. Nelson, T.S. Jones, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 95.
- 8 J.C. Bernéde, *J. Chil. Chem. Soc.* **2009**, 53, 1549.
- 9 M. Helgesen, R. Søndergaard, F.C. Krebs, *J. Mater. Chem.* **2009**, 20, 36.
- 10 R.W. Miles, G. Zoppi, I. Forbes, *Material Today* **2007**, 10, (11), 20.
- 11 K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, *Progr. Photovoltaics Res. Appl.* **2004**, 12, 69.
- 12 K. Durose, S.E. Asher, W. Jaegermann, D. Levi, B.E. McCandless, W. Metzger, H. Moutinho, P.D. Paulson, C.L. Perkins, J.R. Sites, G. Teeter, M. Terheggen, *Progr. Photovoltaics Res. Appl.* **2004**, 12, 177.
- 13 J. Datta, A. Jana, C. Bhattacharya, S. Badyopadhyay, *Electrochem. Acta* **2009**, 54, 5470.
- 14 C. Tablero, D.F. Marrón, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2756.
- 15 A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, De Gruyter, 102. Auflage.
- 16 T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. C. Cody, B. G. Brooks, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1984**, 31, 711.

- 17 J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, (14), 1991.
- 18 G. Beaucarne, *Advances in OptoElectronics* **2007**, 1.
- 19 C.R. Wronski, D.L. Staebler, *Appl. Phys. Lett.* **1977**, 31, 292.
- 20 C.H. Henry, *J. Appl. Phys.* **1980**, 51, 4494.
- 21 G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-L. Lin, *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 654.
- 22 C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Svrcek, C. Del Canizo, I. Tobias, *Solar Engery Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 238.
- 23 G.G. Macfarlane, T.P. McLean, J.E. Quarrington, V. Roberts, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 1377.
- 24 F. Zhang, V.H. Crespi, E. Chang, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Nature* **2001**, 409, 69.
- 25 F. Zhang, V.H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 156401.
- 26 R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, A.M. Guloy, *Nature* **2006**, 443, 320.
- 27 G.S. Kanatzidis, M.G. Armatas, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 546.
- 28 A. Wosylus, Y. Prots, W. Schnelle, M. Hanfland, U. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 608.
- 29 A. Grofcsik, M. Kubinyi, J. Jones, *J. Mol. Struct.* **1997**, 408, 121.
- 30 A. Kux, M. Ben Chorin, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 17535.
- 31 A.H. Clark, *Phys. Rev.* **1967**, 154, 750.
- 32 J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **1966**, 15, 627.

- 33 F. Buehler, Y.X. Zhao, J.R. Sites, I.L. Spain, *Solid State Commun.* **1986**, *59*, 679.
- 34 C. Kittel, *Introduction to Solid state Physics* **2005**, Wiley VCH, 8th Edition.
- 35 T.F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2572.
- 36 A. Grüttner, *Dissertation* **1982**, Universität Stuttgart.
- 37 A. Grüttner, R. Nesper, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 912.
- 38 J. Z. Hu, C.S. Menoni, I.L. Spain, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 362.
- 39 H. Liu, R.J. Nelmes, S.A. Belmonte, J.S. Loveday, M.I. McMahon, D.R. Allan, D. Häusermann, M. Hanfland, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 2907.
- 40 K.E. Brister Y.K. Vohra, S. Desgreniers, A.L. Ruoff, K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1944.
- 41 K. Takemura, U. Schwarz, K. Syassen, M. Hanfland, N.E. Christensen, D.L. Novikov, I. Loa, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R10603.
- 42 F.P. Bundy, J.S. Kasper, *Science* **1963**, *139*, 340.
- 43 F. Datchile C.H. Bates, R. Roy, *Science* **1965**, *147*, 860.
- 44 J.S. Kasper, S.M. Richards, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 752.
- 45 J.S. Kasper, R.M. Wentorf, *Science* **1963**, *139*, 338.
- 46 R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, J.S. Loveday, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9883.
- 47 U. Schwarz, A. Wosylus, B. Böhme, M. Baittinger, M. Hanfland, Y. Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5.
- 48 G.S. Armatas, M.G. Kanatzidis, *Nature* **2006**, *441*, 1122.
- 49 C. Raffy, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 75201.

- 50 M. Cardona, E. Lopez-Cruz, *Solid State Commun.* **1983**, 45, 787.
- 51 M. Schwarz, *Dissertation 1987*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- 52 H.-G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 297.

2 Li₇Ge₁₂

2.1 Das System Lithium-Germanium

Das binäre System Li-Ge wurde erstmals 1966¹ beschrieben und 1981 korrigiert und erweitert.² Acht unterschiedliche Phasen existieren im System: Li₂₀Ge₅, Li₁₅Ge₄, Li₁₃Ge₄, Li₁₄Ge₆, Li₉Ge₄, Li₁₂Ge₇, Li₁Ge₁ und Li₇Ge₁₂. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 2.1 dargestellt.²

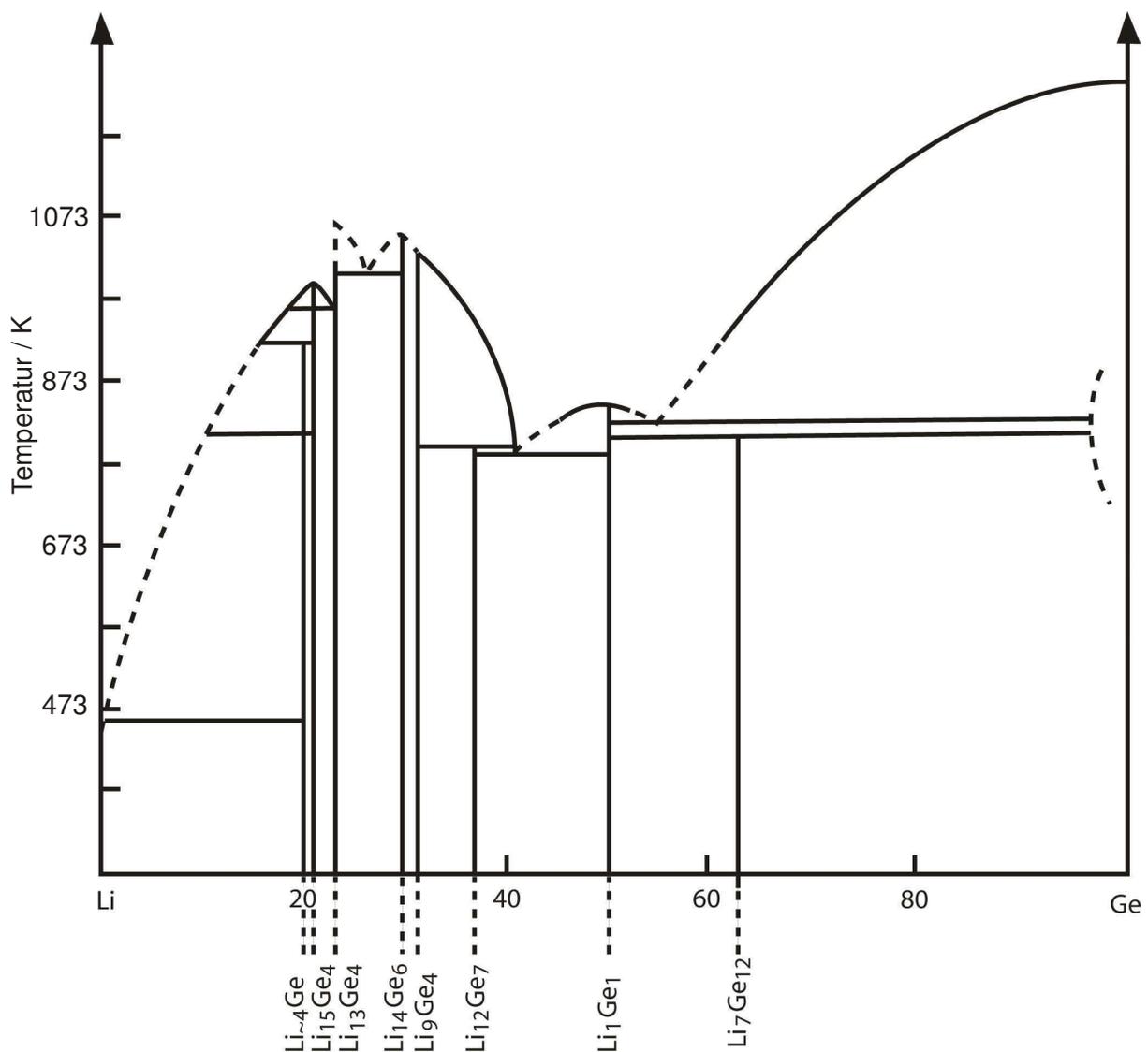


Abbildung 2.1: Phasendiagramm des Systems Li-Ge.²

Die lithiumreichste Verbindung Li₂₀Ge₅ wurde anfangs als Li₂₂Ge₅ charakterisiert.^{3, 4} Neuere Untersuchungen und die Analogie zum System Li₂₀Si₅ führten zu der

korrekten Zusammensetzung Li₂₀Ge₅.² Li₁₅Ge₄ war eine der ersten bekannten Phasen im System.⁴ Die benachbarte germaniumreichere Verbindung Li₁₃Ge₄⁵ wurde früher als Li₃Ge beschrieben.^{1,6} Li₁₄Ge₆ und Li₉Ge₄ zeigen eine in der Gruppe einzigartige violette Färbung.^{7,8} Den lithiumreichen Germaniden Li₁₄Ge₆ und Li₁₂Ge₇ sind isolierte Ge-Atome gemeinsam.

Die *Zintl*-Phase LiGe kristallisiert tetragonal.^{2,9,10} Die Phase Li₇Ge₁₂ stellt die Ge-reichste Spezies dar und wurde im Laufe der Neubestimmung des Phasendiagramms entdeckt.^{2,11} Die Struktur wurde im Rahmen einer Masterarbeit neu bestimmt.¹² In der Literatur sind noch zwei weitere Phasen erwähnt. Die Phase Li₇Ge₂ mit Ge₂-Hanteln und isolierten Ge-Atomen in abwechselnden Schichten⁵ und Li₁₁Ge₆, in dem neben isolierten Ge-Atomen planare fünfgliedrige Ge-Ringe auftreten.¹³ Da beide Phasen bei einer Neubestimmung des Phasendiagramms 1981 nicht reproduziert werden konnten,² ist ihre Existenz in Frage gestellt.

2.2. Synthese von Li₇Ge₁₂

Li₇Ge₁₂ wurde erstmals 1981 in einer direkten Synthese bei stöchiometrischer Einwaage der Elemente im Tantal-Tiegel in 20 Minuten bei 974 K dargestellt.^{11,2} Die Synthese wurde im Rahmen einer vorhergehenden Masterarbeit reproduziert.¹² Dabei wurde Li₇Ge₁₂ im Rohofen, Hochfrequenzofen und Lichtbogenofen dargestellt. Die Produkte wurden unter anderem bei 674 K oder 794 K mehrere Tage thermisch nachbehandelt, um die Produktreinheit zu erhöhen. Li₇Ge₁₂ wurde mit einer deutlichen α -Ge-Nebenphase dargestellt.

Die Synthese wurde im Rahmen der Doktorarbeit entsprechend den Angaben im Experimentalteil, Kapitel 7.3.1, optimiert. Um phasenreines Li₇Ge₁₂ zu erhalten, wurden Lithium und Germanium im stöchiometrischen Verhältnis in einem Lichtbogenofen zusammengeschmolzen. Ein Gemisch von LiGe, Li₇Ge₁₂ und α -Ge konnte im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden (Abbildung 2.2).

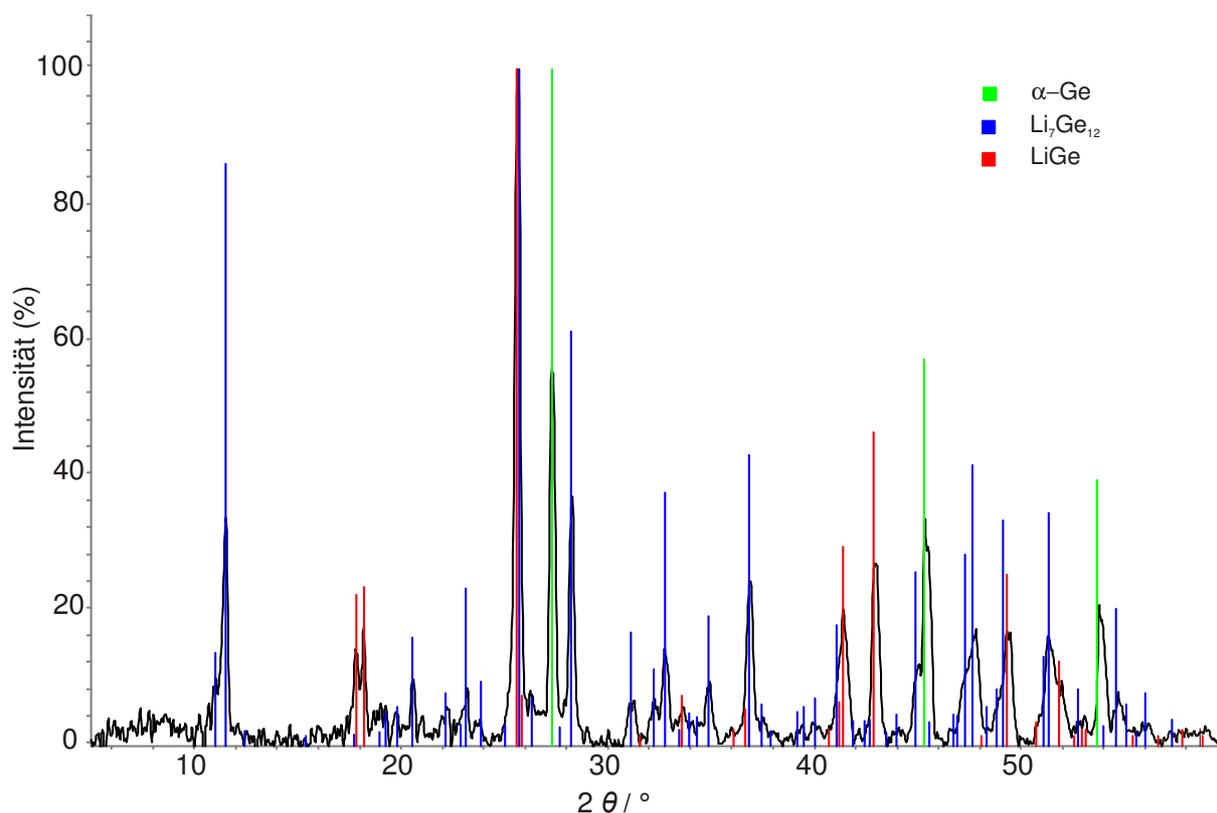


Abb. 2.2: Li₇Ge₁₂ nach Synthese im Lichtbogenofen. Messung in Flachbettgeometrie, Messzeit 30 Minuten.

Durch den Einsatz des Lichtbogenofens beschränkte sich die Ansatzgröße auf ein Gramm. Fünf der resultierenden Reguli wurden zusammen vermörsert, in Niob-Ampullen abgefüllt und sieben Tage lang bei 754 K thermisch nachbehandelt. Alternativ wurden auch Tantal-Ampullen verwendet. Anschließend wurden die Ampullen an Luft abgeschreckt. Das Produkt ist annähernd phasenreines Li₇Ge₁₂ (Abbildung 2.3). Der Anteil an Nebenprodukten wurde in einer vorhergehenden Arbeit mit der *Rietveld*-Methode ermittelt.¹⁴ Die Ergebnisse der Verfeinerung sind im Anhang 8.1 dargestellt. Der Anteil an α -Ge konnte zu 1.8 % bestimmt werden. EDX-Analysen zeigten keine Tantal-, Niob- oder Kupfer-Verunreinigungen, die bei der Präparation im Lichtbogenofen oder der thermischen Nachbehandlung in den Ampullen entstanden sein könnten.

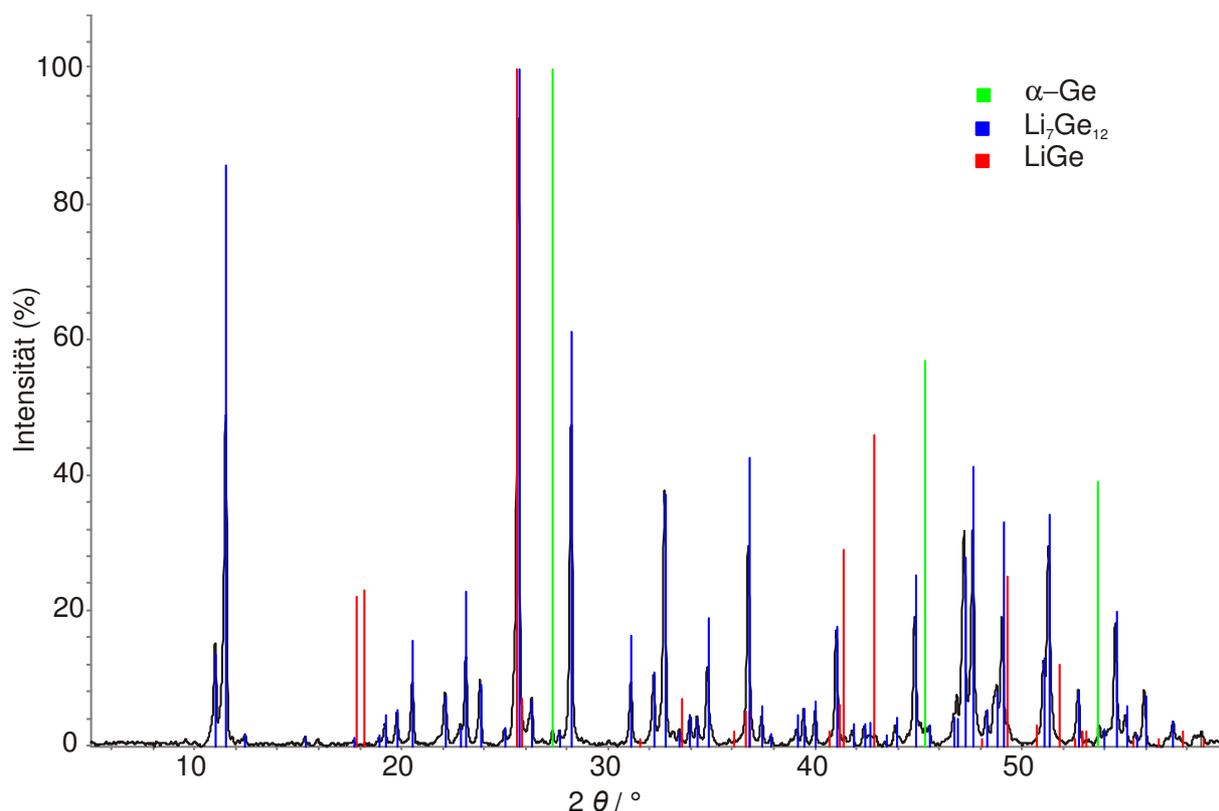


Abb. 2.3: Phasenreines Li₇Ge₁₂ nach dem hier beschriebenen Verfahren. Messung in *Debye-Scherrer*-Geometrie, Messzeit 18 Stunden.

2.3 Umsetzung von Li₇Ge₁₂ zu *allo*-Germanium

2.3.1 Übersicht über die Reaktionen zu *allo*-Germanium

Literaturbekannt ist die Umsetzung von Li₇Ge₁₂ mit protischen Lösemitteln, wie Wasser oder Methanol, und Benzophenon in einer topotaktischen^a Reaktion zu *allo*-Ge.^{2, 11} Im Rahmen der Masterarbeit wurden diese Reaktionen reproduziert und in einer zweiten Arbeit neue Zugangswege geschaffen.^{12, 14} Neben der Reproduktion bestand das Ziel der ersten Arbeit¹² darin, Ge-Cluster in Lösung zu erzeugen. Dazu wurde Li₇Ge₁₂ mit Kronenethern, wie 12-Krone-4 und 18-Krone-6 in Ethylendiamin als Lösemittel umgesetzt. Die festen Reaktionsprodukte zeigten im Röntgenpulverdiffraktogramm die Reflexe von *allo*-Ge. Cluster in Lösung wurden nicht

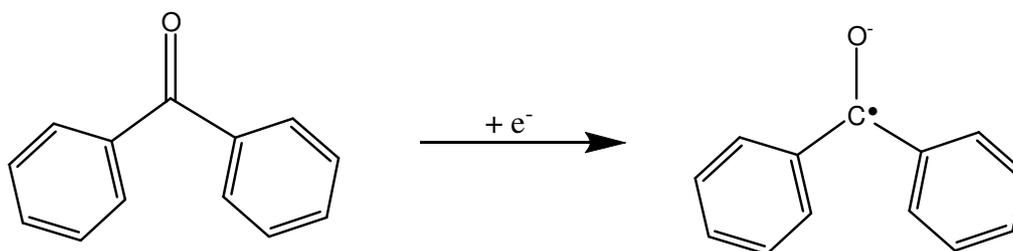
^a Epitaktische Reaktion - topotaktische Reaktion:

Eine epitaktische Reaktion (*epi* griech. = „auf“ oder „drauf“) zeichnet sich durch zweidimensionale Ähnlichkeit von Edukt und Produkt aus, lediglich an der Grenzfläche muss strukturelle Ähnlichkeit bestehen. Topotaktische Reaktionen (*topos* griech. = „Ort“) hingegen erfordern dreidimensionale Analogie der Strukturen und enge Strukturbeziehungen.

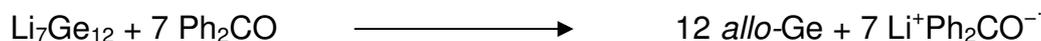
erhalten. Das Ziel der zweiten Arbeit,¹⁴ welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, war eine Untersuchung der Reaktivität von Li₇Ge₁₂. Die Phase wurde dazu mit unterschiedlichen *Brönsted*-Säuren, Halogenen, kurzkettigen Alkylhalogeniden und Quecksilber umgesetzt. In allen Fällen wurde als festes Reaktionsprodukt *allo*-Ge gebildet. Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen gibt Tabelle 8.1 im Anhang 8.1. Im Rahmen der Dissertation wurde nach einem Weg gesucht, den Zugang zu *allo*-Ge zu optimieren und die Reaktionen systematisch zu erfassen.

2.3.2 Umsetzung von Li₇Ge₁₂ mit Benzophenon und aprotischen Lösemitteln

Die Reaktion mit Benzophenon (Ph₂CO) wurde genauer untersucht. Benzophenon wird in der Organischen Chemie als Oxidationsmittel verwendet, oft in Tetrahydrofuran (THF) als Lösemittel. Benzophenon ist in der Lage, ein Radikal-Anion zu bilden und zu stabilisieren:



Li₇Ge₁₂ reagierte mit Benzophenon zu *allo*-Ge und einem tiefblau gefärbten Li-Benzophenon-Radikal:



Die tiefblaue Färbung konnte sofort nach Zugabe von Li₇Ge₁₂ beobachtet werden. Nach einigen Stunden oder Tagen trat in manchen Fällen auch eine tiefviolette Färbung auf. Diese ist auf eine Seitenreaktion zu Dilithium-Benzophenon zurückzuführen.¹⁵⁻¹⁷ Die, mit einer Spritze abgezogene, blaue Lösung verfärbte sich an der Luft zunächst langsam grünlich und schließlich gelblich, was den Zerfall der Radikal-Anionen anzeigt. Die Lösung polymerisierte an Luft im Verlauf mehrerer Tage vollständig (Polymerisation von THF).¹⁸ Das feste Produkt der Reaktion war in allen Fällen *allo*-Ge (Abbildung 2.4).

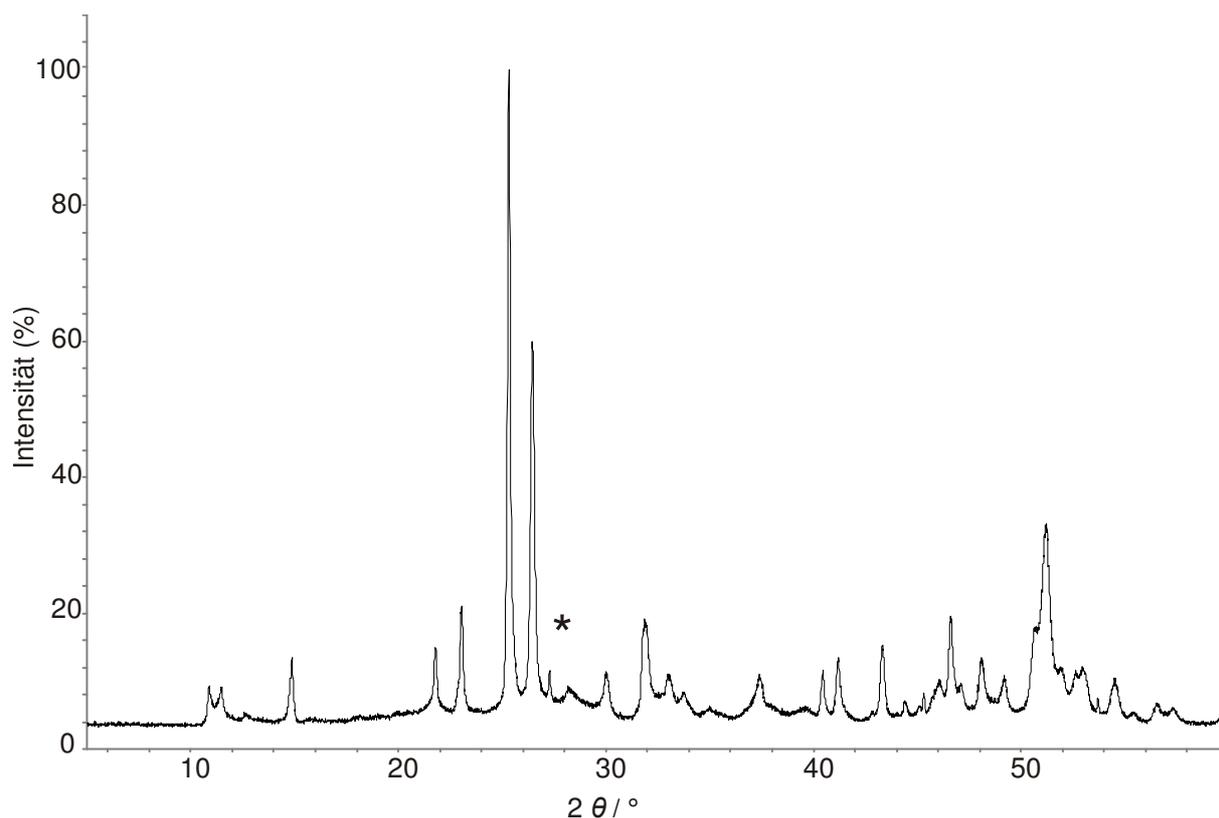


Abb. 2.4: *allo*-Ge aus Reaktion mit Benzophenon, Rührzeit zwei Wochen. Messung in *Debye-Scherrer*-Geometrie für 40 Stunden. * = α -Ge aus dem Edukt Li₇Ge₁₂.

Um die Kristallinität des entstandenen Produkts zu erhöhen, wurde die Synthese mit Benzophenon in THF bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Reaktion bei 196 K, 274 K und 324 K lieferten ein äquivalentes Röntgenpulverdiffraktogramm wie die Umsetzung bei Raumtemperatur.

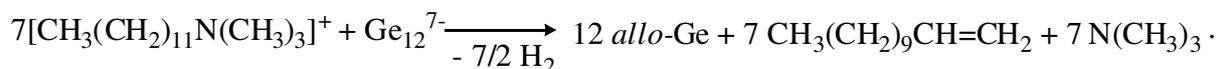
Um Seitenreaktionen ausschließen zu können, wurde die Reaktivität von Li₇Ge₁₂ gegenüber aprotischen Lösemitteln untersucht. Bei Zugabe von Diethylether, Hexan, Pentan, Toluol oder THF zu Li₇Ge₁₂ im Schlenkrohr unter inerten Bedingungen konnte keine Entwicklung von Wasserstoff und damit keine Reaktion beobachtet werden.

2.3.3 Reaktion in ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten fanden Anwendung in der Synthese eines gastreien Ge-Clathrates¹⁹ und K_{8,6}Ge₁₃₆, eines Clathrates vom Typ II, ausgehend von Ge₉-Clustern.²⁰ Li₇Ge₁₂ wurde analog zur Umsetzung von Na₄Ge₉ mit einer ionischen Flüssigkeit aus DTAC und AlCl₃ umgesetzt. Bereits 1914 wurde die erste ionische Flüssigkeit [EtNH₃][NO₃] mit einem Schmelzpunkt von 286 K entdeckt.²¹ Die Bedeutung der Entdeckung wurde allerdings erst Ende der achtziger Jahre durch ihre Nutzung in Katalyse und organischer Synthese als Lösemittelersatz erkannt.^{22, 23}

Eine ionische Flüssigkeit besteht aus einem asymmetrisch alkylierten Kation und einem schwach koordinierenden Anion. Gängige Vertreter der Kationen umfassen Amine oder N-heterocyclische Verbindungen (Imidazolium- oder Pyridinium-Ionen). Als Anionen finden sich Ionen wie AlCl₄⁻, PF₆⁻ oder BF₄⁻.²⁴

Bei der Umsetzung von Li₇Ge₁₂ mit DTAC und AlCl₃ wurde zunächst bei 324 K die ionische Flüssigkeit durch Mischen der Komponenten erzeugt. Nach Zugabe von Li₇Ge₁₂ wurde dann die Temperatur langsam auf 409 K erhöht und dort für drei Tage gehalten. Die ionische Flüssigkeit verfärbte sich bei Zugabe von Li₇Ge₁₂ und Erhitzen unter Gasentwicklung von orangefarben nach grün. Das entstehende Gas wurde im Massenspektrometer als Wasserstoff mit einem geringen Anteil N(CH₃)₃ identifiziert. Nach Ende der Reaktion verblieben eine gräuliche Flüssigkeit und ein schwarzer Feststoff. Im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte sich nach Aufarbeitung mit wasserfreiem Diethylether, dass *allo*-Ge entstanden war. Die Oxidation kann entsprechend der folgenden Gleichung verstanden werden:

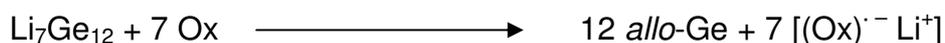


2.3.4 Weitere Reaktionen mit Li₇Ge₁₂

Im Rahmen der Dissertation wurde erneut versucht, mit Li₇Ge₁₂ als Startmaterial Ge-Cluster in Lösung zu erhalten. Dazu wurden Umsetzungen in flüssigem Ammoniak unter Zugabe von Kronenethern durchgeführt. Die Synthese war nicht erfolgreich, die Reaktionen sind im Anhang 8.4.1 aufgeführt. Der Versuch einer Funktionalisierung von Germanium ausgehend von Li₇Ge₁₂ durch Reaktion mit langkettigen Iodo-Alkylen verlief ohne Ergebnis (Anhang 8.2). Auch die solvothermalen Umsetzungen von Li₇Ge₁₂ mit langkettigen Iodo-Alkylen in DMF als Lösemittel lieferten kein Resultat (Anhang 8.3).

2.4 Bestimmung des Redox-Potentials von Li₇Ge₁₂

Um die Reaktionen von Li₇Ge₁₂ zu *allo*-Ge systematisch zu erfassen, wurde nach einem Weg gesucht, die stattfindende Oxidation quantitativ zu beschreiben. Die Umsetzung von Li₇Ge₁₂ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, die als Oxidationsmittel (Ox) dienen, indem sie Radikal-Anionen stabilisieren, liefern in THF gefärbte Lösungen. Li₇Ge₁₂ reagiert mit den unterschiedlichen Oxidationsmitteln:



Die Umsetzungen sind im Experimenterteil, Kapitel 7.3.1, beschrieben. Das gebildete Radikal-Anion ist intensiv gefärbt. Wählt man Oxidationsmittel mit bekannten Redox-Potentialen, die über einen weiten Bereich der Spannungsreihe verteilt sind, kann man durch die eintretende Reaktion und damit Farbänderung auf das Redox-Potential von Li₇Ge₁₂ rückschließen. Damit sind zukünftige Reaktionen mit Li₇Ge₁₂ bei bekanntem Redox-Potential des Oxidationsmittels vorhersagbar.

Dazu wurden Oxidationsmittel gewählt, deren Potential in DMA/TBAB, welches eine zu THF vergleichbare Polarität besitzt, bestimmt worden war.²⁵ Einzelne Redox-Potentiale in THF sind ebenfalls literaturbekannt.²⁶ Der Wert von Pyren liegt in DMB/TBAB bei -2.13 V,²⁵ in THF bei -2.28 V.²⁶ Die verwendeten Oxidationsmittel sind in Tabelle 2.1 und ihre Strukturformeln in Abbildung 2.5 aufgeführt. Zunächst wurde versucht, die heterogene Reaktion von pulverförmigem Li₇Ge₁₂ und den in THF gelösten Oxidationsmitteln in einer Küvette durchzuführen und im UV-Vis-

Spektrometer den Fortgang der Reaktion zu beobachten, denn die Radikal-Anionen haben sehr scharfe Banden im Bereich von 400 bis 500 cm⁻¹. Die Endkonzentration an Radikal-Anion muss aufgrund derer hohen Extinktion sehr gering sein. Als Erfahrungswert hat sich eine Konzentration von 10⁻³ bis 10⁻⁵ mol/l bewährt. Bei einem Küvettenvolumen von 3 mL und 7 Redox-Äquivalenten, die pro mol Li₇Ge₁₂ frei werden, ergeben sich damit für dessen benötigte Stoffmenge Werte zwischen 3 · 10⁻⁷ und 3 · 10⁻⁹ mol. Dies entspricht Einwaagen von 0.3 bis 0.003 mg. Abgesehen davon, dass die Einwaage solcher Mengen im Handschuhkasten mit einem enormen Fehler verbunden waren, können Spuren an Wasser im Lösemittel als Nebenreaktion die geringen Mengen an Li₇Ge₁₂ zu *allo*-Ge umsetzen, und damit eine Bildung der Radikal-Anionen verhindern. Ein Nachweis der Reaktion über die UV-Vis-Spektroskopie war nicht möglich.

Zur Detektion der erfolgten Oxidation wurde der Farbumschlag der Suspensionen von grünlich zu den intensiven Farben der Radikal-Anionen herangezogen. Die eingesetzten Stoffmengen wurden deutlich erhöht, um eine einfache Detektion zu gewährleisten. Der Fortgang der Reaktionen wurde über 24 Stunden verfolgt und die Zeitpunkte des Farbumschlags festgehalten (Tabelle 2.1). Der verzögerte Farbumschlag von Pyren nach vier Stunden Reaktionsdauer belegte, dass das Redox-Potential von Li₇Ge₁₂ sehr nahe an dem Wert von Pyren mit -2.28 V in THF liegen muss.

Tabelle 2.1: Reaktion von Li₇Ge₁₂ mit Oxidationsmitteln gegen die Zeit. Strukturen siehe Abb. 2.5.

Oxidationsmittel	-E° [V]	nach 1 h	2 h	4 h	über Nacht
Perylen	1.70	+	+	+	+
9,10-Diphenylanthracen	1.98	+	+	+	+
9-Phenylanthracen	1.99	+	+	+	+
Anthracen	2.04	-	+	+	+
Pyren	2.13	-	-	+	+
<i>trans</i> -Stilben	2.26	-	-	-	-
Quaterphenyl	2.28	-	-	-	-
Phenanthren	2.49	-	-	-	-
Naphthalin	2.53	-	-	-	-

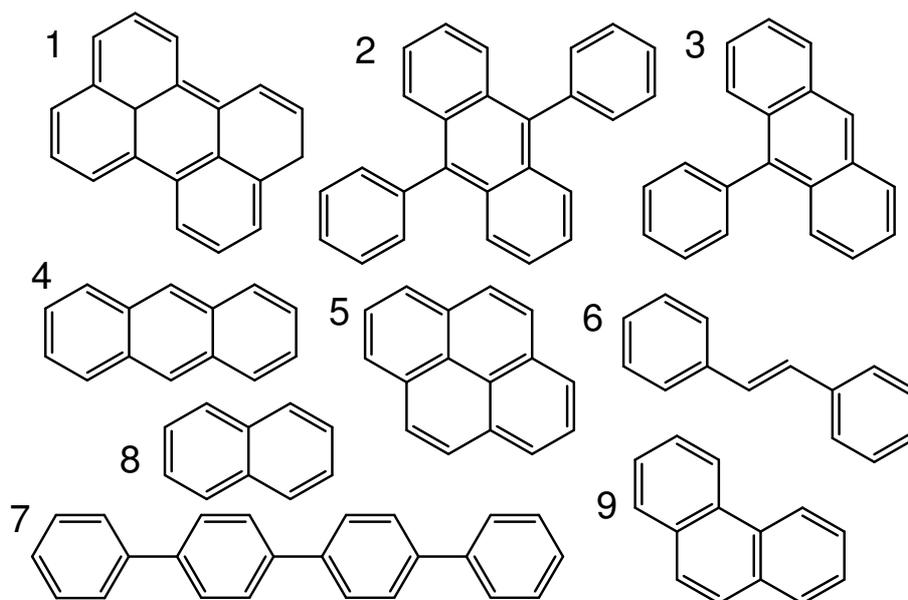


Abb. 2.5: Strukturformeln der verwendeten Oxidationsmittel. 1: Perylen, 2: 9,10-Diphenylanthracen, 3: 9-Phenylanthracen, 4: Anthracen, 5: Pyren, 6: *trans*-Stilben, 7: Quaterphenyl, 8: Phenanthren, 9: Naphthalin.

2.5 Zusammenfassung

Nach der erfolgreichen Reproduktion der Synthese von Li₇Ge₁₂ in einer vorhergehenden Arbeit¹² wurde diese im Rahmen der Dissertation optimiert. Li₇Ge₁₂ wurde annähernd phasenrein im Grammmaßstab dargestellt. Der Anteil einer kristallinen Verunreinigung durch α -Ge wurde über die *Rietveld*-Methode bestimmt und betrug unter 2 %. Als Startmaterial für *allo*-Ge wurden seine Umsetzungen mit Oxidationsmitteln systematisiert. Die Umsetzung findet mit protischen Lösemitteln und Oxidationsmitteln mit einem Standard-Redox-Potential, das größer als -2.28 V ist statt. Die Reaktion ist mit starken Oxidantien innerhalb kurzer Zeit abgeschlossen. Das entstandene *allo*-Ge zeigt unabhängig vom Syntheseweg ein identisches Pulverdiffraktogramm. Auch bei Reaktionen mit einer ionischen Flüssigkeit wurde *allo*-Ge erhalten.

Li₇Ge₁₂ wurde ausführlich auf seine Eignung als Startmaterial für Cluster-Chemie in Lösung getestet. Keines der durchgeführten Experimente zeigte positive Resultate. Der bevorzugte Weg der Oxidation und Bildung von *allo*-Ge ist dominierend.

Literatur zu Kapitel 2:

- 1 P.I. Federov, V.A. Molochka, *Neorg. Mater.* **1966**, 2, 1870.
- 2 A. Grüttner, *Dissertation* **1982**, Universität Stuttgart.
- 3 A. Gäumann, *Chimia* **1966**, 20, 82.
- 4 W. Johnson, G.S. Schmith, D. Wood, *Acta Cryst.* **1965**, 18, 131.
- 5 V. Hopf, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 1157.
- 6 E.M. Pell, *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, 3, 74.
- 7 R. Nesper, K.F. Tebbe, J. Curda, H.-G. von Schnering, *Z. Metallkunde* **1980**, 92, 1070.
- 8 V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 653.
- 9 G.I. Oleksiv, *Probl. Rozvitkn. Prirodn. Techn. Nauk.* **1964**, 76.
- 10 E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24b, 1351.
- 11 A. Grüttner, R. Nesper, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 912.
- 12 F. Kiefer, *Masterarbeit* **2006**, Technische Universität München.
- 13 U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30(b), 3.
- 14 M. Waibel, *Masterarbeit* **2008**, Technische Universität München.
- 15 C.D. Smith, J.F. Garst, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1520.
- 16 J. Honzl, M. Metalova, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, 185, 297.
- 17 B. Bogdanovic, C. Krüger, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 844.
- 18 H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, *Angew. Chem.* **1960**, 72, (24), 927.
- 19 R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, A.M. Guloy, *Nature* **2006**, 443, 320.

-
- 20 Z. Tang, A.M. Guloy, R. Ramlau, B. Böhme, M. Baitinger, Y. Grin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, (17), 2455.
- 21 P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 1800.
- 22 A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480.
- 23 J.N. Pienta, S.E. Fry, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6399.
- 24 T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- 25 J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2325.
- 26 J. Mortensen, J. Heinze, *Tetrahedron Letters* **1985**, 26, (4), 415.

3 Allo-Germanium

3.1 Kenntnisstand

Allo-Ge wurde 1981 durch Reaktion von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit protischen Lösemitteln oder Benzophenon in topotaktischer Reaktion dargestellt.^{1,2} Die Morphologie des entstandenen Produkts wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Den Autoren gelang die Strukturaufklärung mit Einkristallröntgen-diffraktometrie nur unvollständig. *Allo-Ge* kristallisiert danach in der Raumgruppe $Pmc2_1$ mit den Zellparametern $a = N \cdot 23.887(12)$, $b = 7.787(3)$ und $c = 16.304(10)$ Å. N steht dabei für einen Vektor entlang der Stapelachse. Weiterhin wurde über Widerstandsmessungen ein halbleitender Charakter für *allo-Ge* bestimmt.¹ Auf ein gemessenes Raman-Spektrum wurde in einer eigenständigen Publikation eingegangen.³ In den kommenden Jahrzehnten folgten theoretische Untersuchungen zu *allo-Ge*,⁴⁻⁶ die sich bereits mit verbesserten Strukturvorschlägen beschäftigten. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde in der vorliegenden Arbeit *allo-Ge* reproduziert, seine Struktur weiter aufgeklärt und seine Reaktivität betrachtet.

3.2 Synthese von *allo-Germanium*

Aus der Reihe der unterschiedlichen Reaktionen von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ zu *allo-Ge*, welche in Kapitel 2 beschrieben sind, zeigte sich, dass die Umsetzung mit Benzophenon in THF die beste Synthese darstellt. Dabei konnte die Ansatzgröße auf bis zu 30 Gramm gesteigert werden. $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ wird dazu in beliebiger Menge unter inerten Bedingungen im Schlenkgefäß mit einem deutlichen Überschuss von Benzophenon in THF versetzt und circa eine Woche gerührt. Die Lösung verfärbte sich sofort bei Zugabe blau. Anschließend wurde die Suspension abdekantiert, die Lösung mit einer Spritze abgezogen und der verbleibende feste Rückstand mit THF und Toluol mehrmals gewaschen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigte sich ein reproduzierbares Reflexprofil mit einer großen Anzahl sehr breiter Reflexe. Eine kristalline Fremdphase von $\alpha\text{-Ge}$ rührte aus der Verunreinigung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit dieser Phase her. Über ein EEL-Spektrum konnte die Abwesenheit von Lithium in *allo-Ge* nachgewiesen werden (Abbildung 3.1).

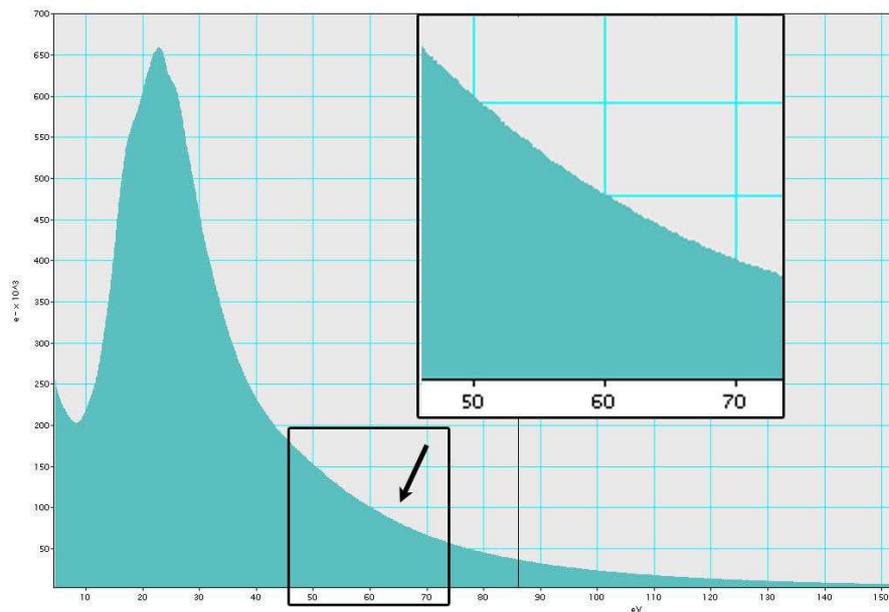


Abb. 3.1: EEL Spektrum von *allo*-Ge. Das Spektrum zeigt die Anzahl der detektierten Elektronen gegen ihren Energieverlust. Der Pfeil zeigt auf den Bereich, an dem der Energieverlust der Lithium-K-Kante auftreten sollte. In der Vergrößerung zeigt sich deutlich, dass keine solche Kante sichtbar ist und damit kein Lithium mehr vorhanden ist.

Thermische Nachbehandlung von *allo*-Ge über mehrere Wochen oder Monate bei Temperaturen unterhalb von 373 K verbesserte die Kristallinität nicht. Abbildung 3.2 zeigt einen Ansatz nach drei Wochen bei 333 K im Vergleich zu einem Ansatz direkt nach der Synthese. Oberhalb von 373 K wandelt sich *allo*-Ge langsam in *4H*-Ge um, wie in Kapitel 4 beschrieben wird.

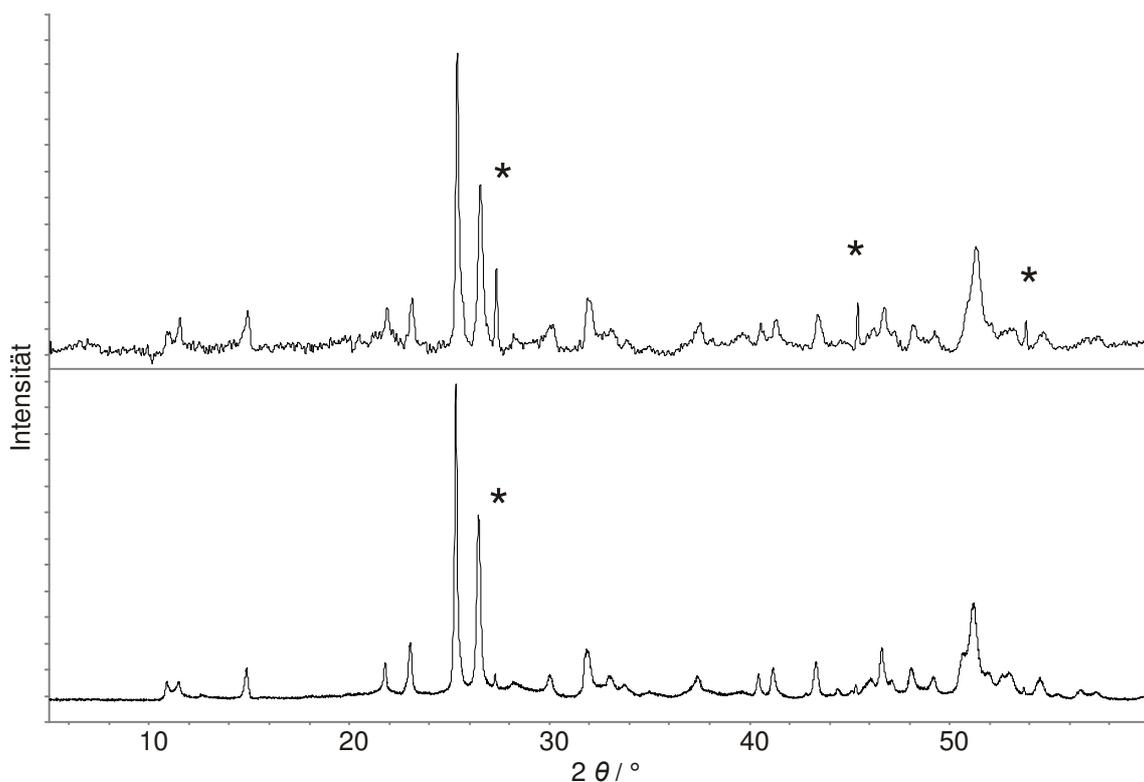


Abbildung 3.2: oben: *allo*-Ge drei Wochen bei 333 K gehalten. Messung in *Debye-Scherrer*-Geometrie, Messzeit 18 Stunden. Unten: *allo*-Ge nach der Umsetzung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit Benzophenon in THF. Messung in *Debye-Scherrer*-Geometrie, Messzeit 58 Stunden. * = α -Ge Phase aus der Eduktphase $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Der erhöhte Anteil an α -Ge oben war bereits im verwendeten $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ vorhanden.

Über REM-Aufnahmen wurde die Morphologie des Produkts untersucht. *Allo-Ge* besitzt eine ausgeprägte Schichtstruktur (Abbildung 3.3). EDX-Analysen ergaben nur Signale von Germanium.

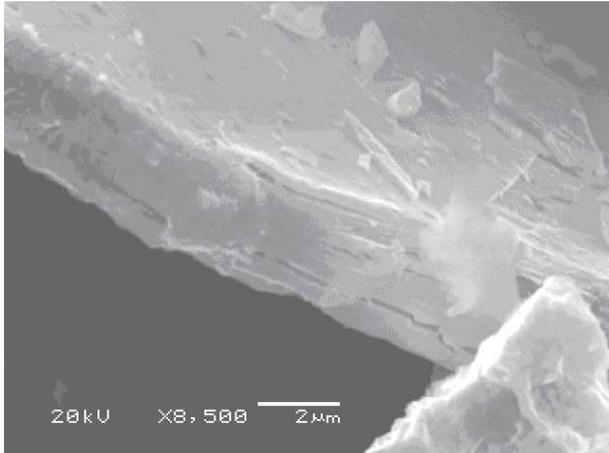


Abb. 3.3: REM-Aufnahme von *allo-Ge* mit Schichtstruktur.⁷

3.3 Aufklärung der Struktur von *allo-Germanium*

Ausgehend von dem bestehenden Strukturmodell^{1, 2} und theoretischen Modellen aus der Literatur^{4, 5} wurde *allo-Ge* weiter charakterisiert. Als Vorgabe wurde dabei in allen literaturbekannten Modellen und auch in der vorliegenden Arbeit angenommen, dass *allo-Ge* aus den Ge-Schichten von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ aufgebaut wird, die dabei erhalten bleiben. Für diesen Fakt sprechen sowohl die Pulverdiffraktogramme, die ähnliche Reflexmuster zeigen, als auch die Zellparameter, die für *allo-Ge* aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ hergeleitet werden können. Im Rahmen einer vorhergehenden Arbeit wurde die Kristallstruktur von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ neu bestimmt.⁷ Die Phase kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2/n$ mit den Zellparametern $a = 12.527(5)$, $b = 8.301(1)$ und $c = 15.354(2)$ Å und $\beta = 90.15(3)^\circ$.⁷ Bestimmendes Strukturmotiv sind dabei homoatomare Schichten aus 5-gliedrigen Ge-Ringen, die Kanäle *A* und *B* entlang der *a*-Achse aufbauen (Abbildung 3.4). Die Schichten werden von Li-Atomen separiert, in den größeren Kanälen *B* befinden sich ebenfalls Li-Atome.

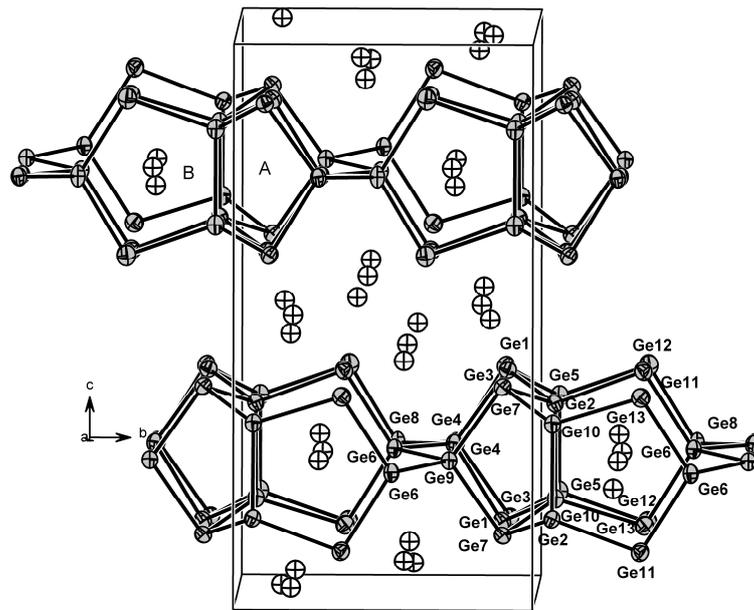


Abb. 3.4: Struktur von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit Ge-Schichten und Kanälen A und B. Ge-Atome (grau) sind bei 70 % anisotropen Auslenkungsparametern gezeigt, Li-Atome als Kreise mit Kreuzschraffur.

Die Kanäle A und B werden dabei wieder von kleineren Polyedern *a* und *b* aufgebaut (Abbildung 3.5).

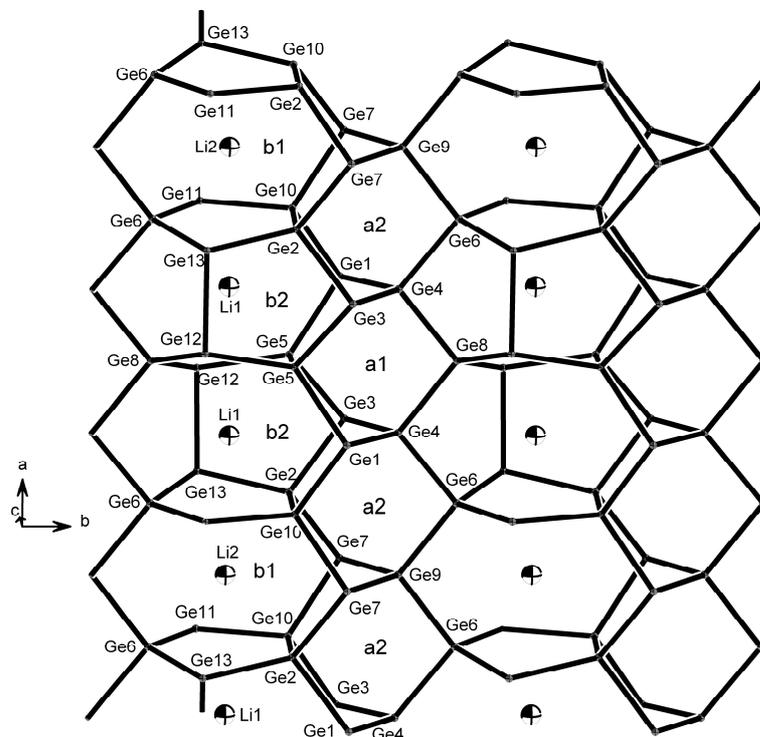


Abb. 3.5: Blick auf eine der Ge-Schichten entlang der *c*-Achse. Der Aufbau der Schichten durch unterschiedliche Polyeder *a* und *b* wird deutlich.

Die neun-atomigen Polyeder *a*1 und *a*2 bauen die Kanäle A mit der Sequenz... *a*1-*a*2-*a*2-*a*1-*a*2-*a*2-*a*1... auf. Die größeren, 13-atomigen Polyeder *b*1 und *b*2 enthalten je

ein Li-Atom und bauen die Kanäle *B* mit analoger Sequenz wie *A* auf. Während *b1* von zwei 5-gliedrigen, einem 6-gliedrigen und zwei 8-gliedrigen Ringen aufgebaut wird, ist im Polyeder *b2* ein weiterer Ge-Ge Kontakt geknüpft. Dadurch entstehen aus einem 8-gliedrigen zwei 5-gliedrige Ringe. Diese Verknüpfung von zusätzlichen Ge-Atomen ist im vorliegenden Fall von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ genau definiert und führt zu einer ladungsneutralen *Zintl*-Phase, die als $(\text{Li}^+)_7 [(\text{2b})\text{Ge}^{2-}]_1 [(\text{3b})\text{Ge}^-]_5 [(\text{4b})\text{Ge}^0]_6$ (*b* = „bindig“) geschrieben werden kann. Denkbar ist aber, über das Aufbrechen und Neuknüpfen dieser Bindung eine geänderte Abfolge der Polyeder *b1* und *b2* einzustellen. Eine Überstruktur entlang der *a*-Achse oder der Verlust der translatorischen Symmetrie würden resultieren. Bindungsbruch würde in höherem, Bindungsneubildung in einem geringeren Li-Gehalt der Phase resultieren. Abbildung 3.6 zeigt einige Varianten der Verknüpfung und die resultierenden *a*-Achsen.

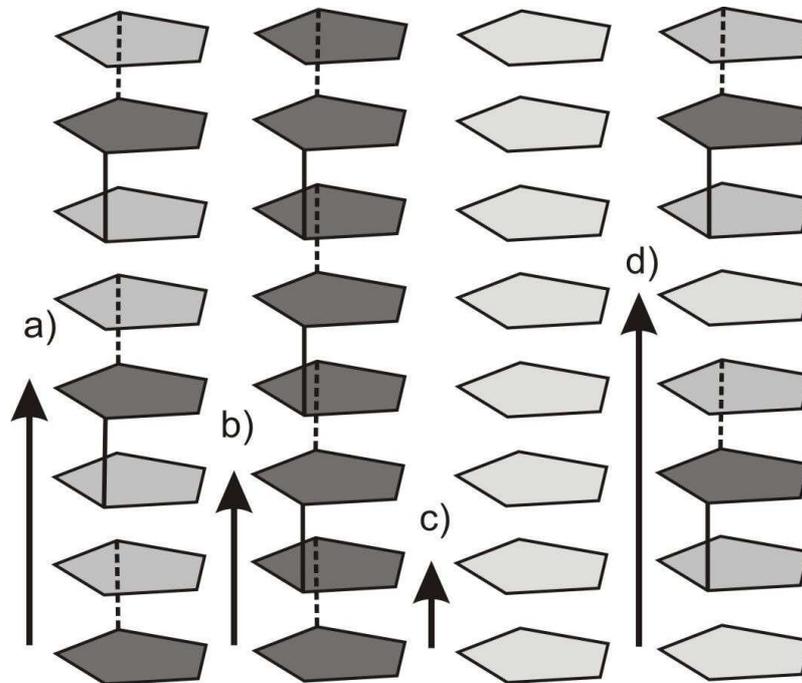


Abb. 3.6: Unterschiedliche Möglichkeiten der Verknüpfung der 5-gliedrigen-Ring-Flächen der *b*-Polyeder in $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Gestrichelte Linien liegen hinten, durchgezogene vorne. Die Schattierung der 5-Ringe wird mit ansteigender Anzahl Ge-Ge-Bindungen dunkler. Die Pfeile geben die relative Länge der *a*-Achse an. a) Gibt das tatsächliche Verknüpfungsschema in $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ wieder, aus der die Polyedersequenz *b1-b2-b2-b1-b2-b2-b1* resultiert. b) Zeigt das Verknüpfungsschema *b2-b2*, alle Ge-Ge-Bindungen sind geknüpft. Im Gegensatz dazu sind in c) alle Bindungen gebrochen. Es resultieren ausschließlich *b1*-Polyeder. d) Gibt ein denkbare Modell der Verknüpfung wieder, welches mit einer deutlich längeren *a*-Achse erreicht wird. Bei den Abbildungen b) – d) handelt es sich um Denkmodelle.

Allo-Ge wird durch oxidative Verknüpfung der Ge-Schichten aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ dargestellt. Das Grundmotiv mit den Kanälen *A* und *B* (Abbildung 3.4) bleibt dabei erhalten und ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

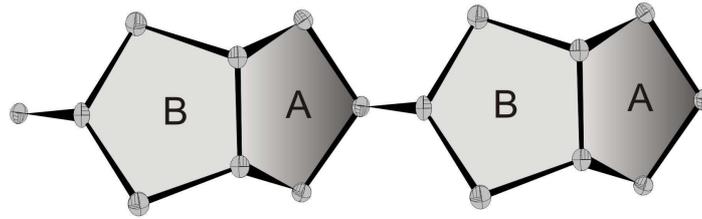


Abb. 3.7: Strukturmotiv von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit den Kanälen A und B. Bei der Bildung von *allo*-Ge bleiben die Struktur motive der Schichten aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ erhalten.

Das bestehende Strukturmodell von *allo*-Ge birgt einige Unstimmigkeiten und Probleme. Zum einen werden Restelektronendichten von ca. $15 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (0.5 Ge-Atome) beschrieben. Des Weiteren ergeben sich Abstände von unter 2 \AA und 4-gliedrige Ringe für diverse Ge-Atome. Abbildung 3.8 zeigt einen Strukturausschnitt des bestehenden Modells.¹

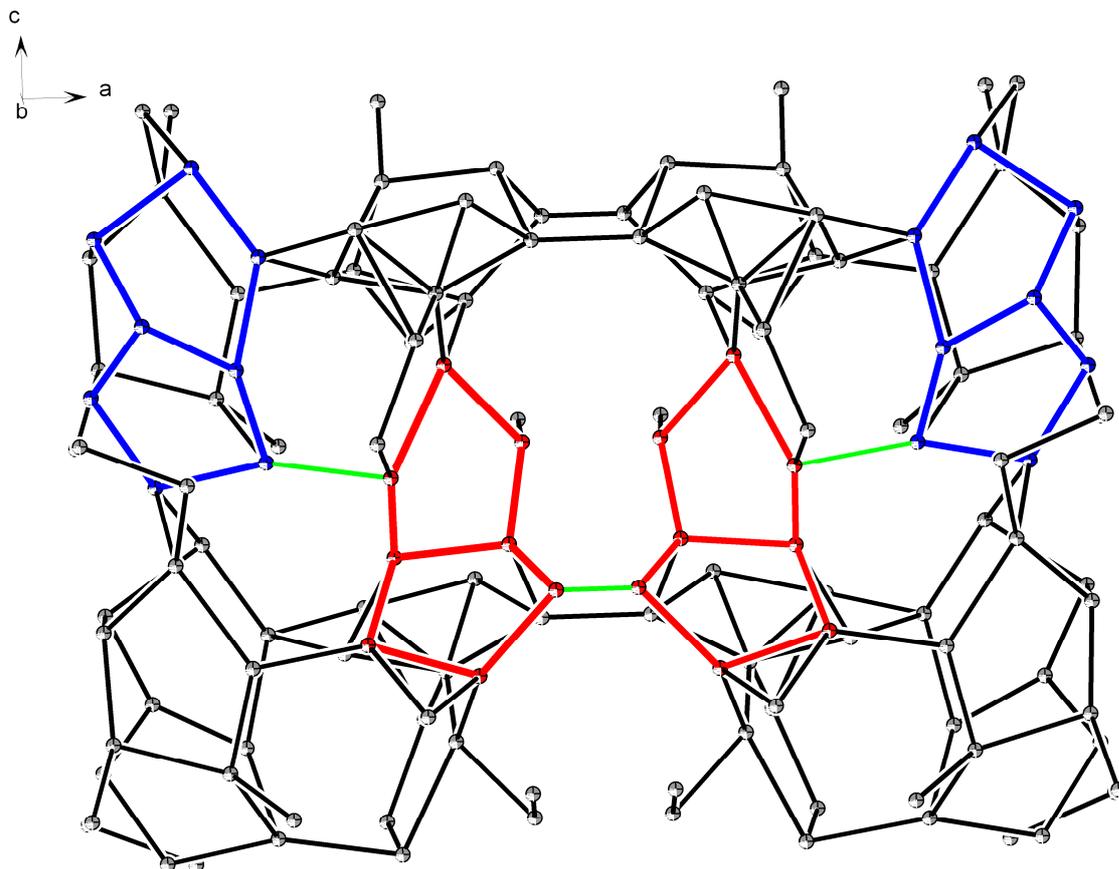


Abb. 3.8: Bestehendes Strukturbild von *allo*-Ge. Große Kavitäten, kurze Ge-Ge-Abstände und eine deutliche „Unordnung“ im Modell zeigen die Probleme der Struktur auf. Rot und blau sind Struktur motive von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ hervorgehoben. Grün sind Bindungen hinterlegt, die bei der Oxidation zu *allo*-Ge geknüpft wurden (Beispiele).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das bestehende Strukturmodell und theoretisch berechnete Modelle zu überprüfen und mit experimentellen Daten wie Elektronenbeugungsbildern und dem Röntgenpulverdiffraktogramm abzugleichen. Ausgehend davon wurde dann mit quantenmechanischen Rechnungen nach einem optimierten Modell gesucht.

3.3.1. Verbesserung der Strukturlösung mit TEM

Die Präparation eines Probenträgers für TEM-Messungen gestaltete sich bei *allo*-Ge schwierig. Durch seine Schichtstruktur lagert die Phase sich am Kupfergitter des Probenträgers in einer Vorzugsrichtung an. Eine der Zonenachsen konnte so nur einmal beobachtet werden. Jegliche Versuche, *allo*-Ge mit anderen Präparationsmethoden (Epoxidharzeinbettung, Präparation mit Klebstoffen) zu vermessen, scheiterten. Die TEM-Beugungsbilder unterschiedlicher Kristallite unterscheiden sich teils beträchtlich. Die Hauptphase lässt sich orthorhombisch mit den Zellparametern $a = 7.9$, $b = 16.3$ und $c = 11.9$ Å indizieren (Abbildung 3.9).

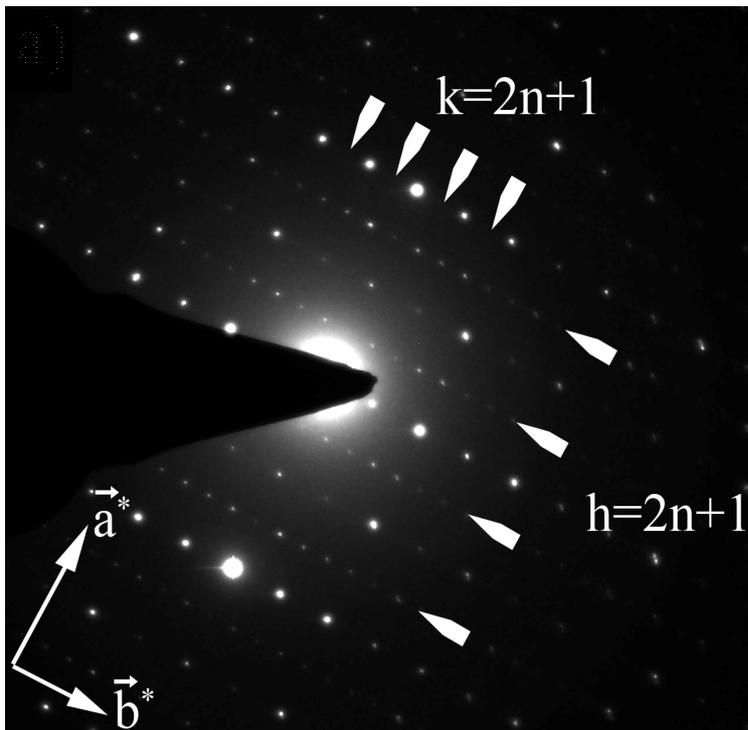


Abb. 3.9: $hk0$ -Ebene. Schwache Reflexe mit $h = 2n + 1$ und ausgelöschte Reflexe mit $k = 2n + 1$ bei den übrigen Linien deuten auf die Basisstruktur hin.

Das gezeigte Beugungsbild in der $hk0$ -Ebene zeigt deutliche Überstrukturreflexe. Schwache Reflexe entlang $h = 2n + 1$ und die Abwesenheit von Reflexen mit $k = 2n + 1$ bei den verbleibenden Reflexen deuten auf eine Überstruktur in a - und b -Richtung hin. Die verdoppelten Reflexabstände im reziproken Raum resultieren aus einer Halbierung der Achsen a und b . Die Struktur mit $a = 3.9$ und $b = 8.1$ Å kann als

Basisstruktur aufgefasst werden. Bei der Verknüpfung der Ge-Schichten von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ zu *allo*-Ge werden Bindungen neu gebildet und bestehende aufgebrochen. Die verkürzte *a*-Achse kann bereits im $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ in Abbildung 3.6 c) beobachtet werden. Sie resultiert aus dem vollständigen Bindungsbruch innerhalb der *b*²-Polyeder des $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Gleiche Polyeder der Sequenz *b*²-*b*² treten auf, die *a*-Achse ist verkürzt. Bei Annahme der Basisstruktur und damit dem Vernachlässigen der Überstrukturreflexe erscheinen die TEM-Beugungsbilder in *a*- und *b*-Richtung geordnet. Interessant ist nun die Verknüpfung zwischen den Ge-Schichten, die Stapelachse *c*.

Blickt man entlang der *k*-Achse auf die *h*0/*l*-Ebene (Abbildung 3.10 a) erkennt man diffuse Bänder, die wie Schnüre mit Knoten wirken. Diese Bänder laufen entlang *c*^{*} und erfüllen die Bedingung $h = 2n + 1$. Die Überstruktur entlang *a* korreliert nur schwach entlang *c*. Auch in den HRTEM-Bildern (Abbildung 3.10 b) ist dieser Zusammenhang klar erkennbar. In *a*-Richtung ist die Struktur periodisch geordnet,

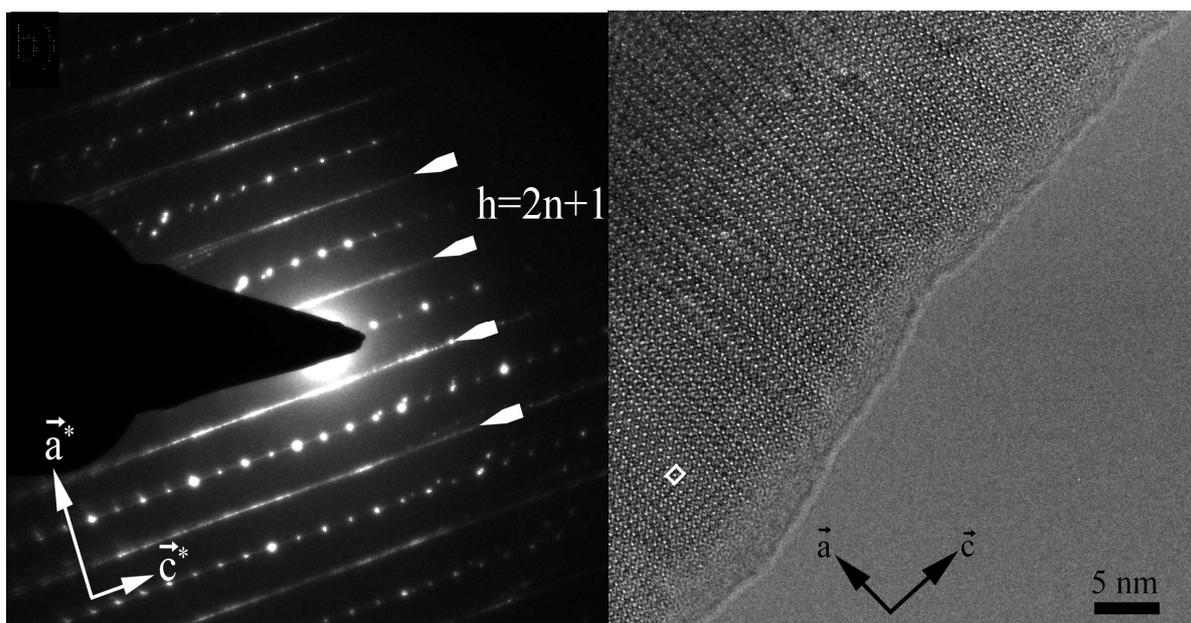


Abb. 3.10 a: *h*0/*l*-Ebene. Diffuse Bänder mit Knoten entlang *c*^{*}, die die Bedingung $h = 2n + 1$ erfüllen, deuten auf die schwache Korrelation der Superstruktur entlang *a* mit der *c*-Richtung hin.

Abb. 3.10 b: HRTEM-Aufnahme entlang [010]. Entlang *a* ist die Struktur periodisch, entlang *c* zeigt sie in vielen Bereichen deutliche Fehlordnungen. Die Einheitszelle ist in weiß dargestellt.

entlang *c* nicht. Als Ergebnis der TEM-Untersuchungen kann man formulieren:

Allo-Ge kristallisiert orthorhombisch mit den Achsen $a = 7.9$, $b = 16.3$ und $c = 11.9$ Å. Bei Vernachlässigung der Überstrukturreflexe resultiert eine Basisstruktur mit $a = 3.9$ und $b = 8.1$ Å. Betrachtet man die Basisstruktur, ist die *a*- und *b*-Richtung geordnet, die Strukturelemente des $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ bleiben erhalten. In Richtung der Stapelachse (*c*-Richtung) ist die Struktur gestört, die Verknüpfung der Schichten ist nicht

regelmäßig. Aus den HRTEM-Bildern erkennt man deutlich, dass *allo*-Ge nicht in einer einzigen Ausordnung vorliegt, sondern es viele kleine Bereiche unterschiedlicher Fernordnung (zweidimensional, dreidimensional oder ungeordnet) gibt. Dies ist ein Hinweis auf die Vielzahl der möglichen Verknüpfungsarten im *allo*-Ge.

3.3.2 Quantenmechanische Berechnungen zur Strukturlösung

3.3.2.1 Vorüberlegungen zu möglichen Verknüpfungsmustern

In einem weiteren Schritt wurden das bestehende Strukturmodell,¹ literaturbekannte theoretische Modelle^{4, 5} und aus diesen Erkenntnissen neu generierte Modelle mit quantenmechanischen Rechnungen überprüft und mit den experimentellen Daten abgeglichen. Dabei muss man zunächst die verschiedenen Arten der möglichen Verknüpfung der Ge-Schichten aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ in Betracht ziehen. In Abbildung 3.7 wurde ein feststehendes Strukturmotiv aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ definiert. Betrachtet man Abbildung 3.4 erkennt man, dass die Ausrichtung der Schichten abwechselt. In Abbildung 3.11 ist dieser Zusammenhang schematisch verdeutlicht.

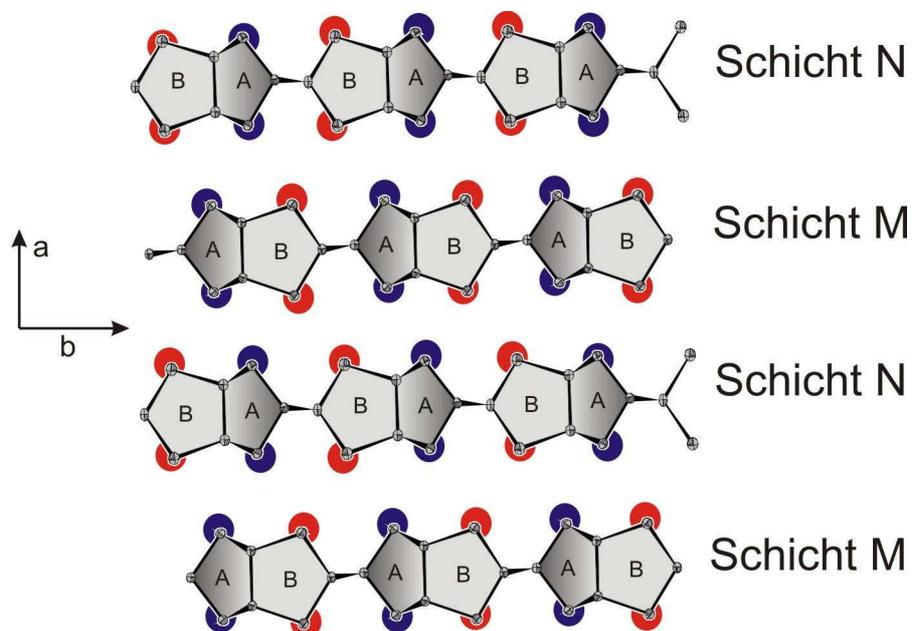


Abb. 3.11: Abfolge der Schichten in $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Zur Verdeutlichung wurden die Schichten mit N (für normale Richtung) und M (für invertierte Richtung, siehe Text) benannt. Die Atome, über welche die Verknüpfung zu *allo*-Ge stattfinden kann, sind im Falle der Ge-Atome der B-Kanäle rot und im Falle der A-Kanäle blau hinterlegt.

Zur Verdeutlichung wurden die Schichten mit Schicht N und Schicht M benannt. Schicht M ist dabei die invertierte Schicht N, die Schicht wurde um 180° gedreht. Weiterhin wird in Abbildung 3.11 deutlich, dass zur Schichtverknüpfung und damit

zur Bildung von *allo*-Ge auch eine Translation entlang der *b*-Achse nötig ist. Je nachdem, mit welchem Vektor diese Translation verläuft, kommen Ge-Atome der Kanäle *A* in Schicht *N* mit Ge-Atomen der Kanäle *A* oder *B* in Schicht *M* in Bindungskontakt. Die Atome, die dabei die neuen Bindungen knüpfen können sind in Abb. 3.11 farbig hinterlegt. Die Ge-Atome der *A*-Kanäle in blau, die Ge-Atome der *B*-Kanäle in rot. Zur Bildung von *allo*-Ge müssen die Schichten entlang der *b*-Achse verschoben werden. Dabei können entweder die Atome gleicher Kanäle übereinander liegen (Abbildung 3.12 a) oder unterschiedlicher Kanäle (Abbildung 3.12 b). Der Vektor der Verschiebung der Schicht *M* entlang der *b*-Achse, der dazu nötig ist, ist mit *t* bezeichnet. Eine Verschiebung um $-t$ führt Atome unterschiedlicher Kanäle zusammen, eine Translation um $+t$ Atome gleicher Kanäle. Die um den Vektor *t* verschobene Schicht wurde mit einem Index versehen. Betrachtet man die nun verknüpften Schichten, fällt ein weiterer Unterschied auf. Im Falle der Verknüpfung gleichartiger Atome bilden sich zwischen den Schichten 7-gliedrige Ringe aus. Werden hingegen andersartige Atome miteinander verknüpft, bilden sich 6-gliedrige und 8-gliedrige Ringe im Wechsel aus.

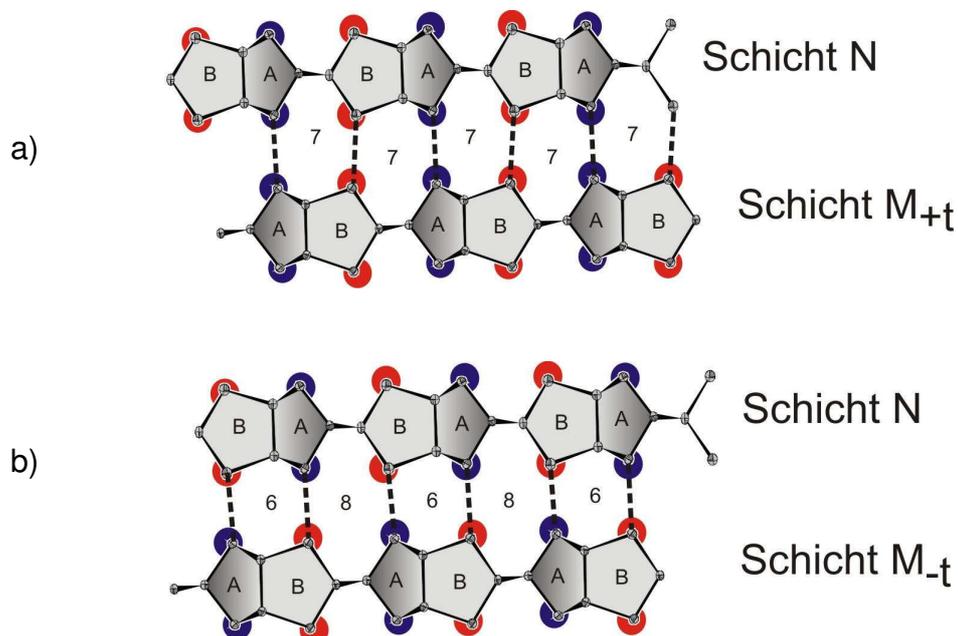


Abb. 3.12: Unterschiedliche Verknüpfungsmuster der Schichten von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. An der Bindung beteiligte Atome sind farbig hinterlegt, Ge-Atome der Kanäle *A* in blau, der Kanäle *B* in rot. a) Translation entlang der *b*-Achse um $+t$. Ge-Atome gleichartiger Kanäle bilden die Bindung, 7-Ringe zwischen den Schichten resultieren. b) Translation entlang der *b*-Achse um $-t$. Ge-Atome verschiedener Kanäle bilden die Bindung, 6-Ringe und 8-Ringe wechseln sich zwischen den Schichten ab.

Theoretisch ergeben sich zwei weitere Möglichkeiten der Verknüpfung der Schichten. Die Schicht *M* könnte invertiert (um 180° gedreht) werden und somit zu Schicht N_t werden. Die Verknüpfung innerhalb der neuen Schichtabfolge könnte dann wieder

über Atome gleicher oder unterschiedlicher Kanäle erfolgen. Für die neue Schicht N würde das wiederum eine Translation um $-t$ oder $+t$ bedeuten und damit zwei mögliche Schichtabfolgen: $\dots N-N_{-t}-N-N_{-t}\dots$ oder $\dots N-N_{+t}-N-N_{+t}\dots$. Eine Translation mit $-t$ resultiert exakt in der Schicht N. Damit ergibt sich für die Abfolge dann $\dots N-N-N\dots$. In Abbildung 3.13 sind diese beiden Möglichkeiten dargestellt.

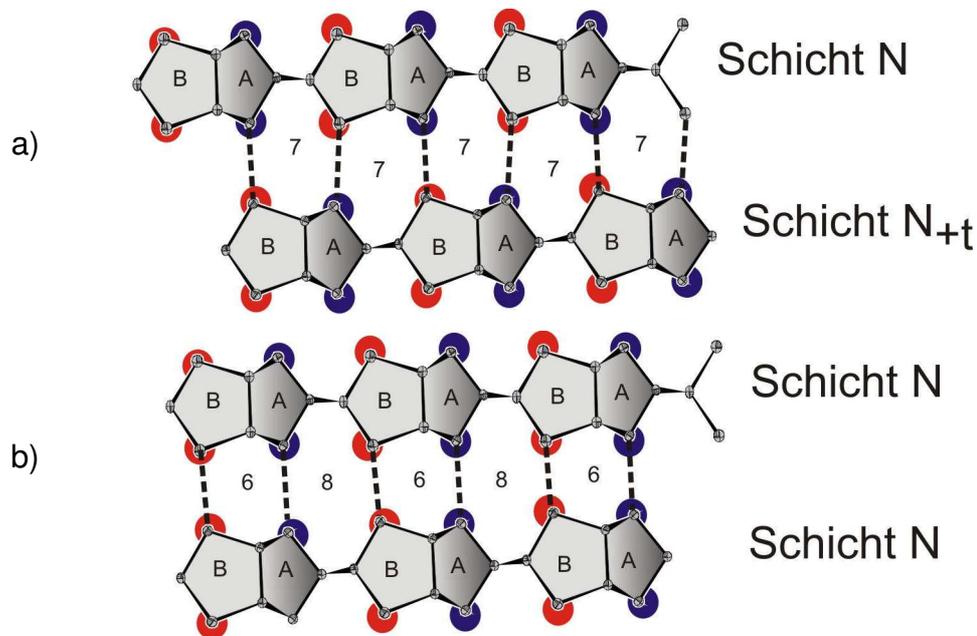


Abb. 3.13: Unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten bei invertierten Schichten. a) Translation entlang der b -Achse um $+t$. Ge-Atome unterschiedlicher Kanäle bilden die Bindung, 7-gliedrige-Ringe zwischen den Schichten resultieren. b) Translation entlang der b -Achse um $-t$, Schicht N resultiert. Ge-Atome gleicher Kanäle bilden die Bindung, 6-gliedrige und 8-gliedrige-Ringe wechseln sich zwischen den Schichten ab.

Die Invertierung der Schichtrichtung ist theoretisch möglich. Praktisch ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ zu *allo*-Ge recht hoch. Mit Wasser kann schon nach wenigen Minuten ein Rückgang der Wasserstoff-Evolution beobachtet werden. Die Verknüpfung der Schichten erfolgt über Bindungsbruch und Bindungsbildung im Rahmen der Oxidation. Dies macht eine Drehung der Schichten unwahrscheinlich. Bei Abbruch der Reaktion zu unterschiedlichen Zeitpunkten müsste man außerdem unterschiedliche Stadien der Invertierung beobachten können, ähnlich wie bei turbostratisch fehlgeordneten Strukturen.^{a,8} Im Falle von

^a Diese sind besonders häufig bei natürlichen, quellfähigen Schichtsilicaten wie den Smectiten. Im Pulverdiffraktogramm zeigt sich dies durch verbreiterte Reflexe und eine Abnahme der Reflexe, abhängig vom Rotationswinkel zwischen den Schichten. Bei völliger turbostratischer Fehlordnung verbleiben keinerlei dreidimensionale Reflexe ($h, k, l \neq 0$).

allo-Ge ist das Pulverdiffraktogramm hingegen unabhängig von der Reaktionsdauer reproduzierbar und auch die Anzahl der Reflexe spricht gegen turbostratische Fehlordnung.

Durch eine Translation entlang der *b*-Achse sind wie obenstehend gezeigt unterschiedliche Bindungspartner möglich. Ebenso ist aber eine Translation entlang der *a*-Achse möglich. Abbildung 3.14 zeigt die Abstände der Ge-Atome von zwei benachbarten Schichten in $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Die kurzen möglichen Ge-Ge-Abstände mit 4.2 Å (Ge12 zu Ge7) und 3.8 Å (Ge3 zu Ge11) liegen in einer Ebene. Durch eine Verschiebung entlang der *a*-Achse ergeben sich pro Ge-Atom zwei weitere mögliche Bindungspartner (Ge12 zu Ge11 und Ge13 sowie Ge3 zu Ge3 und Ge7) mit nur geringfügig längeren Abständen.

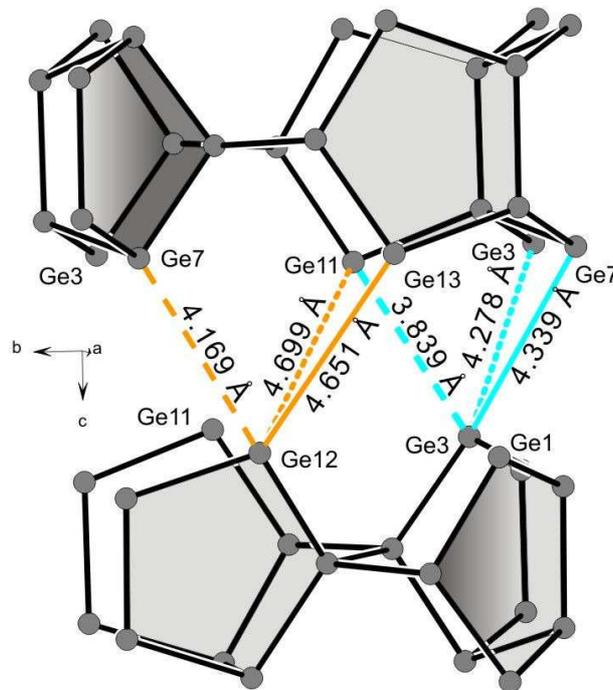


Abb. 3.14: Schichten von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit möglichen Bindungspartnern. Die Bindungspartner in der Ebene haben den kürzesten Abstand, die Abstände weiterer Bindungspartner sind nur 0.5 Å länger.

Betrachtet man die Struktur entlang der *b*-Achse kann man die Translation entlang der *a*-Achse mit circa 2 Å bestimmen (Abbildung 3.15).

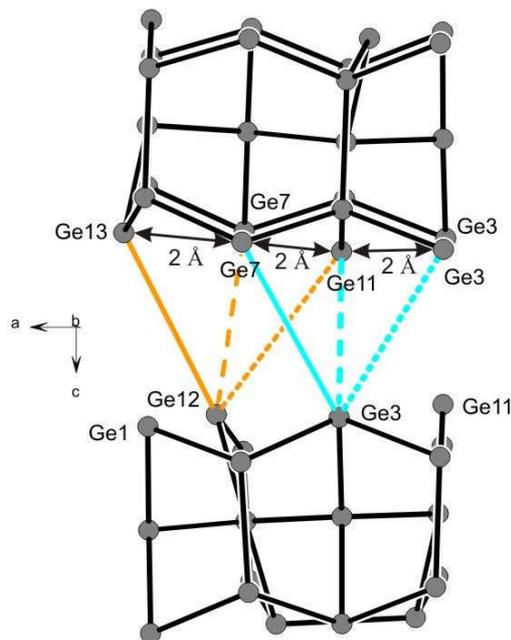


Abb. 3.15: Blick entlang der b -Achse auf Schichten von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Eine Translation entlang der a -Achse um je 2 \AA ist ausreichend, um die alternativen Bindungspartner zusammenzubringen.

Eine geringe Verschiebung entlang a oder $-a$ ist ausreichend, um die neuen Bindungspartner zusammenzuführen. *Allo*-Ge besitzt auch in a -Richtung Freiheiten der Verknüpfung. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der Verknüpfung der Schichten fanden Eingang in verschiedene theoretische Modelle.^{4, 5}

3.3.2.2 Vergleich der theoretischen Modelle mit experimentellen Daten

Die folgenden Berechnungen wurden aufgrund dieser Modelle und neuer generierter Modelle aus den Strukturmotiven von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ angefertigt. Berechnet wurden die relativen Stabilitäten der Modelle. Es wurde sichergestellt, dass es sich bei den Modellen tatsächlich um lokale Minima handelt. An diesem Punkt wurde dann die elektronische Struktur betrachtet. Hierzu wurde CRYSTAL06 auf dem B3LYP-Niveau und einem "all-electron atomic basis set" (Gaussian-type, SVP-Qualität) verwendet. Alle literaturbekannten Modelle wurden noch einmal nachgerechnet. Modelle, die energetisch sehr ungünstig lagen oder die aus chemischer Überlegung nicht sinnvoll schienen (wie Modelle mit invertierter Schichtfolge oder Modelle in denen neue Atome eingefügt oder die Struktur motive von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ aufgelöst werden) wurden bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt. Trotz diverser Probleme im bestehenden Modell wurde dieses in die Überlegungen mit einbezogen. Die verschiedenen Modelle wurden mit den experimentellen Pulverdaten verglichen. Die

Übereinstimmung der Reflexpositionen darf dabei als Gütefaktor für die Übereinstimmung von Modell und Struktur herangezogen werden. Es wurden weiterhin Elektronenbeugungsbilder der Modelle simuliert und mit den experimentellen SAED-Aufnahmen verglichen.

Zunächst wurde das bestehende Modell überprüft. Energetisch liegt es sehr weit oberhalb der optimalen Energie von α -Ge (im folgenden auf 0 KJ/mol/Atom gesetzt). Abbildung 3.16 a zeigt das simulierte Reflexmuster im Vergleich zum experimentellen Pulverdiffraktogramm. In 3.16 b ist ein Strukturausschnitt gezeigt. Das Modell kann aufgrund seiner starken Verzerrung und Unordnung nicht in das System der Verknüpfungsmöglichkeiten aus Kapitel 3.3.2.1 eingeordnet werden. Ein energetisch optimiertes Modell ausgehend von diesem Modell (alle Atomparameter wurden freigegeben, nur die Zelldaten wurden festgehalten) besitzt eine im Vergleich zu α -Ge um 14 KJ/mol/Atom höhere Energie. Die Struktur ist deutlich geordneter. Probleme wie 4-gliedrige-Ringe und die invertierte Schichtfolge bleiben bestehen. Abbildung 3.16 c zeigt den Vergleich der berechneten Reflexe mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm. In Abbildung 3.16 d ist schematisch die Struktur dargestellt. Man erkennt, dass das optimierte Modell eine Mischung aus Abbildung 3.13 a und b darstellt. Die Schichtfolge ist $\dots-N_{+t}-N-N-N_{+t}-N-N\dots$, damit ergibt sich ein Wechsel von Schichten, die über 7-gliedrige-Ringe verknüpft sind und Schichten, die über 6-gliedrige- und 8-gliedrige-Ringe verknüpft sind (Abbildung 3.16 d). Sowohl bei dem bestehenden Modell als auch der energetisch optimierten Variante ergeben sich gegenüber dem gemessenen Pulverdiffraktogramm nicht indizierte Reflexe. Andere Reflexe fehlen. Ausgehend von diesem Modell wurden Elektronenbeugungsbilder simuliert und mit den experimentellen SAED-Aufnahmen verglichen. Die Übereinstimmung ist ebenfalls schlecht, es fehlen diverse Reflexe (Abbildung 3.18 c).

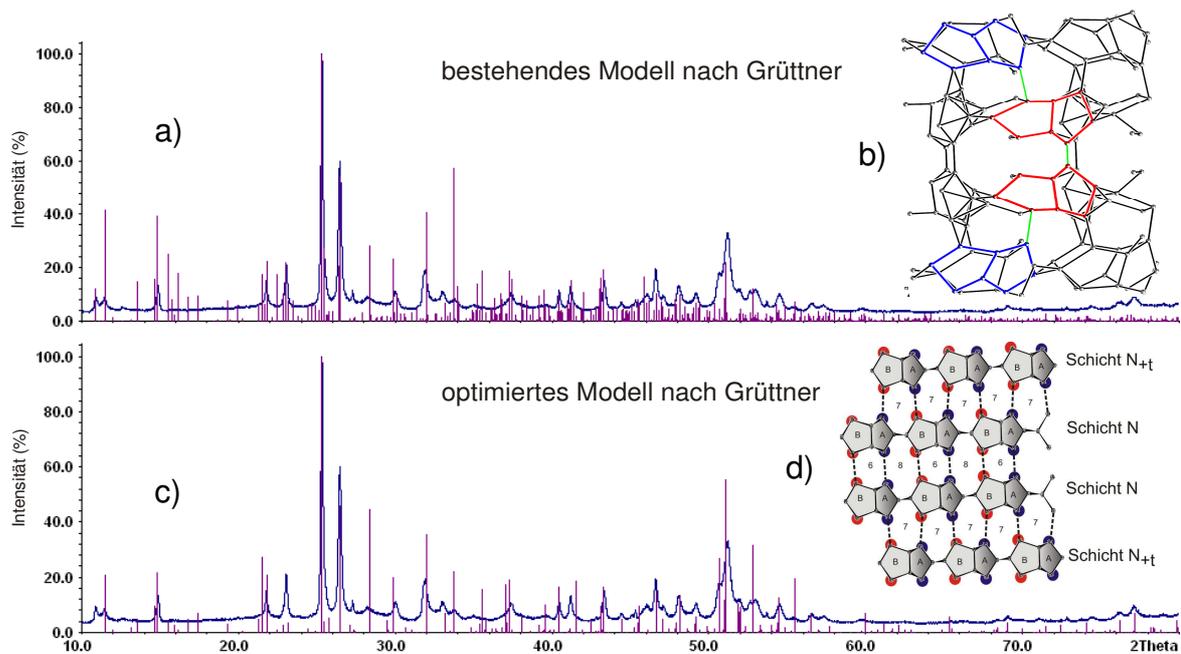


Abb. 3.16 a) Reflexmuster des bestehenden Modells nach *Grüttner* mit experimentellem Pulverdiffraktogramm. Einige Reflexe sind nicht indiziert, andere fehlen. b) Strukturausschnitt des bestehenden Modells mit hoher Unordnung. c) Reflexmuster des optimierten bestehenden Modells mit experimentellem Pulverdiffraktogramm. Es sind ebenso Reflexe nicht indiziert oder fehlen. d) Strukturausschnitt des optimierten Modells. Es ergibt sich eine Schichtfolge $-N_{+t}-N-N-N_{+t}-$.

Als nächstes wurden die Modelle GAa4 und GBa1 betrachtet. GAa4 stellt die energetisch günstigste Variante dar, mit einer Energie die nur 8 KJ/mol/Atom höher liegt als die von α -Ge. GBa1 wurde in die Überlegungen mit einbezogen, da es die einzige Variante ist, die den Doppelpeak bei $12^\circ 2\theta$ korrekt wiedergibt. Abbildung 3.17 b zeigt das schematische Verknüpfungsmuster von Modell GAa4. Es ergibt sich eine Schichtfolge $\dots N-M_{+t}-N-M_{+t}-N \dots$ analog Abbildung 3.12 a. Die Verknüpfung findet damit zwischen gleichfarbig hinterlegten Ge-Atomen statt, es ergeben sich 7-gliedrige-Ringe zwischen den Schichten. Der Vergleich des theoretischen Reflexmusters und des experimentellen Pulverdiffraktogramm ergibt nicht indizierte Reflexe. Andere Reflexe fehlen vollständig (Abbildung 3.17 a). Auch von diesem Modell wurden Elektronenbeugungsbilder simuliert. Sie stimmen nicht mit experimentellen SAED-Aufnahmen überein (Abbildung 3.18 a). In Abbildung 3.17 d ist das schematische Verknüpfungsmuster von Modell GBa1 dargestellt. Man erkennt eine Schichtfolge $\dots N-M_{-t}-N-M_{-t}-N \dots$ analog Abbildung 3.12 b. Damit findet die Verknüpfung zwischen unterschiedlich farbig hinterlegten Ge-Atomen statt, es ergeben sich 6-gliedrige und 8-gliedrige-Ringe zwischen den Schichten. Das

Reflexmuster gibt zwar den Doppelpeak bei $12^\circ 2\theta$ wieder, es ergeben sich aber auch hier nicht indizierte Reflexe und andere Reflexe fehlen (Abbildung 3.17 c).

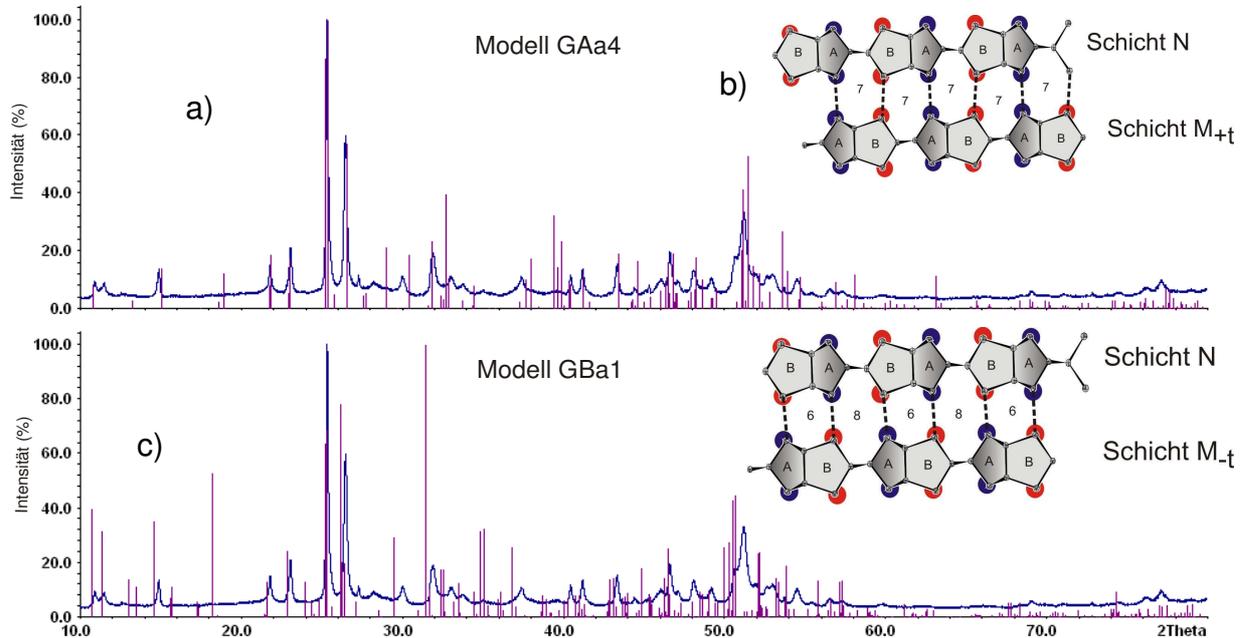


Abb. 3.17 a) Reflexmuster von Modell GAA4 mit experimentellem Pulverdiffraktogramm. Einige Reflexe sind nicht indiziert, andere fehlen. b) Strukturausschnitt von GAA4 analog Abb. 3.12 a. c) Reflexmuster von Modell GBa1 mit experimentellen Pulverdiffraktogramm. Der Doppelpeak bei $12^\circ 2\theta$ wird wiedergegeben, ansonsten sind ebenso Reflexe nicht indiziert oder fehlen. d) Strukturausschnitt von GBa1 analog Abb. 3.12 b.

Keines der berechneten Modelle gab ein befriedigendes Ergebnis in der Übereinstimmung mit dem experimentellen Pulverdiffraktogrammen.

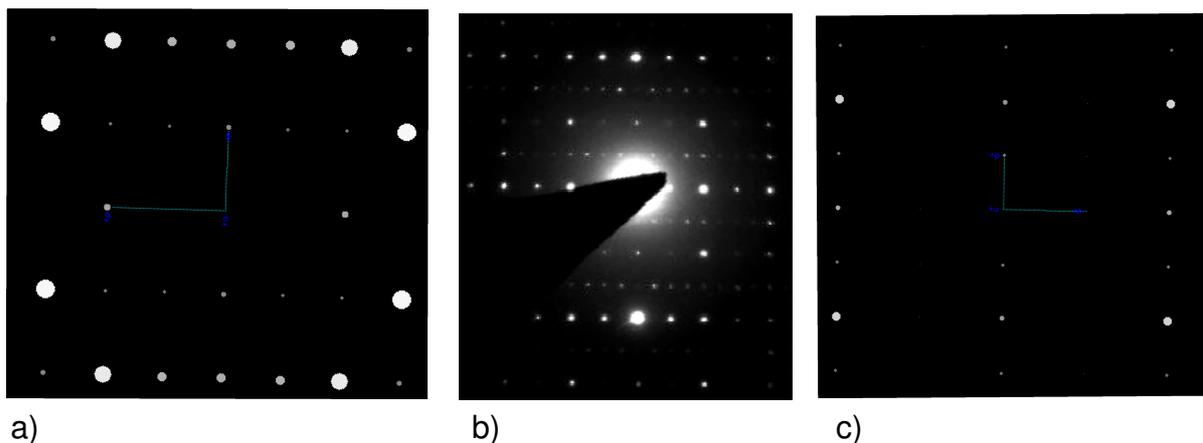


Abb. 3.18 a) Simuliertes Beugungsbild von GAA4. b) Experimentelles Beugungsbild. c) Simuliertes Beugungsbild des bestehenden Modells.

Ausgehend von diesen Beobachtungen wurden neue Modelle gesucht. Als weitere Möglichkeit bietet sich an, mehrere Modelle zu kombinieren. Hierzu wurde

ausgehend vom energetisch günstigsten Modell GAa4 eine andere Schichtfolge angewendet. Im literaturbekannten Modell wechselt das Verknüpfungsschema von 7-gliedrigen-Ringen und 6- und 8-gliedrigen-Ringen ab (Abbildung 3.16 d). Dieses Muster wurde nun auf das Modell GAa4 angewendet. Dabei ergibt sich durch die wechselnden N und M Schichten eine Abfolge von $\dots N-M_{+t}-N_{+t}-M_{-t}-N\dots$ (Abbildung 3.19 und 3.20 b).

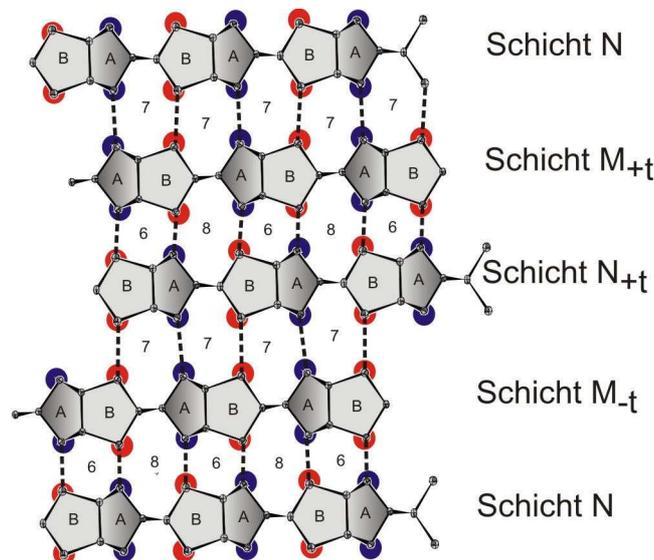


Abb. 3.19: schematisches Verknüpfungsmuster des neuen Schichtmodells. Als Sequenz ergibt sich $\dots N-M_{+t}-N_{+t}-M_{-t}-N\dots$ und wechselnde Verknüpfung über 7-gliedrige-Ringe und 6-gliedrige und 8-gliedrige-Ringe.

Das berechnete Reflexmuster stimmt deutlich besser mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm überein. Wenige Reflexe sind nicht indiziert oder fehlen (Abbildung 3.20 a). Zum Vergleich ist in Abbildung 3.20 c und d das optimierte bestehende Modell erneut dargestellt. In Abbildung 3.20 e sind Strukturausschnitte des literaturbekannten Modells nach *Grüttner* und das neue Modell gegenübergestellt.

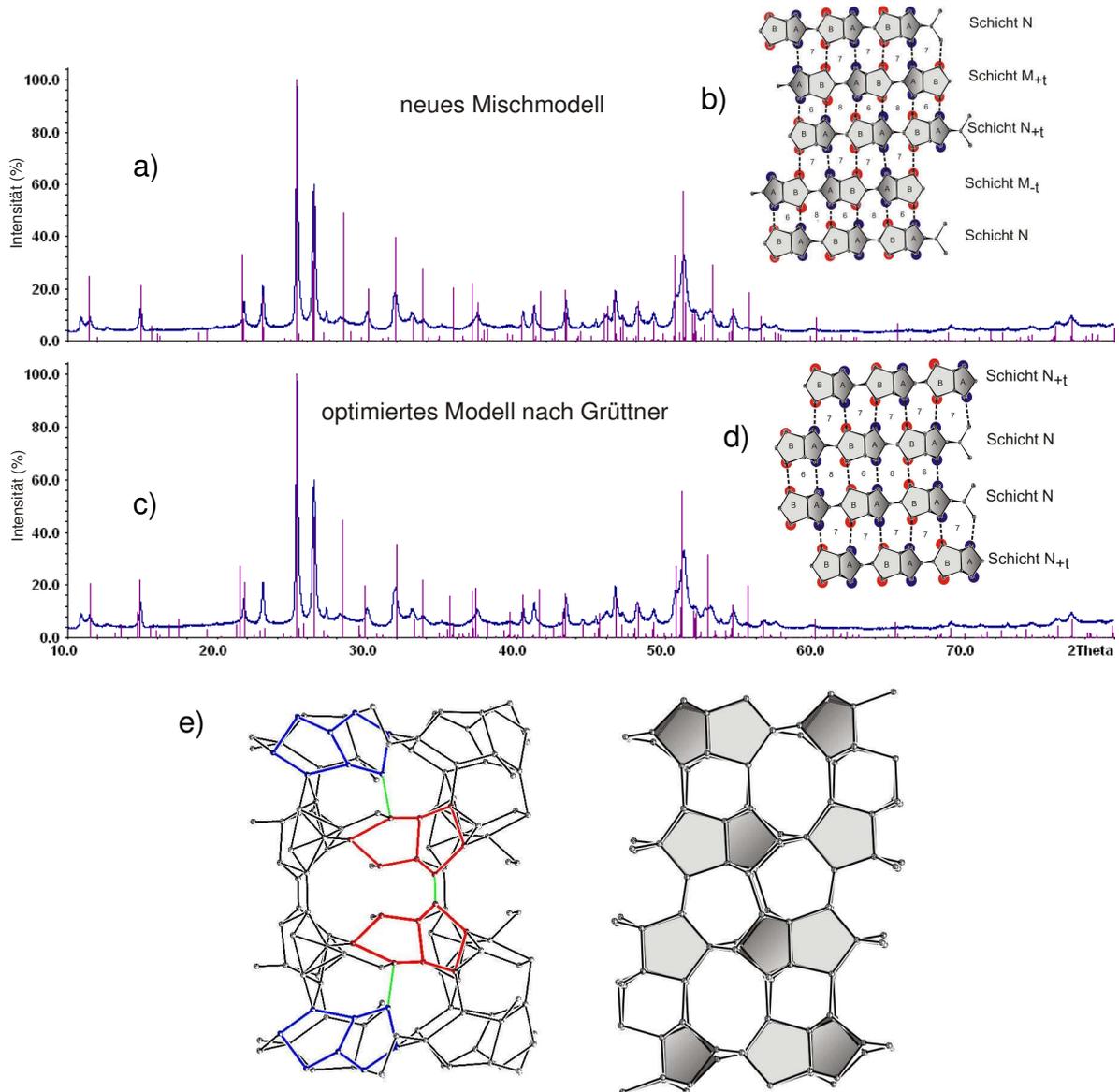


Abb. 3.20 a) Reflexmuster des neuen Mischmodells mit experimentellem Pulverdiffraktogramm. Die Übereinstimmung ist gut, wenige Reflexe sind nicht indiziert. b) Schematischer Aufbau des neuen Schichtmodells analog Abb. 3.18. c) Im Vergleich dazu: Reflexmuster des optimierten bestehenden Modells mit experimentellen Pulverdiffraktogramm. d) Schematischer Aufbau des optimierten Modells. e) Ausschnitt aus der Struktur von *allo-Ge* nach *Grüttner* (rechts) und analoger Ausschnitt aus der Struktur generiert aus dem neuen Modell.

Auch das Mischmodell wurde als Beugungsbild simuliert. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist aber ebenfalls schlecht (Abbildung 3.21).

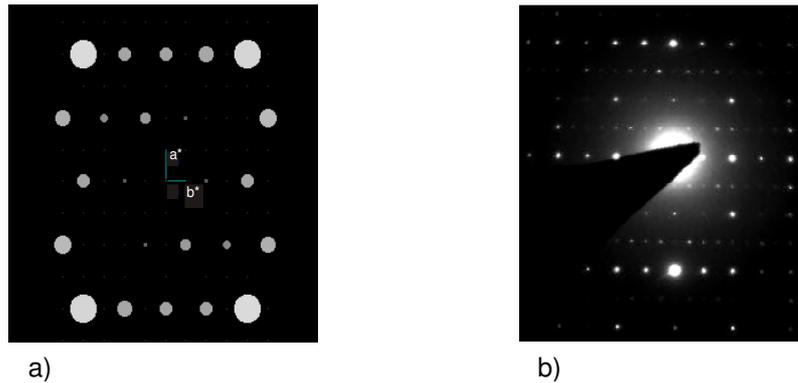


Abb. 3.21: simuliertes und experimentelles Beugungsbild von *allo*-Ge. a) Mischmodell; b) experimentelles Beugungsbild; Die Beugungsbilder stimmen nicht überein.

Denkbar sind nun diverse Modelle mit Überstrukturen und wechselnden Schichtverknüpfungen. Das Einbeziehen einer Variation der Schichtabfolgen und eventueller Stapelfehler in die Struktur-Rechnung ist mit dem Programm Diffax möglich. Andere Strukturen mit Stapelfehlern, wie Li_2SnO_3 wurden mit Hilfe dieser Software gelöst.⁹ Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch keine Rechnungen mit Diffax durchgeführt.

3.4. Untersuchung des magnetischen Verhaltens

Das magnetische Verhalten von *allo*-Ge wurde mittels ESR-Spektroskopie und SQUID-Messungen untersucht. α -Ge zeigte im ESR kein Signal, wie für einen Diamagneten zu erwarten. *Allo*-Ge hingegen zeigte bei 290 K ein breites Signal bei mit $\Delta H = 715.9$ G und $g = 2.025$ (Abbildung 3.22). Bei sinkender Temperatur verbreitert sich das Signal zunehmend, der g -Wert wird größer, bis er bei 94 K 2.089 mit $\Delta H = 1693.2$ G erreicht (Abbildung 3.23). In Tabelle 3.1 sind ΔH und g für alle Messungen angegeben. Der Effekt ist reversibel, auch beim Wiederaufheizen der Probe stellte sich das selbe Signalverhalten ein. Auch amorphes-Ge oder hydrogeniertes amorphes-Ge verhalten sich ESR-aktiv, die Signale haben dabei ein deutlich geringeres ΔH und keine vergleichbaren g -Werte.¹⁰⁻¹² Mit sinkender Temperatur verstärkt sich ein schwaches Signal bei $g = 1.987$. Es handelte sich hierbei um eine Verunreinigung.

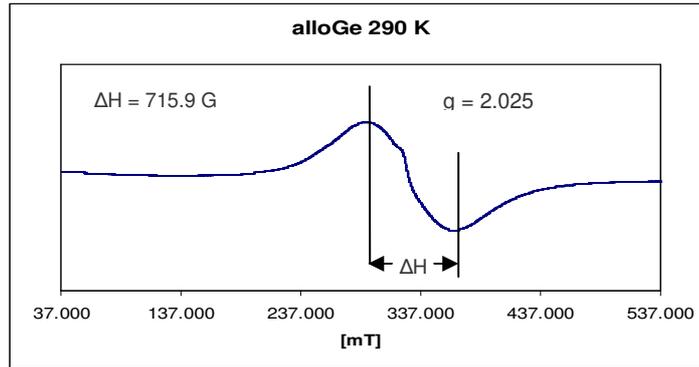


Abb. 3.22: ESR von *allo*-Ge bei 290 K.

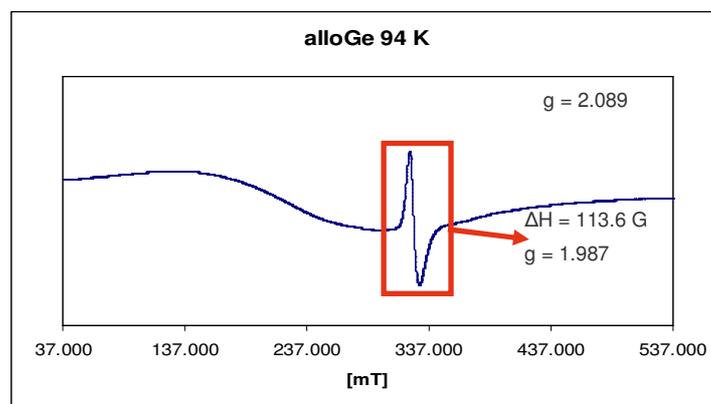


Abb. 3.23: ESR von *allo*-Ge bei 94 K.

Tabelle 3.1: ΔH und g -Werte für alle Messungen.

Temperatur / K	ΔH / G	g -Wert
290	715.9	2.025
173	886.4	2.036
123	1284.1	2.062
103	1602.3	2.083
94	1693.2	2.089

Behandelt man eine Probe von *allo*-Ge für vier Stunden im Vakuum bei 373 K thermisch nach verschwindet der Effekt vollständig, man erhält kein Signal. Bei tieferen Temperaturen erkennt man auch hier die Verunreinigung mit $g = 1.987$ (Abbildung 3.24).

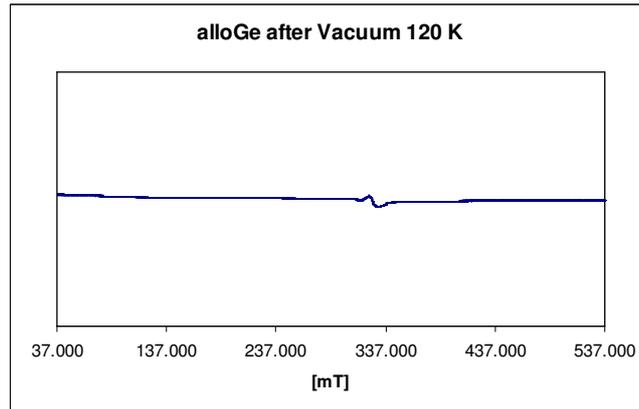


Abb. 3.24: ESR von *allo*-Ge bei 120 K nach Behandlung bei 373 K für 4 Stunden in Vakuum.

Zur Bestimmung der Spindichte von *allo*-Ge wurde eine Referenz-Messung mit DPPH,^b mit bekannter Anzahl ungepaarter Elektronen pro mol, durchgeführt. Die Signale von *allo*-Ge und DPPH wurden integriert. Die Spindichte ergibt sich zu circa $2.7 \cdot 10^{-5} \%$. Auf 100 Ge Atome kommen so etwa $2.7 \cdot 10^{-5}$ ungepaarte Elektronen, oder ein ungepaartes Elektron pro 3.7 Millionen Ge-Atomen. Dies ergibt einen Anteil von $1.6 \cdot 10^{21}$ Elektronen pro mol *allo*-Ge.

Weitere Untersuchungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt.

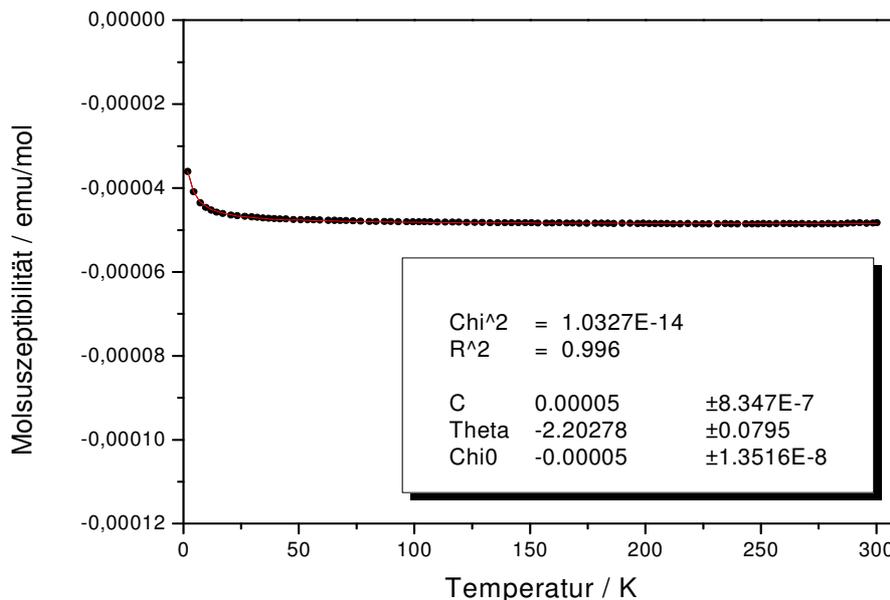


Abb. 3.25: Molsuszeptibilität gegen Temperatur. *Allo*-Ge verhält sich diamagnetisch. Die Feldstärke der Messung betrug 1 Tesla.

^b DPPH 2,2 Diphenyl-1-pikrylhydrazyl

Abbildung 3.25 zeigt die Molsuszeptibilität (χ_{mol}) der Probe gegen die Temperatur. Die Probe zeigte bei der Messung diamagnetisches Verhalten. Der temperaturunabhängige Anteil (χ_0) kann aus Abbildung 3.25 mit $-5 \cdot 10^{-5}$ emu/mol abgelesen werden. Der Wert wurde rechnerisch über Formel 3.1 überprüft und ergab sich zu $-5 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 1.35 \cdot 10^{-8}$) emu/mol.

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} + \chi_0$$

Formel 3.1: C = Curiekonstante, T = Temperatur,

θ = Weissche Konstante, χ_0 = Temp. unabhängiger Anteil.

Berücksichtigt man den Anteil des Probenträgers ergab sich ein etwas geringeres χ_0 von $-2 \cdot 10^{-5}$ emu/mol für die Probe. Damit liegt *allo*-Ge in der Größenordnung von diamagnetischem Germanium mit Literaturwerten zwischen $-7 \cdot 10^{-6}$ bis $-8 \cdot 10^{-4}$ emu/mol.^{13, 14} Der Anteil an ungepaarten Elektronen ist sehr gering. Trotz der Abweichung im Verhalten von *allo*-Ge zu α -Ge im ESR zeigt die Untersuchung im SQUID-Magnetometer diamagnetisches Verhalten von *allo*-Ge. Ob es sich bei dem paramagnetischen Anteil um Verunreinigungen oder paramagnetische Zentren in *allo*-Ge handelt kann nicht abschließend geklärt werden.

Zur Ermittlung von Supraleitfähigkeit wurde eine temperaturabhängige Messung bei geringem Feld durchgeführt. *Allo*-Ge zeigt keine Supraleitfähigkeit.

3.5. Vergleich der Reaktivität von *allo*-Germanium und α -Germanium am Beispiel der $A_4\text{Ge}_4$ -Phasen

3.5.1 Die $A_4\text{Ge}_4$ -Phasen: Historie und Nutzung

Erste Versuche zu den *Zintl*-Phasen der nominellen Zusammensetzung $A\text{Ge}^c$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) fanden bereits in den frühen dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts statt. *Dennis* und *Skow* synthetisierten unwissentlich die Phase Na_4Ge_4 .¹⁵ *Zintl* und andere starteten erste Löslichkeitsversuche der Phase in Ammoniak.^{16, 17} *Hohmann* untersuchte erstmals gezielt die Phasen im System Germanium und Silicium mit $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs .¹⁸ Weitere Charakterisierungen fanden im Laufe der Jahre statt.¹⁹⁻²¹ Erst kürzlich wurden alle Kristallstrukturen neu bestimmt.²² Na_4Ge_4 kristallisiert monoklin ($P2_1/c$, Nr. 14),²² die schwereren

^c Die Bezeichnung $A\text{Ge}$ gibt das strukturell bestimmende Element der Tetrel-Tetraeder nicht wieder, weshalb die Phasen meist als $A_4\text{Ge}_4$ geschrieben werden.

Homologen verhalten sich isotyp und kristallisieren kubisch im KGe-Typ (Raumgruppe $P4-3n$, Nr. 218). Während in Na_4Ge_4 , K_4Ge_4 , Rb_4Ge_4 und Cs_4Ge_4 isolierte $[\text{Ge}_4]^{4-}$ -Tetraeder vorliegen bilden die Ge-Atome im LiGe eine dreibindige Kettenstruktur aus (Raumgruppe $I4_1/a$, Nr. 88).¹ Bei Temperaturerhöhung zersetzen sich die A_4Ge_4 -Phasen (mit Ausnahme von Na_4Ge_4) unter Bildung neuer Phasen AGe_4 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).²¹ Neuere Erkenntnisse weisen darauf hin, dass es sich bei den Phasen AGe_4 -Verbindungen um Clathrate $\text{AGe}_{5,5}$ handelt.²³ Die analogen Verbindungen der Zusammensetzung A_4Si_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) existieren ebenfalls.^{18-21, 24, 25}

Die A_4Ge_4 Phasen haben in letzter Zeit als einfach zu erhaltende Ausgangsmaterialien zur Synthese von Ge-Nanopartikeln mit Anwendungspotential im Bereich der Dünnschichtbildung von Germanium,²⁶ zur Bildung von porösem Germanium²⁷ und für die Bioanalytik²⁸ eine Renaissance durchlebt. Vielfältige Syntheserouten zu Ge-Nanopartikeln sind beschrieben worden.²⁹⁻⁴⁷ Besonderes Augenmerk wurde in letzter Zeit auf die Synthese in Lösemitteln ausgehend von Na_4Ge_4 gelegt.^{31, 48, 49} Die Synthese der A_4Ge_4 -Phasen hat sich über die Jahre kaum verändert. Die Elemente werden in Tantal-Ampullen mit einem Überschuss Alkalimetall eingewogen und auf 1123 K (Na, K) bis 1173 K (Rb, Cs) für 12 Stunden aufgeheizt. Die Temperatur wird einen Tag gehalten und langsam innerhalb mehrerer Tage abgekühlt.²² Das überschüssige Alkalimetall muss anschließend abdestilliert werden. In einem kürzlich publizierten Syntheseverfahren wurde die Phase Na_4Ge_4 aus Ge mittels NaH-Zugabe, intensivem Vermahlen in einer Kugelmühle und anschließender thermischer Nachbehandlung der Mischung bei 543 K unter Argonstrom synthetisiert.⁴⁹ Eine einfache Niedertemperaturroute zu den A_4Ge_4 -Phasen könnte eine deutliche Vereinfachung in der Synthese von neuen Ge-Materialien bringen.

3.5.2 Reaktion der Alkalimetalle mit α -Germanium und *allo*-Germanium

Die Darstellung der 4:4 Phasen im System Alkali-Ge aus *allo*- und α -Ge wurde untersucht. Dabei wurde zunächst in Schlenkgefäßen gearbeitet. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Edukte und Produkte wurde eine neue Syntheseroute in abgeschmolzenen Glasampullen entwickelt.

Dazu wurde *allo*- oder α -Ge im Handschuhkasten in Glasampullen eingefüllt und das Alkalimetall zugegeben. Die Glasampullen wurden dann unter Argonstrom zugeschmolzen. Alle Versuche wurden mit *allo*-Ge und α -Ge durchgeführt.

3.5.2.1 Umsetzungen mit α -Germanium

Lithium reagierte bei Temperaturen unterhalb von 574 K nicht mit α -Ge. Aufgrund der Abweichung bei Struktur und Synthese der LiGe-Phase von den Verbindungen der schweren Alkalimetalle nimmt Lithium eine Sonderstellung ein. Mit Natrium reagiert α -Ge bei 374 K innerhalb von sieben Tagen zu phasenreinem Na_4Ge_4 . Mit Kalium und Cäsium werden bei denselben Bedingungen phasenreine Produkte synthetisiert. Mit Rubidium findet die Umwandlung zu Rb_4Ge_4 bei 394 K innerhalb von drei Tagen statt. Die Kristallinität aller Produkte erscheint im Röntgenpulverdiffraktogramm als sehr hoch. Diese erfolgreichen Umsetzungen bei niedriger Temperatur stehen im klaren Widerspruch zur literaturbekannten Synthese bei Temperaturen von mehr als 870 K. Im Experimententeil sind alle durchgeführten Versuche in einer Übersicht dargestellt. Die Produkte wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt. Das Erscheinungsbild der Produkte aus der neuen Niedertemperatursynthese und der literaturbekannten Hochtemperatursynthese im Röntgenpulverdiffraktogramm wurde am Beispiel von K_4Ge_4 verglichen. Die Phasen sind identisch (Abbildung 3.26). Eine Abnahme der Kristallinität durch die verringerte Temperatur konnte nicht festgestellt werden.

3.5.2.2 Umsetzungen mit *allo*-Germanium

Lithium reagierte analog zu der Reaktion mit α -Ge bei Temperaturen unterhalb von 574 K nicht mit *allo*-Ge. Mit Natrium findet ebenfalls keine Reaktion statt. Die Temperatur, die hierzu nötig wäre liegt oberhalb der Umwandlungstemperatur von 413 K von *allo*-Ge zu *4H*-Ge. Es konnte kein Na_4Ge_4 aus *allo*-Ge dargestellt werden, das Produkt ist *4H*-Ge und nicht umgesetztes Natrium. Mit Kalium reagiert *allo*-Ge bei 394 K innerhalb von drei Tagen unvollständig. Mit Rubidium bei 374 K innerhalb von sieben Tagen. Mit Cäsium findet vollständige Reaktion bei einer Temperatur von 344 K und einer Reaktionsdauer von einem Tag statt. *Allo*-Ge reagierte abhängig von der Reaktivität des Alkalimetalls bei Temperaturen von 344 K bis 394 K. Die Produkte wurden mit Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert. In Abbildung 3.26 ist

K_4Ge_4 aus der Synthese mit *allo*-Ge mit der Synthese aus α -Ge und der Synthese bei hohen Temperaturen verglichen. Bei den entstandenen Phasen weist aus *allo*-Ge dargestelltes Cs_4Ge_4 eine Besonderheit auf. Die Phase reagiert unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre explosionsartig auf Druck. Dabei reicht leichter Druck mit der Spatelspitze, um kleine Mengen an Cs_4Ge_4 zur Explosion zu bringen. Das Produkt der Explosion ist α -Ge. Im Pulverdiffraktogramm zeigen sich vor der Explosion nur Reflexe von Cs_4Ge_4 und keine Reflexe anderer Phasen. Stellt man Cs_4Ge_4 aus α -Ge dar, kann man dieses Verhalten nicht beobachten, auch bei einer Darstellung aus *allo*-Ge bei höheren Reaktionstemperaturen als 373 K findet keine Explosion unter Druck statt. Als Erklärung für das Verhalten von Cs_4Ge_4 kann über zwei Mechanismen spekuliert werden. Entweder sind die Ge-Tetraeder selbst stark gestaucht oder gestreckt (bekannt von diversen Alkalimetall-Tetrel-Tetraedern⁵⁰) oder Teile des *allo*-Ge bleiben amorph und mit vielen unabgesättigten Bindungen (wie im hochreinen amorphen-Ge oder Antimon^{d,51}) zurück.

^d Im so genannten explosiven Antimon liegt eine leicht veränderte Struktur im Vergleich zum kristallinen Antimon vor. Bei Ritzen, Pulvern oder Temperaturerhöhung oberhalb von 473 K geht es explosionsartig in kristallines Antimon über.

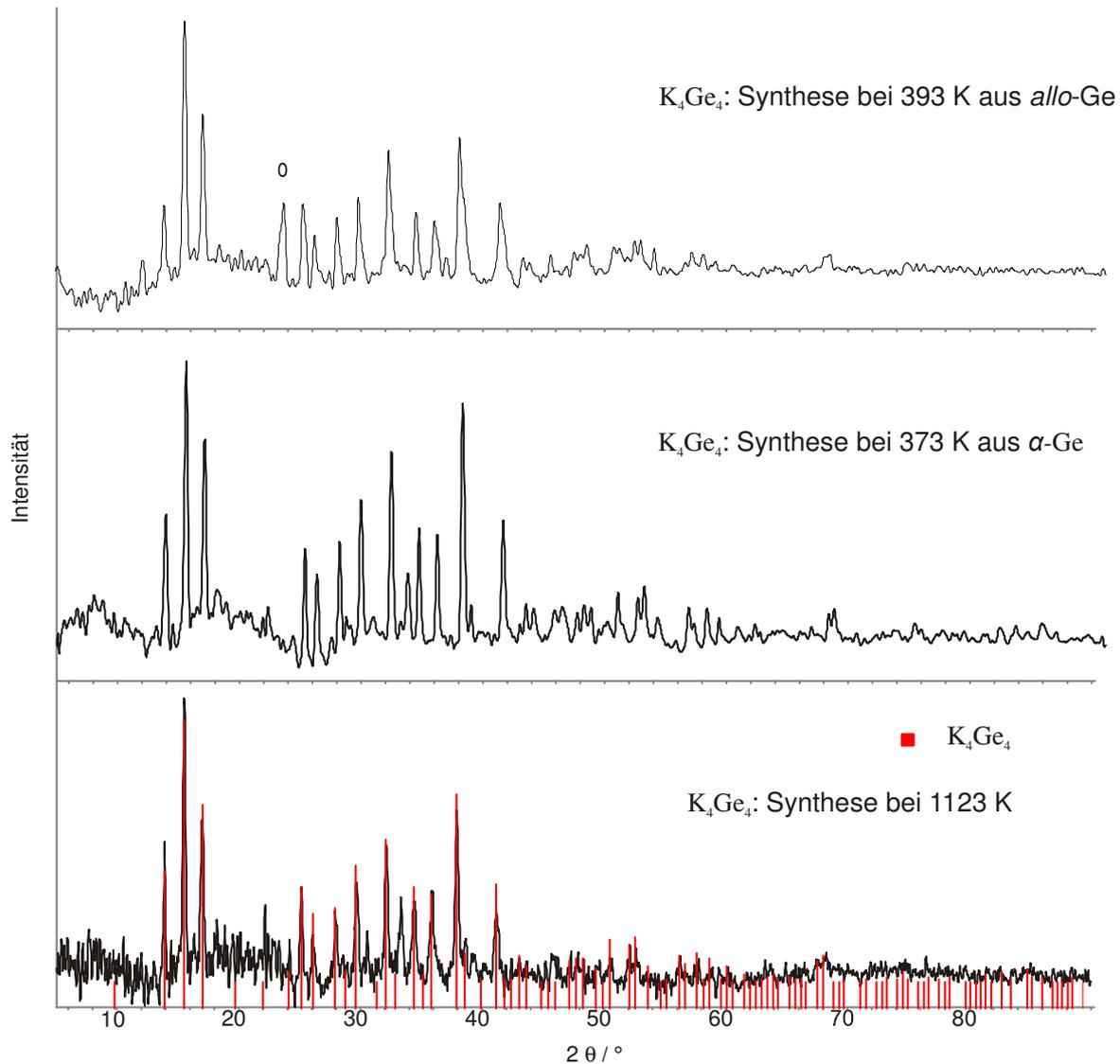
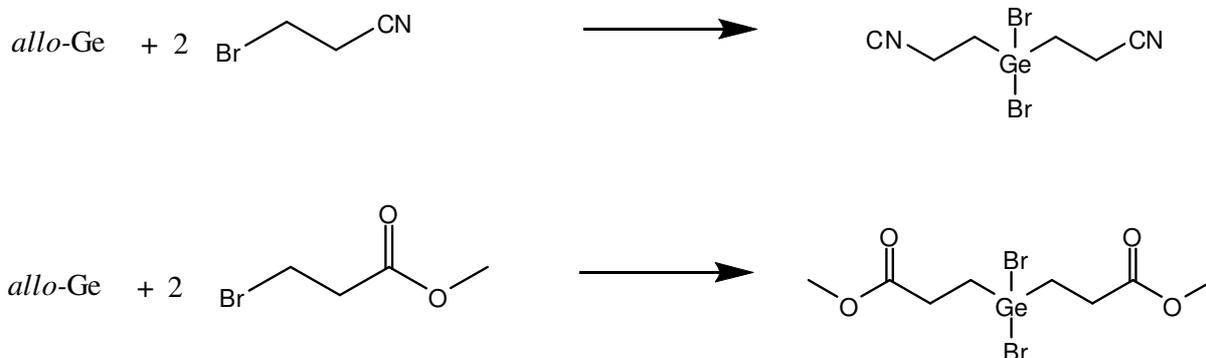


Abb. 3.26: KGe aus unterschiedlichen Syntheserouten. Unten: Literaturbekannte Hochtemperatursynthese. Mitte: Synthese aus α -Ge bei 373 K. Oben: Synthese aus *allo*-Ge bei 393 K. (O) Kalium. Messung mit Flachbettmethode, Messzeit 10 Minuten.

3.6 Weitere Reaktionen mit *allo*-Germanium

Es wurden mit *allo*-Ge als Startmaterial noch weitere Reaktionen durchgeführt. Die Umsetzung mit Kronenethern in flüssigem Ammoniak zur Darstellung von Ge-Clustern in Lösung lieferten keine Ergebnisse (Anhang 8.4.1). Weitere Versuche, solche Cluster zu erhalten, wurden in Schmelzen von Kronenethern durchgeführt. Es konnten keine Cluster nachgewiesen werden (Anhang 8.4.2). Erste Versuche zum Übertrag von Elektronen auf *allo*-Ge mit Na-Naphthalid zeigen Hinweise auf einen Übertrag innerhalb von 15 bis 30 Minuten. *Allo*-Ge wurde dazu mit dem intensiv gefärbten Elektronendonator umgesetzt und die Farbabnahme beobachtet. Ob ausgehend von diesem Ergebnis eine Funktionalisierung oder die Einstellung von

Größe und Verteilung von Ge-Fragmenten möglich wäre kann ein Ansatz für weitergehende Arbeiten sein (Anhang 8.6). *Allo*-Ge reagiert mit Methyl-3-brompropionat und 3-Brompropionitril analog einer Umsetzung von *S. Schlecht* mit einer von ihr entdeckten Form des aktivierten Ge* zu funktionalisierten Ge-Alkylen.⁵²



Die Ausbeuten lagen aber nur bei 15 bis 20 %, im Gegensatz zur literaturbekannten Umsetzung mit aktivierten Ge* und Ausbeuten von 80 bis 90 %. Mit α -Ge konnte keine Reaktivität beobachtet werden. Die Versuche sind im Anhang 8.5 zusammengestellt.

3.7 Zusammenfassung

Die Synthese von *allo*-Ge konnte optimiert und die Phase im Gramm-Maßstab annähernd phasenrein dargestellt werden. Die Struktur von *allo*-Ge konnte weiter optimiert werden. Es zeigt sich, dass *allo*-Ge nicht mit einem einfachen theoretischen Modell beschrieben werden kann. Jegliche literaturbekannten Modelle weisen Fehler und Inkonsistenzen auf. *Allo*-Ge kristallisiert orthorhombisch und kann nach TEM-Messungen mit einer Basisstruktur der Zelldaten $a = 3.9$ and $b = 8.1$ und $c = 11.9$ Å indiziert werden. Im HRTEM lassen sich die unterschiedlichen Bereiche der Kristallisation erkennen.

Theoretische Modelle und das literaturbekannte Strukturmodell wurden erneut berechnet und mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm und SAED-Aufnahmen verglichen. Keines der bestehenden Modelle zeigte zufriedenstellende Übereinstimmungen. Ausgehend von diesen Überlegungen wurde ein neues Modell mit geänderter Schichtverknüpfung generiert (Abbildung 3.27). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten konnte deutlich verbessert werden.

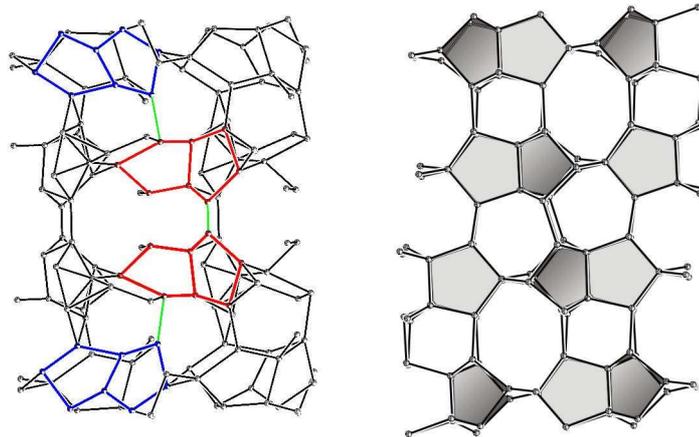


Abb. 3.27: Vergleich des bestehenden Modells von *allo*-Ge nach *Grüttner* (links) mit dem neu generierten Modell (rechts). Die Schichtfolge im neuen Modell ist nicht invertiert, die Struktur ist deutlich geordneter.

Allo-Ge verhält sich diamagnetisch und zeigt keine Supraleitfähigkeit. Ein paramagnetischer Anteil in der Probe konnte über ESR nachgewiesen werden. Ob es sich hierbei um Verunreinigungen oder um paramagnetische Anteile in der Probe handelt kann nicht abschließend geklärt werden. Betrachtet man die Bildung von *allo*-Ge und die Strukturdiskussion ergibt sich hier ein weiterer Hinweis auf unangesättigte Ge-Bindungen und somit auf die vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen den Ge-Schichten. Auch der geringe Anteil der ungepaarten Elektronen von nur $2.7 \cdot 10^{-5} \%$ spricht für diese These.

Die schwereren Alkalimetalle reagieren mit α -Ge bei einer Temperatur von 373 K bis 393 K und einer Reaktionsdauer von drei bis sieben Tagen zu den A_4Ge_4 -Phasen. Kristallinität und Reinheit der Phasen werden bei stöchiometrischer Einwaage der Edukte in hoher Qualität erreicht. Bei *allo*-Ge zeigt sich eine Abhängigkeit der Reaktion von der Reaktivität des Alkalimetalls. So reagiert Cäsium bereits bei 343 K innerhalb eines Tages zu reinem Cs_4Ge_4 , Rubidium bei 373 K und Kalium bei 393 K innerhalb weniger Tage. Die Reaktionstemperatur für Natrium liegt oberhalb der Umwandlungstemperatur von *4H*-Ge, es konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Die in der Literatur genannten hohen Temperaturen von über 873 K sind nicht nötig, um die Inertheit der Tetrele zu überwinden. Bei geeigneter Reaktionsführung und hochreinem Arbeiten reagieren Ge-Modifikationen bereits bei Temperaturen unterhalb von 423 K. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen für Nanopartikel aus Germanium ist damit deutlich vereinfacht und könnte im großen Maßstab durchgeführt werden.

Literatur zu Kapitel 3:

- 1 A. Grüttner, *Dissertation* **1982**, Universität Stuttgart.
- 2 A. Grüttner, R. Nesper, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 912.
- 3 M. Cardona, E. Lopez-Cruz, *Solid State Commun.* **1983**, *45*, 787.
- 4 D.J. Chadi, *Phys. Rev.* **1985**, *32*, 6485.
- 5 J.C. Conesa, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 3402.
- 6 K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **1986**, *34*, 8581.
- 7 F. Kiefer, *Master Thesis* **2006**, Technische Universität München.
- 8 J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 503.
- 9 T.A. Denisova, N.V. Tarakina, L.G. Maksimova, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, *30*, 375.
- 10 T. Graf, T. Ishikawa, K.M. Itoh, E.E. Haller, M. Stutzmann, M.S. Brandt, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 205208.
- 11 J. Whitaker, M.M. de Lima, F.C. Marques, P.C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *338-340*, 374.
- 12 M.M. de Lima, F.C. Marques, P.C. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3797.
- 13 V.M. Tsmots, P.G. Litovchenko, Y.V. Pavlovskyy, M.M. Luchkevych, *Ukr. J. Phys.* **2009**, *54*, 1007.
- 14 R.J. Meyer, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* **1931**, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 8. Auflage.
- 15 N.A. Skow, L.M. Dennis, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2369.
- 16 E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Chem.* **1933**, *211*, 120.
- 17 A.C. Weatley, W.C. Johnson, *Z. Anorg. Chem.* **1934**, *216*, 282.

- 18 E. Hohmann, *Z. Anorg. Chem.* **1948**, 257, 113.
- 19 J. Witte, H.-G. von Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260.
- 20 E. Busmann, *Naturwissenschaften* **1960**, 47, 82.
- 21 R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 214.
- 22 J. Llanos, H.-G. von Schnering, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 324.
- 23 M. Baitinger, H.-G. von Schnering, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037.
- 24 J. Llanos, H.-G. von Schnering, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 525.
- 25 J. Evers, G. Oehlinger, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, 34, 773.
- 26 S.M. Kauzlarich, H.W. Chiu, E. Sutter, *Langmuir* **2006**, 22, 5455.
- 27 H.L. Chen, J. Shieh, T.S. Ko, H.C. Cheng, T.C. Chu, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1121.
- 28 N.L. Andrews, T.N. Labert, H. Gerung, T. J. Boyle, J. M. Oliver, B.S. Wilson, S.M. Han, *Small* **2007**, 3, 691.
- 29 A. Kornowski, M. Giersig, R. Vogel, A. Chemseddine, H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 634.
- 30 H. Gerung, S.D. Bunge, T.J. Boyle, C.J. Brinker, S.M. Han, *Chem. Commun.* **2005**, 1914.
- 31 S.M. Kauzlarich, B.R. Taylor, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2493.
- 32 S.M. Kauzlarich, R.S. Tanke, T.E. Patten, K.A. Pettigrew, D.L. Murphy, M.E. Thompson, H.W.H. Lee, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1682.
- 33 C.N. Chervin, H.W. Chiu, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4858.

- 34 H. Gerung, T.J. Boyle, L.J. Tribby, S.D. Bunge, C.J. Brinker, S.M. Han, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *128*, 5244.
- 35 J.J. Shiang, J.R. Heath, A.P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.* **1194**, *101*, 1607.
- 36 X. Lu, B.A. Korgel, K.P. Johnston, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 389.
- 37 R.D. Tilley, J.H. Warner, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3745.
- 38 P.P. Provencio, J.P. Wilkoxon, G.A. Samara, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 0354171.
- 39 M. Shih, E. Fok, A. Medrum, J.G.C. Veinot, *Chem. Commun.* **2004**, 386.
- 40 S.M. Kauzlarich, B.R. Taylor, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 22.
- 41 C.-S. Yang, S.M. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3666.
- 42 B.A. Korgel, X. Lu, K.P. Johnston, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6479.
- 43 S.M. Kauzlarich, H.W. Chiu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1023.
- 44 C.M. Hessel E.J. Henderson, J.G.C. Veinot, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *130*, 3624.
- 45 X. Lu, K.J. Ziegler, A. Ghezelbash, K.P. Johnston, B.A. Korgel, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 969.
- 46 W. Wang, B. Poudel, J.Y. Huang, D.Z. Wang, S. Kunwar, Z.F. Ren, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1126.
- 47 J.H. Warner, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5613.
- 48 S.M. Kauzlarich, B.R. Taylor, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 22.
- 49 X. Ma, F. Wu, S.M. Kauzlarich, *J. Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 1628.
- 50 M. Schwarz, *Dissertation* **1987**, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.

- 51 A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **1995**, De Gruyter, 101. Auflage.
- 52 S. Schlecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1178.

4 4H-Germanium

4.1 Kenntnisstand

4H-Ge^{1,a} wurde 1981 im Rahmen der Synthese von *allo*-Ge als neue Modifikation des Elements Germanium gefunden.^{2, 3} Da kein geeigneter Einkristall isoliert werden konnte, wurde die Struktur aus kristall-chemischer Überlegung in Kombination mit Röntgenstrukturanalyse als isotyp zu 4H-SiC abgeleitet. Der Übergang von *allo*-Ge zu 4H-Ge wurde mit einer DTA-Messung bei 420 K gefunden.^{2, 3} Dieser Wert wurde mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie im Bereich von 314 K bis 674 K bestätigt.^{2, 3} Ein „verschmierter“ Bereich in der DTA um 774 K belegte die Umwandlungstemperatur von 4H-Ge zu α -Ge.^{2, 3} In den folgenden Jahrzehnten fanden theoretische Arbeiten über die Stabilität der Verbindung im Vergleich zu anderen theoretischen Modifikationen des Elements⁴ und DFT-Rechnungen zur Bandstruktur statt, die metallisches Verhalten für 4H-Ge vorhersagten.⁵

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese reproduziert und die Phasenumwandlungen von *allo*-Ge über 4H-Ge zu α -Ge untersucht. Die physikalischen Eigenschaften der Modifikation wurden weiter aufgeklärt.

^a 4H-Ge wurde nach seiner Isotypie zu 4H-SiC nach der Ramsdell Notation benannt. Diese bezeichnet die Anzahl der unterschiedlichen Lagen in einer (oft sehr großen) Einheitszelle und stellt den Gittertyp als Kapitalbuchstaben hintan (*C* Kubisch, *H* Hexagonal, *R* Rhomboedrisch). Die kubisch dichteste Packung mit ...ABCABC... (Jagodzinski c) wird als 3C geschrieben, die hexagonal dichteste Packung mit ...ABABAB... (Jagodzinski h) als 2H. Eine Abfolge wie ...ABCBABC... (Jagodzinski hc) resultiert in der Ramsdell Notation als 4H. Besonders bei der großen Anzahl der Polytypen bei SiC hat sich diese Notation durchgesetzt.

4.2 Temperaturinduzierte Phasenumwandlungen ausgehend von *allo*-Germanium

4.2.1 Beobachtung des Phasenübergangs mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie

4.2.1.1 Untersuchung der Umwandlung bei steigender Temperatur

Um den Übergang von *allo*-Ge zu 4H-Ge und die konsekutive Umwandlung zu α -Ge genauer zu untersuchen, wurden Messungen mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Erschwert wird die Beobachtung der Phasenübergänge durch die Reflexpositionen von *allo*-Ge, 4H-Ge und α -Ge. Die Reflexe überlagern sich besonders im Falle der letzteren beiden fast vollständig. Nur ein Reflex bei $66^\circ 2\theta$ ist ausschließlich in α -Ge vorhanden. Bei hohen Temperaturen werden die Reflexe der Pulverdiffraktogramme zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Abbildung 4.1 und 4.2 zeigen den Temperaturverlauf der Messung und die konsekutiven Phasenumwandlungen von *allo*-Ge (rot), 4H-Ge (blau) und α -Ge (grün) im Überblick.

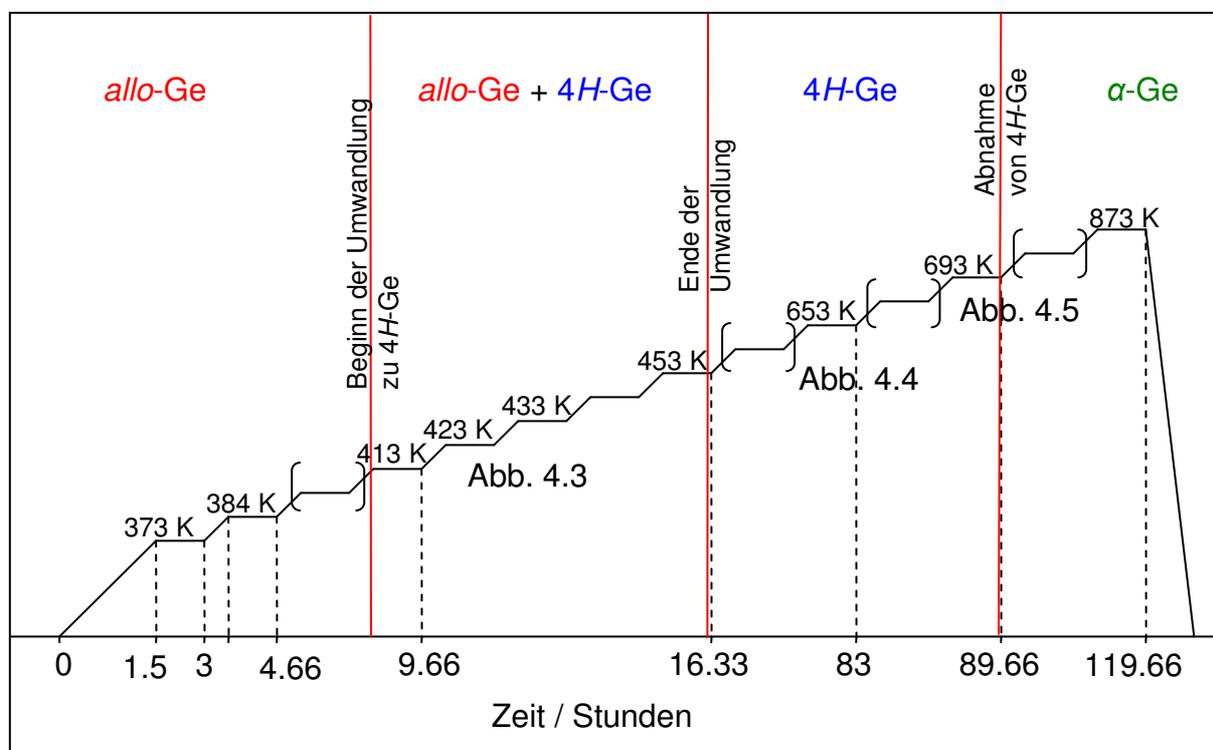


Abb. 4.1: Verlauf der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie und Bereiche der Ge-Phasen.

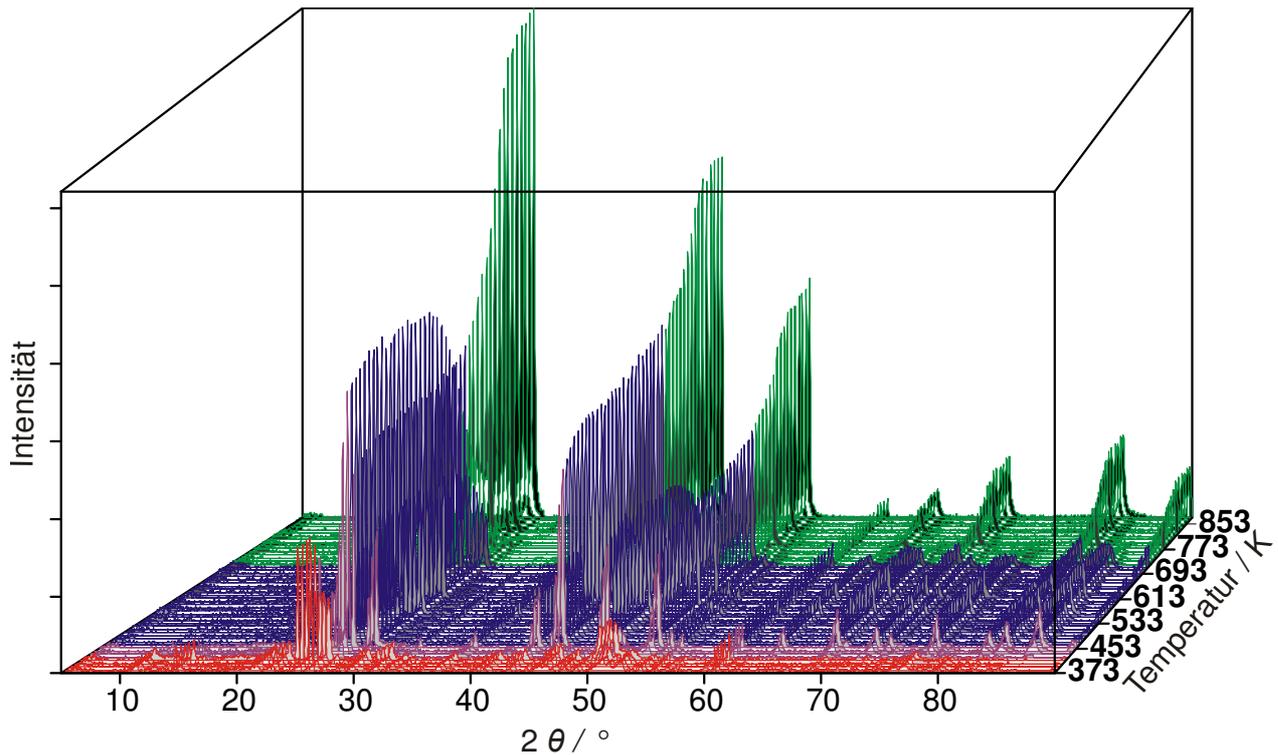


Abb. 4.2: Temperaturabhängige Messung des Übergangs von *allo*-Ge (rot) zu 4H-Ge (blau) und zu α-Ge (grün). *Allo*-Ge ist bis ca. 413 K die einzige Phase, von 413 K bis 453 K liegen *allo*-Ge und 4H-Ge nebeneinander vor (violett). Im Bereich von 453 K bis 693 K können nur Reflexe von 4H-Ge beobachtet werden. Ab 693 K nimmt ihre Intensität ab und α-Ge entsteht.

Der Verlauf der Reaktion wurde im Bereich der Umwandlungstemperaturen im Detail betrachtet. Die Umwandlung von *allo*-Ge zu 4H-Ge findet in einem Temperaturintervall von 414 K bis 454 K statt. An einem ausgewählten Reflex von 4H-Ge bei $29^\circ 2\theta$ wurde die Zunahme der Phase beobachtet (Abbildung 4.3). Die Reflexe von *allo*-Ge verlieren an Intensität.

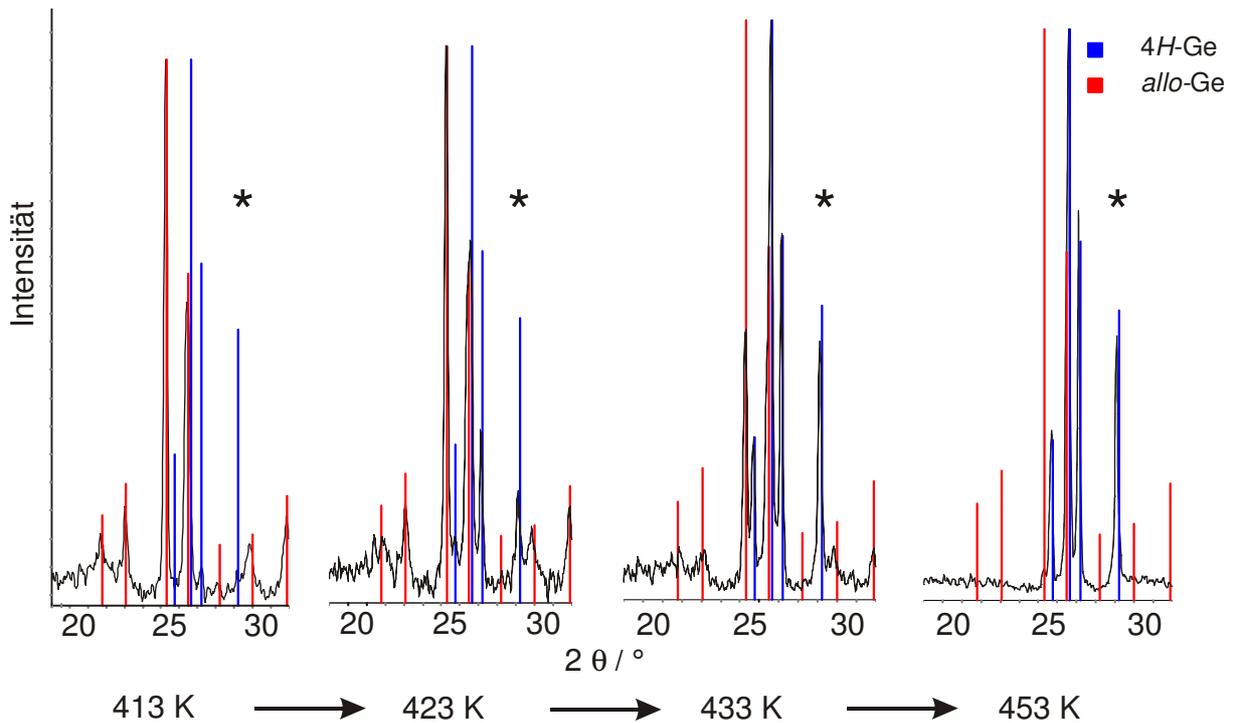


Abb. 4.3: Detaillierter Verlauf der Umwandlung von *allo*-Ge zu 4H-Ge. Beobachtet wird ein Reflex von 4H-Ge bei 29° 2θ (*). Bei 413 K liegt *allo*-Ge vor, bei 423 K beginnt die Umwandlung, bei 453 K ist sie beendet.

Im Temperaturintervall von 453 K bis 693 K finden sich in den Röntgenpulverdiffraktogrammen nur Reflexe von 4H-Ge. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.4 das phasenreine Produkt bei einer Temperatur von 653 K.

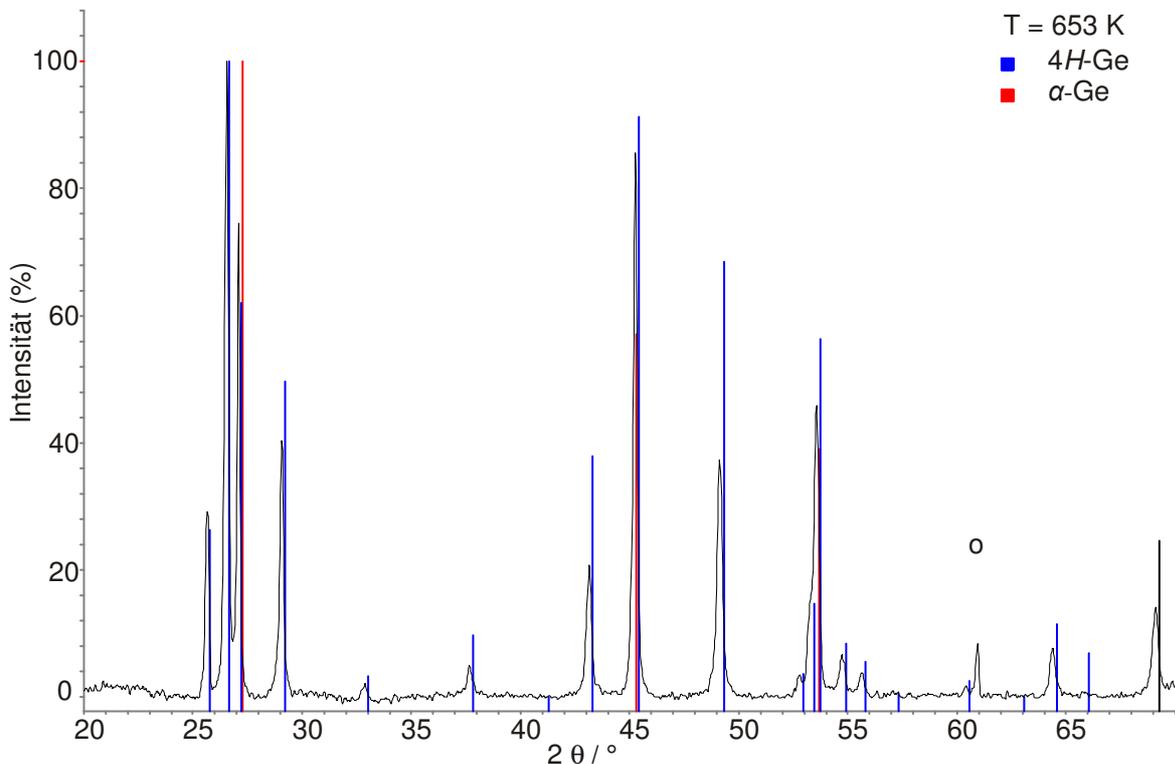


Abb. 4.4: Phasenreines 4H-Ge bei 653 K. o = Geräteartefakt.

Die Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge findet in einem Temperaturintervall von 693 K bis 773 K statt. An einem ausgewählten Reflex von 4H-Ge bei $49^\circ 2\theta$ wurde die Abnahme der Phase beobachtet (Abbildung 4.5). Die Reflexe von α -Ge gewinnen an Intensität, als Endprodukt der Messung liegt die Phase bei 773 K phasenrein vor.

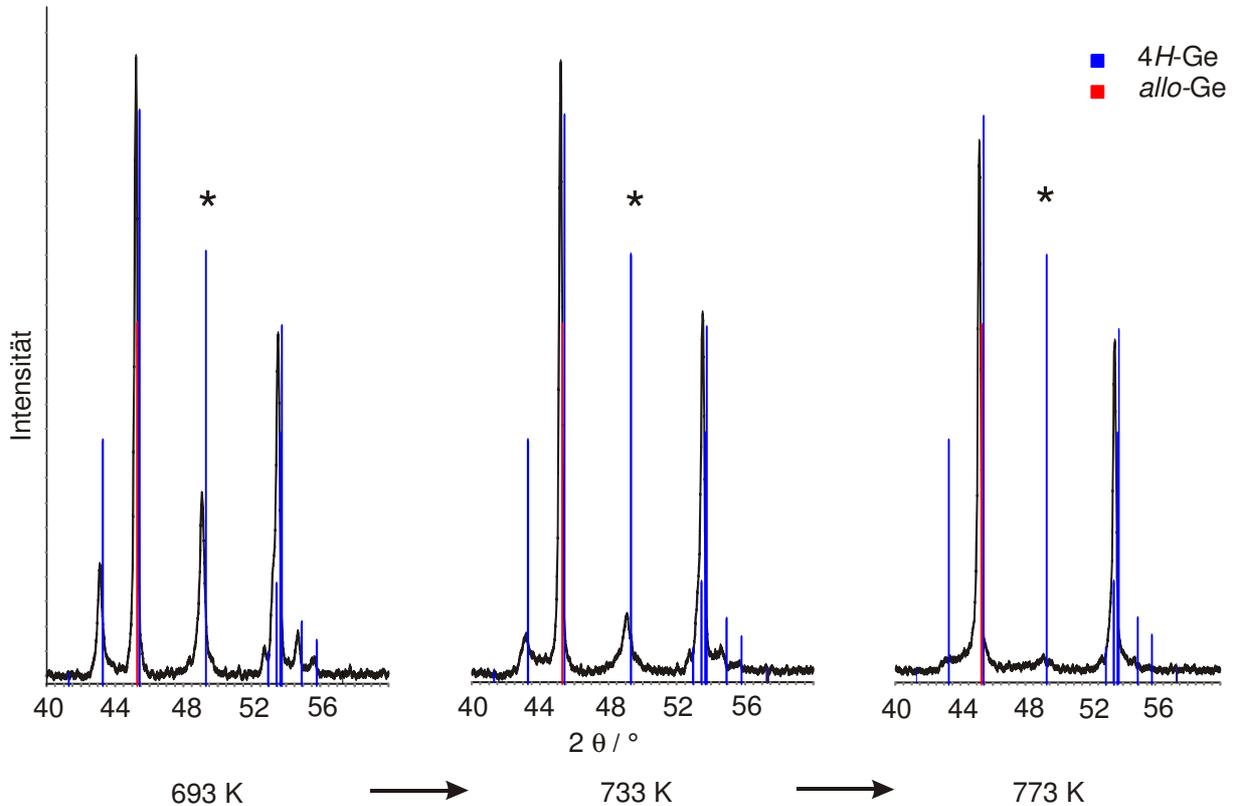


Abb. 4.5: Detaillierter Verlauf der Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge. Beobachtet wird ein Reflex von 4H-Ge bei $49^\circ 2\theta$ (*). Von 693 K bis 773 K nimmt die Intensität der Reflexe von 4H-Ge stetig ab. Bei 773 K ist die Umwandlung abgeschlossen.

4.2.1.2 Untersuchung der Umwandlung bei konstanter Temperatur

In einem weiteren Schritt wurde die Umwandlung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei konstanter Temperatur beobachtet. Zunächst wurde der Phasenübergang von α -Ge zu 4H-Ge beobachtet. Hierzu wurde bei 403 K für eine Zeitdauer von 48 Stunden gemessen. Die Reflexe von 4H-Ge beginnen nach etwa 30 Stunden an Intensität zu gewinnen (Abbildung 4.6, rote Markierung).

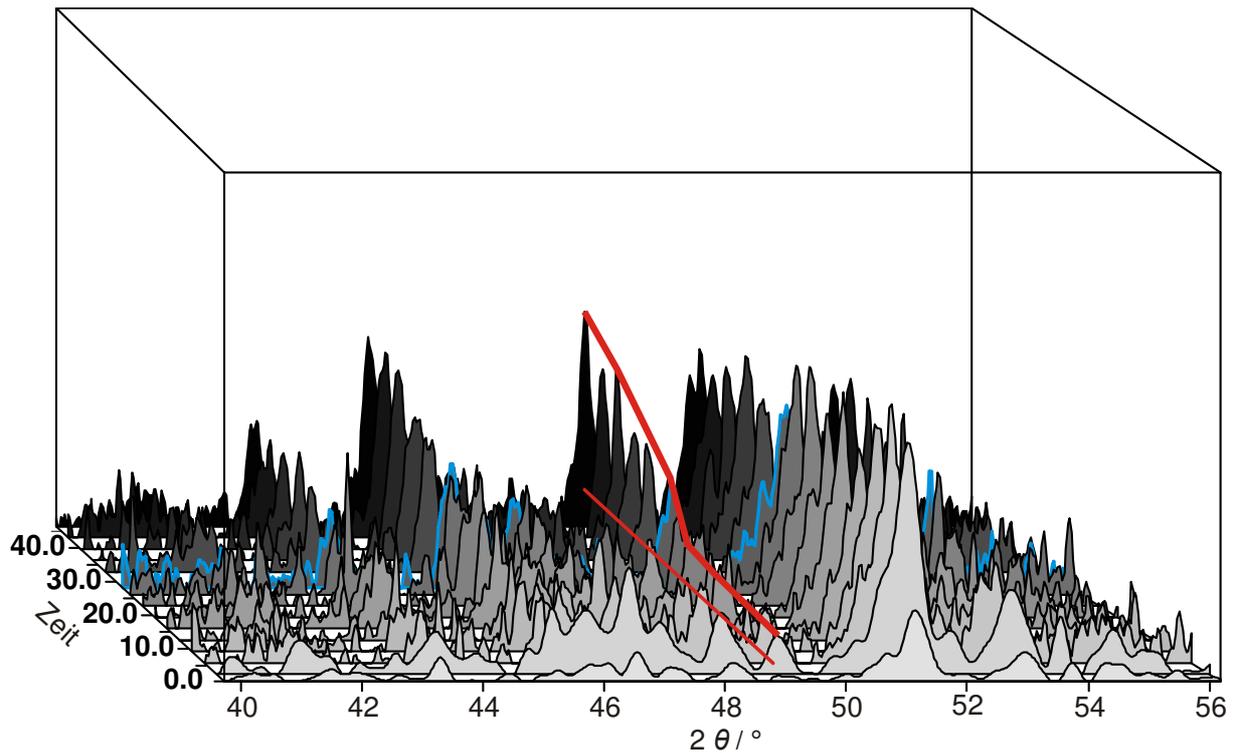


Abb. 4.6: Umwandlung von *allo*-Ge zu 4H-Ge bei 403 K. Nach circa 30 Stunden (blau markiertes Diffraktogramm) ist eine Zunahme der Intensitäten der charakteristischen Reflexe von 4H-Ge zu beobachten. Als Beispiel wurde ein Reflex bei $49^\circ 2\theta$ betrachtet (rote Markierungen).

In einem weiteren Schritt wurde die Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge bei einer Temperatur von 673 K und einer Reaktionsdauer von 48 Stunden beobachtet. Der Verlauf der Umwandlung konnte durch die Abnahme der Intensitäten der Reflexe von 4H-Ge beobachtet werden (Abbildung 4.7). Die Abnahme beginnt sofort und findet kontinuierlich statt.

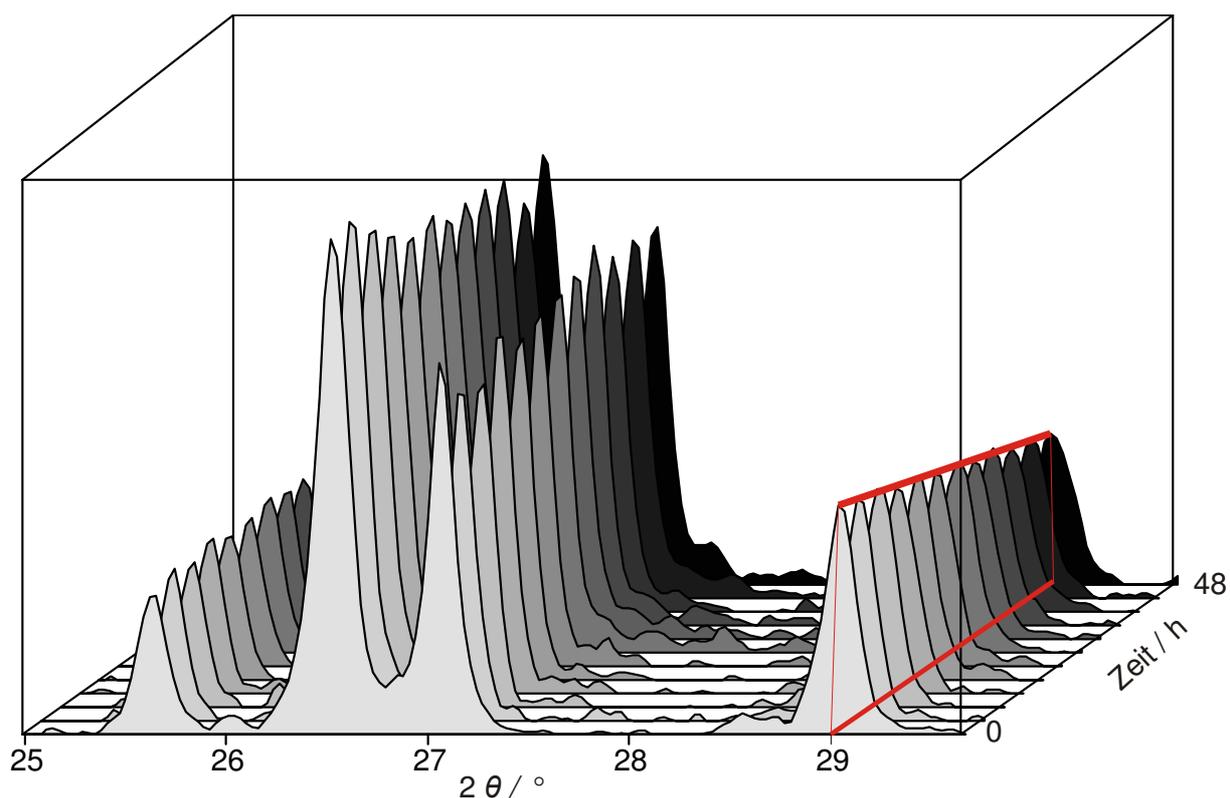


Abb. 4.7: Stetige Abnahme der Intensität eines charakteristischen Reflexes von 4H-Ge bei $29^\circ 2\theta$ (rote Markierung) gegen die Zeit bei 673 K Reaktionstemperatur.

4.2.1.3 Untersuchung der Umsetzungen bei langer Reaktionszeit

Um die Umwandlung weiter zu untersuchen, wurde die Zeitdauer der Reaktion deutlich erhöht. Die Temperaturen wurden unterhalb der Umwandlungstemperatur, die aus der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie bekannt ist, gewählt. *Allo*-Ge wurde bei 333 K, 353 K und bei 373 K für mehrere Wochen getempert. Unterhalb von 373 K zeigt sich keine Umwandlung. Bei 373 K wird nach mehreren Wochen 4H-Ge gebildet. Abbildung 4.8 zeigt das Reaktionsprodukt nach einer Reaktionsdauer von einem Monat.

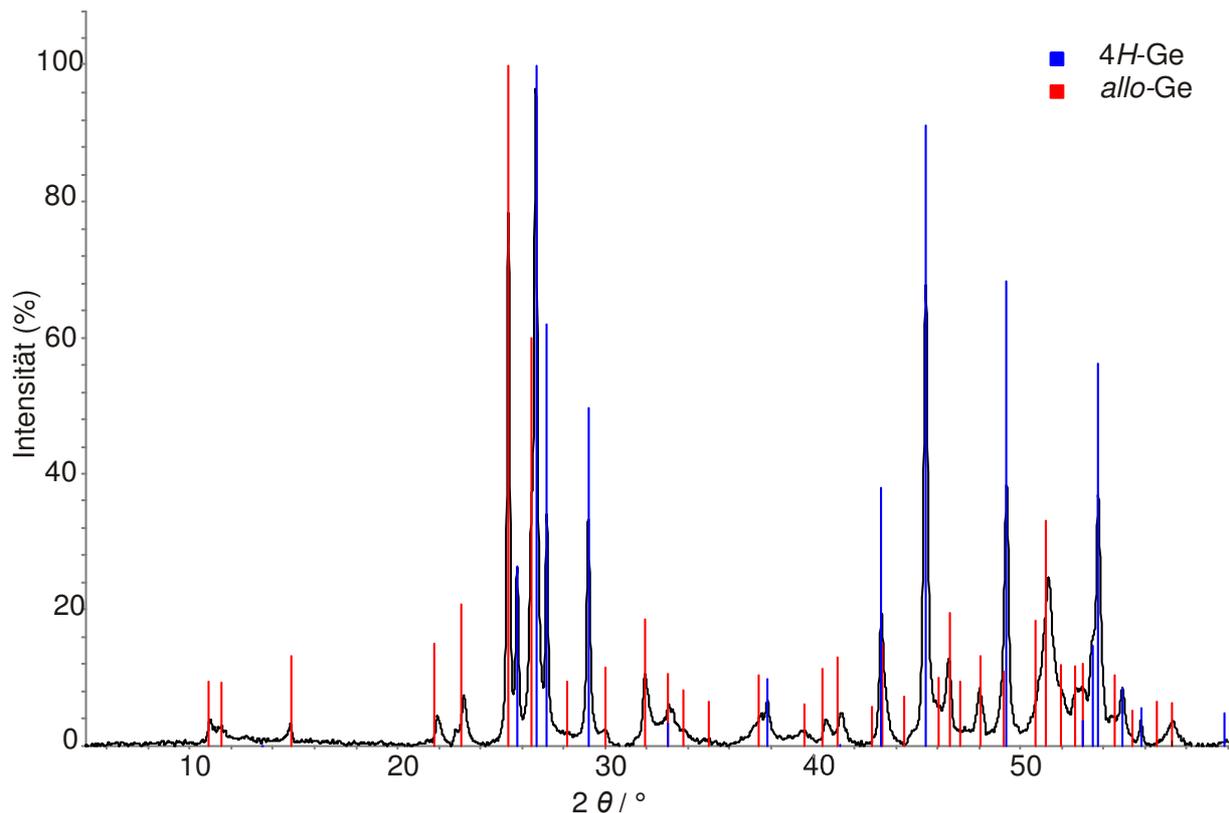


Abb. 4.8: Reaktionsprodukt nach thermischer Nachbehandlung von *allo*-Ge bei 373 K für vier Wochen. Die Intensitäten der Reflexe von *allo*-Ge nehmen ab, charakteristische Reflexe von 4H-Ge können nachgewiesen werden.

Auch die Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge bei langer Reaktionszeit wurde untersucht. Die Temperaturen wurden erneut unterhalb der Umwandlungstemperatur, die mit der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt wurde, gewählt. Die Phase wurde bei 423 K und bei 573 K für mehrere Wochen getempert. Bei 423 K zeigte sich keine Umwandlung. Bei 573 K wandelte sich 4H-Ge nach mehreren Wochen langsam in α -Ge um. Abbildung 4.9 zeigt das Produkt nach einer Reaktionszeit von vier Wochen. Die Reflexintensitäten von 4H-Ge sind verringert, die charakteristischen Reflexe von α -Ge können nachgewiesen werden.

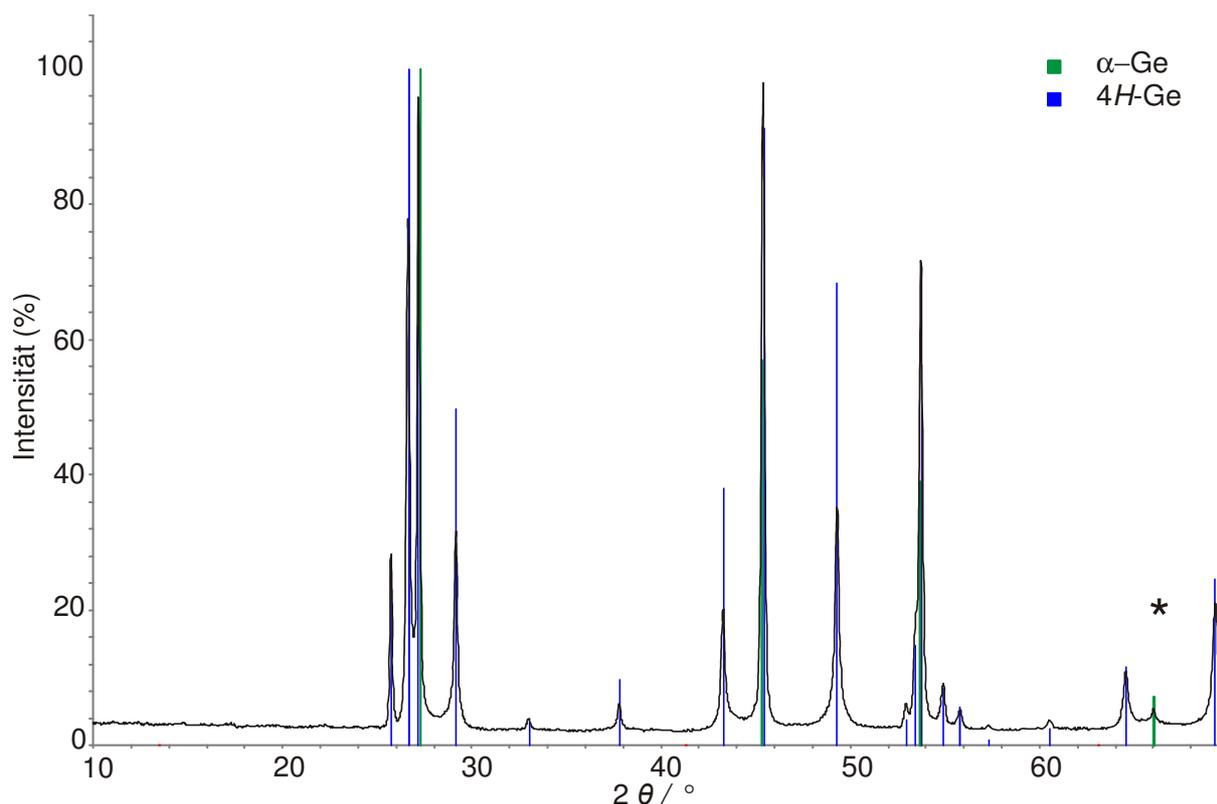


Abb. 4.9: Reaktionsprodukt nach thermischer Nachbehandlung von 4H-Ge bei 573 K für vier Wochen. Die Intensitäten der Reflexe von 4H-Ge nehmen ab, charakteristische Reflexe von α -Ge können nachgewiesen werden. (*) bezeichnet den einzigen nicht von 4H-Ge überlagerten Reflex von α -Ge.

4.2.2 DTA-Messungen zur Umwandlung von *allo*-Germanium

zu 4H-Germanium

Um die Ergebnisse der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie zu bestätigen und die literaturbekannten Daten zu überprüfen, wurde eine Differenz-Thermo-Analyse durchgeführt. Um den Phasenübergang von *allo*-Ge zu 4H-Ge nachzuvollziehen, wurden Daten bis 473 K aufgenommen (Abbildung 4.10). Ein breiter Umwandlungsbereich mit einem Minimum um 413 K resultiert. Die Umwandlung wurde im temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktogramm im selben Bereich beobachtet. Auch der literaturbekannte Wert von 420 K bewegt sich in diesem Bereich.² Die Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge wurde in einer weiteren Messung im Temperaturbereich bis 1273 K beobachtet (Abbildung 4.11). Erneut zeigte sich kein scharfer Umwandlungspunkt. Ein breiter Bereich, beginnend bei 673 K mit einem Minimum bei 873 K, konnte beobachtet werden. Auch in der Literatur wird die Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge in der DTA als „verschmiert“

bezeichnet.² Die Daten bestätigen die langsame und stetige Umwandlung, die mit der temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie gefunden wurde.

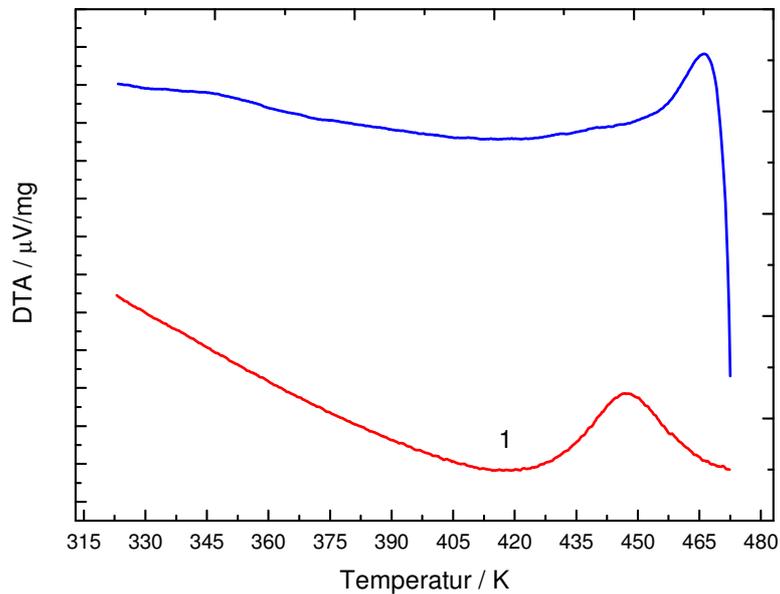


Abb. 4.10: DTA von *allo*-Ge im Temperaturbereich bis 473 K. Ein breiter Bereich der Umwandlung von *allo*-Ge zu 4H-Ge um 413 K (1) ist erkennbar.

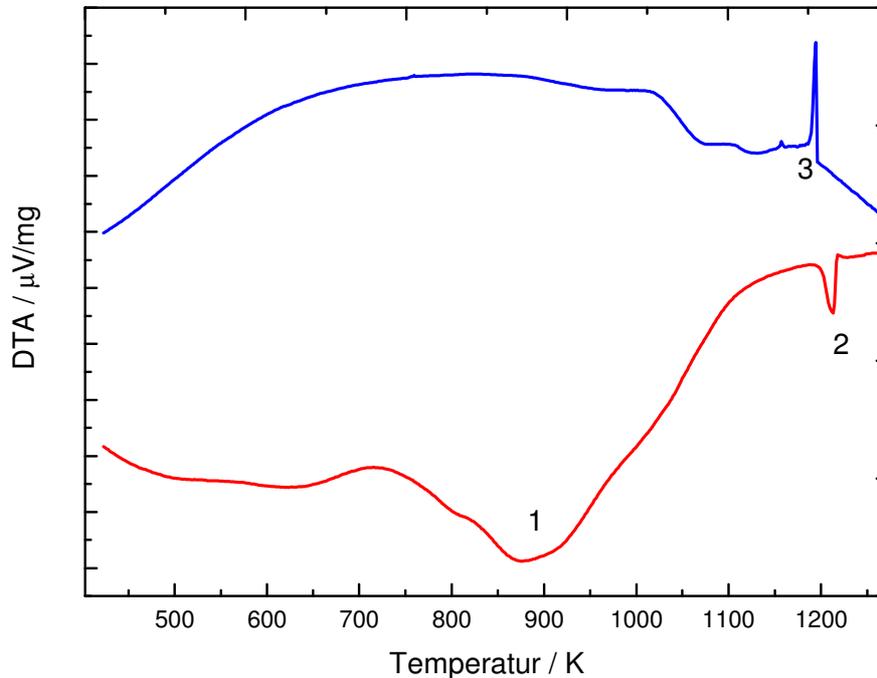


Abb. 4.11: DTA von *allo*-Ge im Temperaturbereich bis 1273 K. Ein breiter Bereich der Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge, beginnend bei ca. 700 K mit einem Minimum bei 873 K (1) ist erkennbar. Der Schmelzpunkt (2) und Erstarrungspunkt (3) von α -Ge um 1200 K (theoretischer Wert 1186 K) kann beobachtet werden.

4.3 Struktur von 4H-Germanium

Die Struktur von 4H-Ge wurde von Grüttner aus Pulverdaten und kristallographischen Überlegungen heraus isotyp zu 4H-SiC bestimmt.² Publiziert sind nur die Zellparameter mit $a = 3.989$ und $c = 13.107$ Å und die Raumgruppe $P6_3/mc$.³

Da auch in der vorliegenden Arbeit keine Einkristalle von 4H-Ge erhalten werden konnten, wurde die Struktur mit der *Rietveld*-Methode neu bestimmt. Der Ablauf der Verfeinerung ist im Experimentaltteil dargestellt. Das Pulverdiffraktogramm lässt sich hexagonal mit der Zelle $a = 3.99019(4)$ und $c = 13.1070(2)$ Å indizieren.

Über SAED wurde bestätigt, dass 4H-Ge keine Überstrukturreflexe oder Stapelfehler in c -Richtung zeigt. Das Beugungsbild lässt sich mit denselben Zelldaten indizieren (Abbildung 4.12).

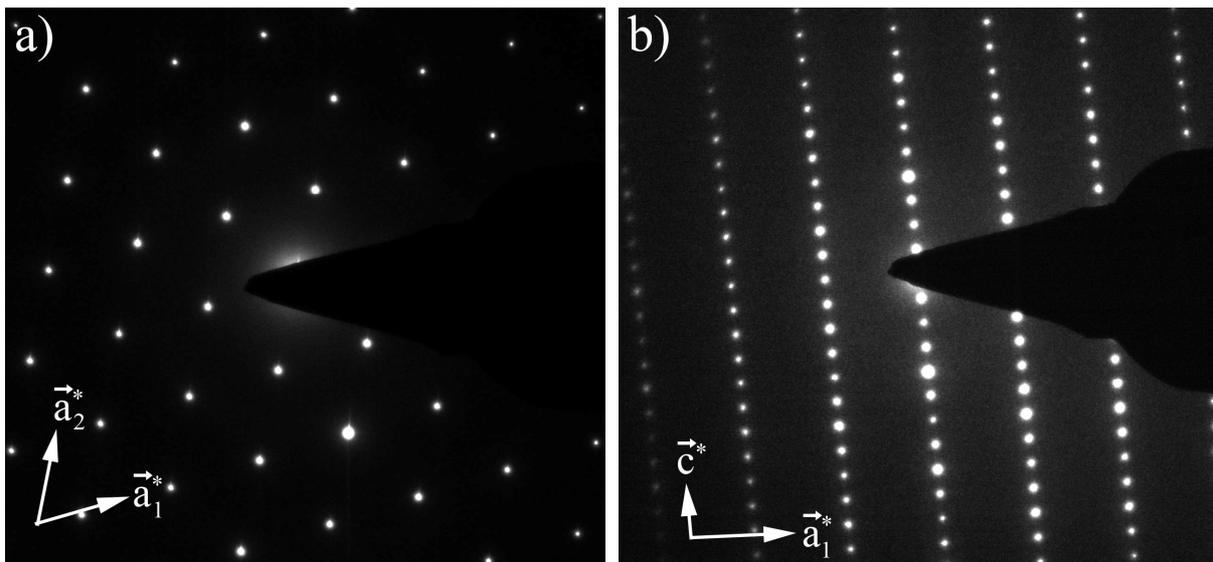


Abb. 4.12 a und b: SAED von 4H-Ge. Die Beugungsbilder zeigen keinerlei Überstrukturreflexe, sie lassen sich mit den gefundenen Zelldaten indizieren.

Als Startdaten für die *Rietveld*-Verfeinerung wurden die Atomparameter von 4H-SiC (Raumgruppe $P6_3/mc$) verwendet. Die Reflexpositionen stimmen daraufhin mit denen des beobachteten Pulverdiffraktogramms überein.⁶ Eine Überprüfung der Raumgruppe mit PLATON⁷ weist auf ein fehlendes Symmetrieelement hin. 4H-SiC kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3/mc$, mit Si- und C-Atomen im Wechsel. Da in 4H-Ge die Atome alle gleich sind, ergibt sich eine weitere Spiegelebene. Daraus resultiert der Raumgruppentyp $P6_3/mmc$. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Abbildung 4.13 zeigt die Differenzkurve.

Tabelle 4.1: Daten der *Rietveld*-Verfeinerung von 4H-Ge.

Raumgruppe	$P6_3/mmc$
a (Å)	3.99019(4)
c (Å)	13.1070(2)
V (Å ³)	180.726(3)
Schrittweite ($2\theta/^\circ$)	0.01
2θ Bereich ($^\circ$)	24-100
Programm	<i>FullProf</i>
0-Punkt ($2\theta/^\circ$)	0.0163
Profilpunkte	7600
Form Parameter	$\eta = 0.699(3)$
<i>Caglioti</i> Parameter	$U = 0.166(17)$ $V = -0.061(2)$ $W = 0.023(17)$
Reflexe	56
Verfeinerte Parameter	26
R_F	1.34
R_B	1.46
R_P	3.32
R_{exp}	1.82
R_{wp}	4.48
χ^2	6.05

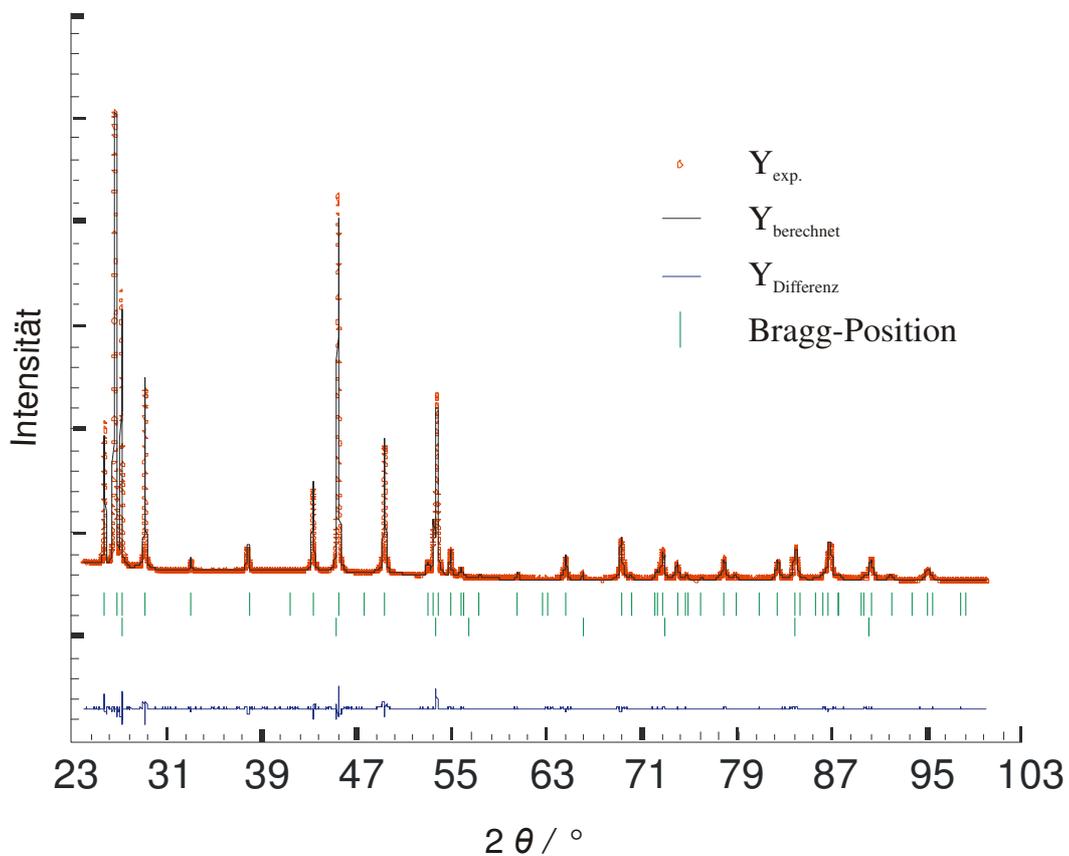


Abb. 4.13: Berechnetes (schwarz) und beobachtetes (rot) Pulverdiffraktogramm von 4H-Ge.

Die zugehörigen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 4.2. Das vorliegende Modell führt zu Ge-Ge Abständen im Bereich von 2.4390(3) bis 2.4838(9) Å (im Vergleich zu 2.45 Å in α -Ge) und einer kristallographischen Dichte von 5.337 g/cm³ (im Vergleich zu 5.326 g/cm³ in α -Ge).⁸ Die Struktur von 4H-Ge ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Besonders auffällig ist die bereits vorhandene Sesselkonformation vieler Ge-Atome, wie sie im Diamantstrukturtyp (α -Ge) vorliegen. Die Sesselkonformation wechselt entlang der *c*-Achse mit der Wannenkongformation ab. 4H-Ge kristallisiert isotyp zur berechnete Struktur des 4H-C, die eine Mischung von hexagonalem und kubischem Diamanten darstellt.⁹

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und isotype Auslenkungsparameter von 4H-Ge.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso}
Ge1	4 <i>e</i>	0	0	0.09414(5)	0.12(1)
Ge2	4 <i>f</i>	1/3	2/3	0.15525(5)	0.16(1)

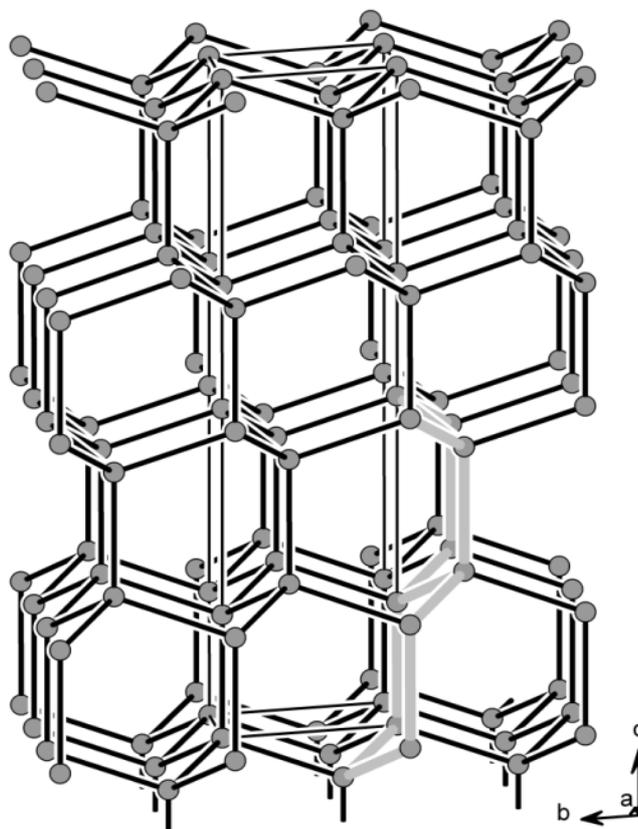


Abb. 4.14: 4H-Ge, Strukturausschnitt mit Sessel- und Wannenkongformation entlang der *c*-Achse im Wechsel (grau).

4.4 Physikalische Eigenschaften

4.4.1 Leitfähigkeitsmessungen

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurden an gepressten Pellets von 4H-Ge Pulver im Temperaturbereich von 20 bis 300 K vorgenommen. Sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlrate betragen dabei 0.7 K/min. Über den gesamten gemessenen Temperaturbereich zeigt sich keine Abweichung im Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die Leitfähigkeit ρ beträgt bei Raumtemperatur etwa 1k Ω cm. α -Ge hat im Vergleich dazu bei 300 K eine intrinsische Leitfähigkeit von 46 Ω cm.¹⁰ Die Modifikationen Ge III, ST12 und clathrat-artiges Ge cF136 weisen Leitfähigkeiten von 600 Ω cm bzw. 17 Ω cm auf.^{11, 12} Abbildung 4.15 zeigt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von 4H-Ge.

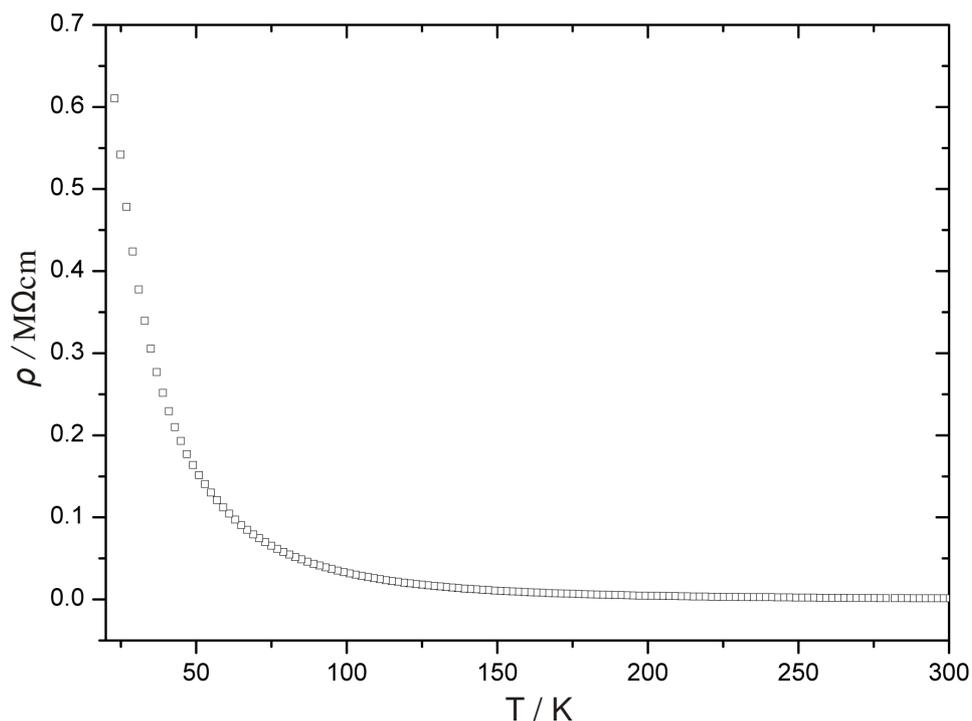


Abbildung 4.15: Leitfähigkeit gegen Temperatur von 4H-Ge. Im Bereich von 300 bis 200 K ist ein linearer Anstieg auszumachen.

Die langsame und lineare Zunahme von $\rho(t)$ mit sinkender Temperatur im Bereich von 300 bis 200 K mit anschließender sprunghafter und exponentieller Zunahme zu einer Leitfähigkeit größer $\rho(T) = 0.6 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bei 20 K,^b deutet auf isolierendes

^b bei 20 K wird die Messgrenze der verwendeten Apparatur mit 1 M Ω cm erreicht.

Verhalten hin. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Berechnungen mit DFT-LDA, die für 4H-Ge metallischen Charakter vorhersagen.⁵ Der Widerspruch wird allerdings durch den bereits in der Literaturstelle beschriebenen Effekt erklärt, bei dem in DFT-LDA Rechnungen generell die Bandlücken deutlich kleiner erscheinen als real.⁵ Der Wechsel vom vorhergesagten metallischen Charakter zu isolierendem Verhalten kann auch nicht durch den Anteil von halbleitendem α -Ge in der Probe (ca. 20 %, bedingt durch die Pellet-Präparation) bedingt sein.

Aufgrund dieses Ergebnisses wurden weitere Untersuchungen angestellt, um die Transport-Mechanismen in 4H-Ge aufzuklären. In Abbildung 4.16. ist die *Arrhenius*-Kurve ($\ln\rho$ vs. $1/T$) dargestellt. Das für einen Valenzband-Leitungsband Halbleiter erwartete lineare Verhalten gilt nur im Bereich oberhalb von 250 K (durchgezogene Linie in Abbildung 4.16).

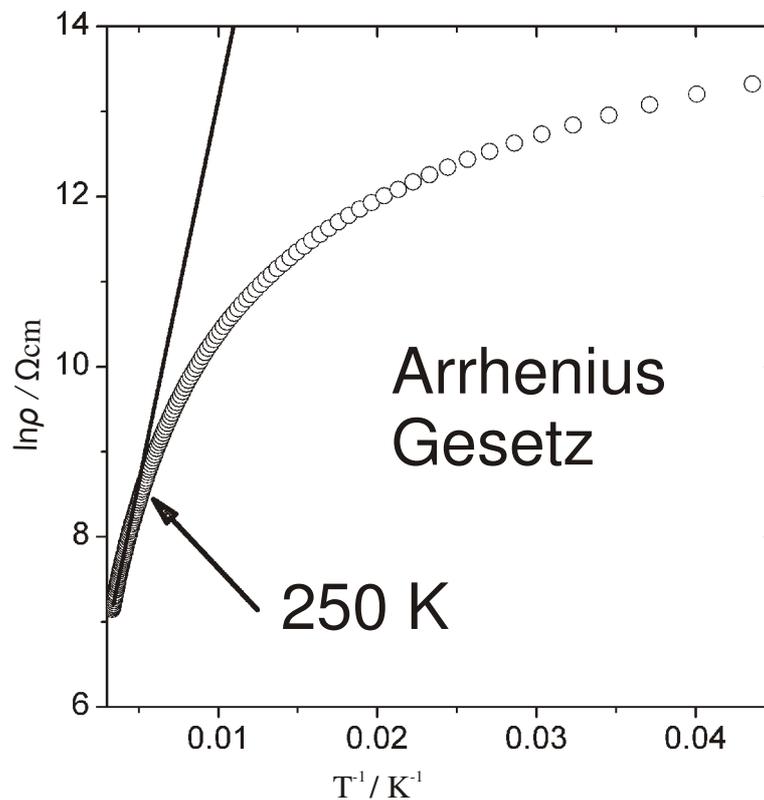


Abbildung 4.16: Auftragung $\ln\rho$ vs. $1/T$ für 4H-Ge.

Unterhalb von 250 K ändert sich das Verhalten völlig. Dies lässt den Schluss zu, dass bei tieferen Temperaturen ein anderer Transportmechanismus vorliegt. Durch Auftragung von $\ln\rho$ gegen $1/T^{-1/4}$ wurde lineares Verhalten unterhalb von 40 K gefunden (Abbildung 4.17). Damit lässt sich in diesem Bereich auf Verhalten nach „*Variable-Range-Hopping*“ (VRH) schließen, ein Transport-Mechanismus, der

hauptsächlich durch Photon-assistierte, quantenmechanische Tunnelprozesse zwischen lokalisierten Zuständen nahe des *Fermi*-Levels bestimmt wird.

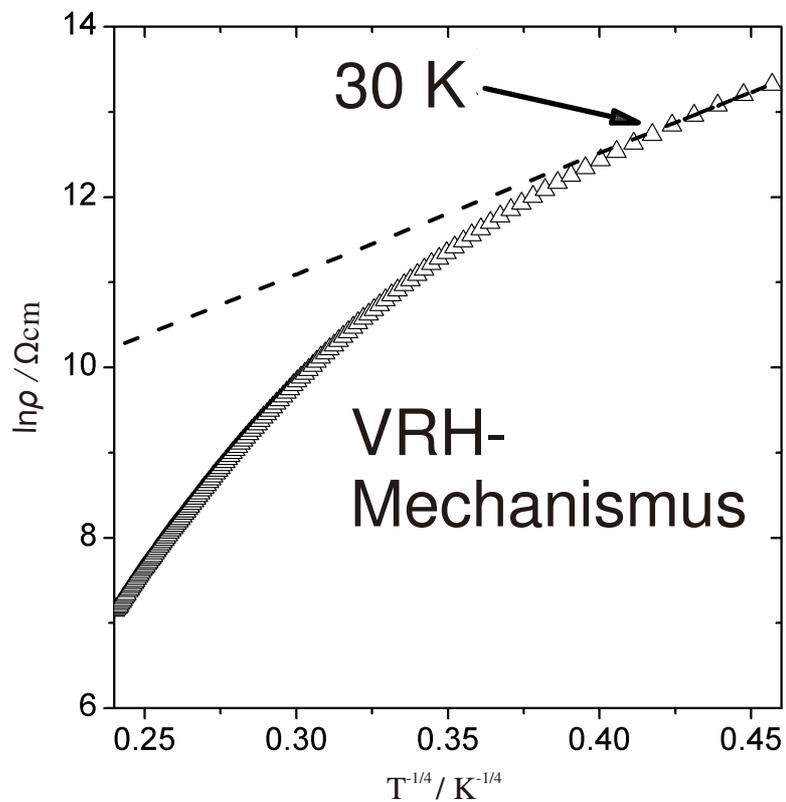


Abbildung 4.17: Auftragung $\ln \rho$ vs. $1/T^{1/4}$ für 4H-Ge.

Zwischen diesen beiden Temperaturen findet der Übergang des klassischen Bandlücken-Halbleiters zu einem VRH-Transport-Mechanismus statt. Dies resultiert in einer komplexen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von 4H-Ge. Ob der Effekt intrinsisch im Material begründet liegt oder an der Präparation der Pellets und eventuell auftretenden Effekten an den Korngrenzen, kann nur durch Messungen an Einkristallen geklärt werden.

4.4.2 Quantenmechanische Berechnung der Bandstruktur

Die vollständige Optimierung der Zellparameter und der Atompositionen von 4H-Ge auf dem B3LYP-Niveau ergab Werte für die Zellparameter, die ca. 2 % von den gefundenen abweichen. Die Ge-Ge Abstände im Bereich von 2.49 bis 2.51 Å stimmten mit den experimentellen Abständen (2.44 – 2.48 Å) ebenfalls gut überein. Die Gesamtenergie auf B3LYP-Niveau war 0.9 kJ/mol per Atom höher als in α -Ge. Die Bandstrukturen von 4H-Ge und α -Ge wurden mit derselben Genauigkeit gerechnet (Abbildung 4.18). Für bessere Vergleichbarkeit wurde die Bandstruktur des kubischen α -Ge mit einer hexagonalen Zellaufstellung dargestellt.

Das Hybrid-B3LYP-Niveau hat sich als geeigneter für die Berechnung exakter Bandlücken erwiesen, als einfache LDA oder GGA Funktionen. Die Tendenz, dass zu große Werte für die Bandlücke erzeugt werden, besteht.¹³ Ersichtlich wird dies im Falle von α -Ge, bei dem sich bei 0 K ein gerechneter Wert von 0.83 eV ergab (experimenteller Wert: 0.74 eV).¹⁴ Weiterhin wurde, in Übereinstimmung mit vorhergehenden LDA-DFT Rechnungen,⁵ auch in B3LYP eine direkte Bandlücke für α -Ge berechnet.

Für 4H-Ge ergab sich auf B3LYP-Niveau eine direkte Bandlücke von 0.81 eV am Γ -Symmetriepunkt. 4H-Ge zeigte sich in der Rechnung als Halbleiter, was auch qualitativ mit den experimentellen Befunden der Leitfähigkeitsmessung übereinstimmte.

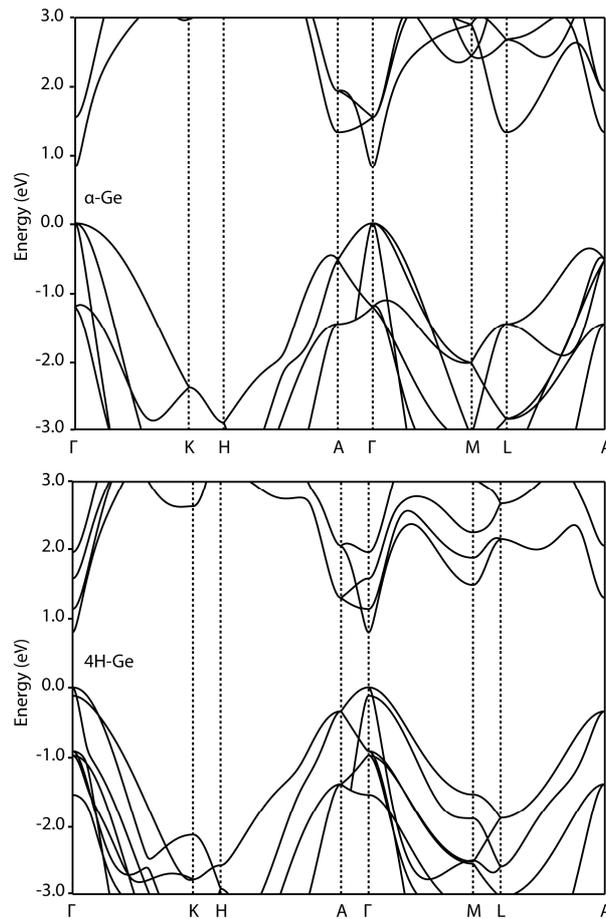


Abb. 4.18: Bandstruktur von α -Ge (oben) und 4H-Ge (unten). Für 4H-Ge ergibt sich eine direkte Bandlücke mit 0.81 eV.

4.4.3 Raman-Spektren

Zeitabhängige *Raman*-Spektren von 4H-Ge wurden aufgenommen. Bei allen Messungen wurde mit geringer Laserenergie (> 1 mW) und kurzen Einstrahlungszeiten gearbeitet, um eine Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge zu vermeiden. Abbildung 4.19 zeigt die gemessenen *Raman*-Spektren für α -Ge und 4H-Ge (Spektren f und b).

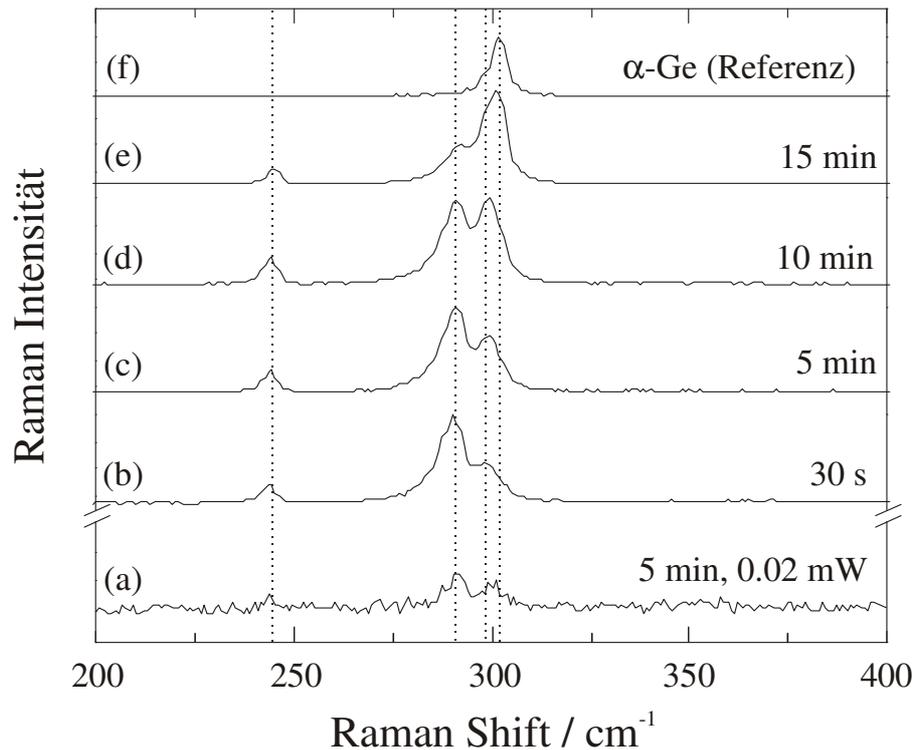


Abb. 4.19: *Raman*-Spektren von 4H-Ge und α -Ge. Die Serie b) bis e) zeigt die langsame Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge durch die Laserenergie (0.6 mW). Die Spektren a) und b), aufgenommen nach 5 Minuten bei 0.02 mW bzw. 30 s bei 0.6 mW können als reines 4H-Ge angesehen werden. Die gestrichelten Linien zeigen die Signalpositionen von 4H-Ge bei 245, 291 und 299 cm^{-1} und die Signalposition von α -Ge bei 302 cm^{-1} an. Die α -Ge Referenz in Spektrum f) wurde ebenfalls bei einer Laserenergie von 0.6 mW nach 15 Minuten aufgenommen.

Zusätzlich zu den Messungen wurden die *Raman*-Spektren auf dem B3LYP-Niveau der DFT gerechnet.^{15, 16} Für α -Ge errechnet sich eine einzelne Bande mit 304 cm^{-1} , im gemessenen Spektrum erscheint diese bei 302 cm^{-1} . Zieht man das anharmonische Verhalten dieser Bande mit einer temperaturabhängigen Verschiebung (bei $T = 0 \text{ K}$ liegt sie bei 305 cm^{-1}) mit in Betracht, stimmen Berechnung und experimentelle Beobachtung sehr gut überein.

Im Falle von 4H-Ge zeigen sich zwei Banden bei 299 und 291 cm^{-1} nahe beieinander. Dies steht im Widerspruch zu einer früheren Veröffentlichung, laut der nur eine breite Bande um 287 cm^{-1} gefunden wurde.¹⁷ In dieser Arbeit findet man noch eine weitere Bande schwacher Intensität bei 245 cm^{-1} . Die Berechnung für 4H-Ge ergibt aktive *Raman*-Banden bei 305, 293 und 241 cm^{-1} , entsprechend den E_{1g} , E_{2g} und A_{1g} Niveaus. Die Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Daten ist erneut sehr gut, das Experiment bestätigt die Theorie. Während der Messung beobachtet man die hitzeinduzierte Umwandlung von 4H-Ge zu α -Ge bereits bei Laserenergien unterhalb von 1 mW. Spektrum a) in Abbildung 4.19 wurde mit einer Laserenergie von 0.02 mW und einer Messzeit von fünf Minuten

aufgenommen. Die schwachen Signale können 4H-Ge zugeordnet werden. Steigert man die Leistung auf 0.6 mW, werden die Signale deutlich schärfer. Der Laser wurde für circa 16 Minuten auf demselben Punkt gehalten und in regelmäßigen Abständen Messungen durchgeführt. Die erste Messung nach 30 Sekunden zeigt dieselben Banden wie die vorhergehende Messung mit 0.02 mW und kann somit ebenfalls als reines 4H-Ge angesehen werden. Jede weitere Messung wurde in Zeitintervallen von fünf Minuten aufgenommen und zeigt ein langsames herauswachsen der Bande von α -Ge bei 302 cm^{-1} .

Die Vibrationsschwingungen von α -Ge sind mehrfach untersucht worden, sowohl optisch mit *Raman*-Spektroskopie,^{18, 19} als auch mit Inelastischer Neutronenbeugung (Inelastic neutron scattering, INS).²⁰ α -Ge mit kubischer Diamantstruktur und zwei Ge-Atomen in der Zelle zeigt nur eine *Raman*-Bande, welche der Ge-Ge Streckschwingung in einem *Raman*-Spektrum erster Ordnung entspricht. Erst INS zeigt die Dispersionskurven der sechs möglichen Vibrationsmoden, drei optischen und drei akustischen Schwingungen.²⁰

Um das Spektrum von 4H-Ge zu erklären, kann man eine einfache Faltung zugrunde legen. Die acht Atome der Einheitszelle ergeben 24 Schwingungsmoden, 21 optische und drei akustische. Zwölf der optischen Schwingungsmoden in 4H-Ge korrespondieren zu den drei Schwingungsmoden in α -Ge. Die übrigen neun optischen Schwingungsmoden stammen von der Faltung der akustischen Schwingungsmoden in α -Ge. Die berechneten *Raman*-Schwingungen zeigen eben diese Aufspaltung (siehe Tabelle 4.3). Eine Berechnung der Intensitäten ist mit der aktuellen Version der CRYSTAL Software nicht möglich.

Es existieren drei doppelt entartete Schwingungsmoden unterhalb von 100 cm^{-1} die der doppelt entarteten transversalen akustischen Schwingung in α -Ge entsprechen. Drei Schwingungsmoden errechnen sich zwischen 100 und 227 cm^{-1} , die der longitudinalen akustischen Schwingung in α -Ge entsprechen, und schließlich drei Moden zwischen 240 und 305 cm^{-1} , die den optischen Schwingungsmoden in α -Ge entsprechen. Im experimentell bestimmten *Raman*-Spektrum von 4H-Ge werden nur letztere beobachtet.

Tabelle 4.3: Auf B3LYP-Niveau berechnete transverse optische *Raman*-Schwingungsmoden für 4H-Ge am Γ -Punkt.

Verschiebung / cm^{-1}	Irrep (degen.)	Aktiv/Inaktiv
54	E_{2u} (2)	Inaktiv
57	E_{2g} (2)	Aktiv
65	E_{1g} (2)	Aktiv
135	B_{1g}	Inaktiv
138	B_{2u}	Inaktiv
226	A_{2u}	Inaktiv
241	A_{1g}	Aktiv
285	B_{2u}	Inaktiv
289	E_{1u} (2)	Inaktiv
289	B_{1g}	Inaktiv
293	E_{2g} (2)	Aktiv
294	E_{2u} (2)	Inaktiv
305	A_{1g}	Aktiv
305	E_{1g} (2)	Aktiv

4.4.4 Magnetisches Verhalten

Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens von 4H-Ge wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Abbildung 4.20 zeigt die Molsuszeptibilität (χ_{mol}) der Probe gegen die Temperatur.

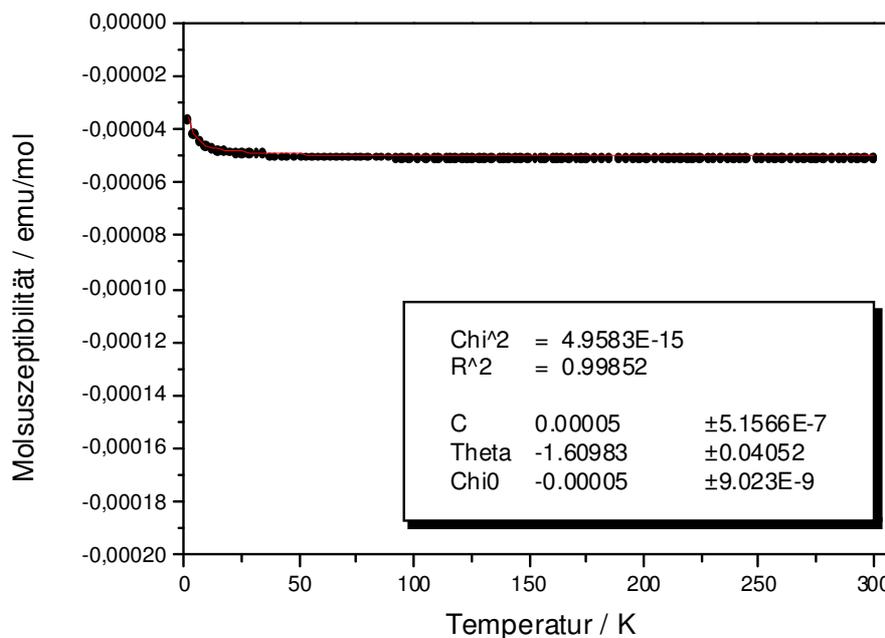


Abb. 4.20: Molsuszeptibilität (χ_{mol}) von 4H-Ge gegen die Temperatur. Die Probe zeigt diamagnetisches Verhalten. Die Feldstärke betrug 1 Tesla.

Die Probe verhält sich wie *allo*-Ge diamagnetisch. Der temperaturunabhängige Anteil (χ_0) kann aus Abb. 4.20 zu ca. $-5 \cdot 10^{-5}$ emu/mol abgelesen werden und entspricht damit dem von *allo*-Ge. Zur Kontrolle wurde der Wert erneut rechnerisch über Formel 3.1, Kapitel 3.4, bestimmt und ergibt sich zu $-5 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 9.02 \cdot 10^{-9}$) emu/mol. Berücksichtigt man den Anteil des Probenträgers (erhalten durch eine Leermessung), ergibt sich ein etwas geringeres χ_0 von $-2 \cdot 10^{-5}$ emu/mol für die Probe.

Damit liegt 4H-Ge in der Größenordnung von diamagnetischem α -Ge mit Literaturwerten zwischen $-7 \cdot 10^{-6}$ bis $-8 \cdot 10^{-4}$ emu/mol.^{21, 22} Der Anstieg der Molsuszeptibilität bei niedrigen Temperaturen ist auf geringste paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen. Im ESR-Spektrum zeigte 4H-Ge kein Signal. Zur Ermittlung der Supraleitfähigkeit wurde eine temperaturabhängige Messung bei

geringem Feld (100 Oe) durchgeführt. 4H-Ge zeigt wie *allo*-Ge keine Supraleitfähigkeit.

4.5 Zusammenfassung

Die Umwandlung von *allo*-Ge zu 4H-Ge wurde untersucht. Mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie findet man den Beginn der Umwandlung bei 413 K. Ab 693 K wandelt sich 4H-Ge stetig in α -Ge um. Dieses stellt das alleinige Produkt der Umwandlung bei hohen Temperaturen dar. Bei einer Reaktionszeit von mehreren Wochen wandelt sich *allo*-Ge bereits bei 373 K in 4H-Ge um, dieses wiederum bei 673 K und ähnlich langer Reaktionsdauer in α -Ge. Warum sich ausgehend von einer metastabilen Phase (*allo*-Ge) bei erhöhter Temperatur erneut eine metastabile Phase (4H-Ge) bildet, bleibt unklar. Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhalts ist die Befolgung der *Ostwald-Volmer*-Regel. Diese besagt, dass bei energetisch ähnlichen Systemen zunächst die Modifikation mit der geringeren Dichte bevorzugt wird.^c Die Struktur von 4H-Ge wurde mit einer *Rietveld*-Verfeinerung bestimmt. Die Phase kristallisiert hexagonal mit der Zelle $a = 3.99019(4)$ und $c = 13.1070(2)$ Å. Die Raumgruppe ist $P6_3/mmc$. 4H-Ge zeigt eine komplexe Leitfähigkeit. Im Temperaturbereich oberhalb von 250 K dominierten Valenzband-Leitungsband-Halbleiter-Übergänge. Unterhalb von 40 K fand ein Mechanismus mit „Variable-Range-Hopping“ statt. Zwischen diesen beiden Temperaturen findet der Übergang des klassischen Bandlücken Halbleiters zu einem VRH-Transport-Mechanismus statt. Die Berechnung der Bandstruktur zeigte eine direkte Bandlücke mit 0.81 eV am Γ -Symmetriepunkt. Das in der Literatur theoretisch vorhergesagte metallische Verhalten von 4H-Ge konnte widerlegt werden. Das berechnete und experimentelle *Raman*-Spektrum stimmen gut überein. Man findet drei Banden bei 299 cm^{-1} ,

^c Wenn ein Stoff in mehreren Modifikationen unterschiedlichen Energiegehalts existiert, gilt die *Ostwaldsche* Stufenregel: Ein in mehreren Energiezuständen vorkommendes chemisches System geht beim Entzug von Energie nicht direkt, sondern stufenweise in den energieärmsten Zustand über. Im Beispiel von Kohlenstoff würde dies aber bedeuten, dass bei der Abscheidung von Kohlenstoff zunächst der metastabile Diamant entstehen müsste. Ein Blick in den Kamin widerlegt dies. Hier gilt die *Ostwald-Volmer* Regel, die besagt, dass zuerst die weniger dichte Modifikation entsteht. Meist gelangen beide Regeln zu demselben Schluss, da die instabilere Phase auch die weniger dichte ist. Im Falle eines Widerspruchs (wie beim Diamant) trifft nur die Regel nach *Ostwald-Volmer* zu.

291 cm^{-1} und 245 cm^{-1} . Die Berechnung für 4H-Ge ergibt aktive *Raman*-Banden bei 305, 293 und 241 cm^{-1} , entsprechend den E_{1g} , E_{2g} und A_{1g} Niveaus.

Literatur zu Kapitel 4:

- 1 T.F. Page, N.W. Jepps, *Progr. Cryst. Growth Charact.* **1983**, 7, 259.
- 2 A. Grüttner, *Dissertation* **1982**, Universität Stuttgart.
- 3 A. Grüttner, R. Nesper, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 912.
- 4 K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **1986**, 34, 8581.
- 5 C. Raffy, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 75201.
- 6 D. Lundqvist, *Acta. Chem. Scand.* **1948**, 2, 177.
- 7 A.L. Speck, *PLATON - A multipurpose Crystallographic Tool* 2003, Utrecht University.
- 8 A.S. Copper, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 578.
- 9 P. Darrel Ownby, X. Yang, J. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 1876.
- 10 I. Doi, R.C. Teixeira, J.A. Diniz, J.W. Swart, M.B.P. Zakia, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 207.
- 11 A. Wosylus, Y. Prots, W. Schnelle, M. Hanfland, U. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 608.
- 12 R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, A.M. Guloy, *Nature* **2006**, 443, 320.
- 13 J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 397.
- 14 C. Kittel, *Introduction to Solid state Physics* **2005**, Wiley VCH, 8th Edition.
- 15 F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R.J. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 888.
- 16 F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1873.

- 17 M. Cardona, E. Lopez-Cruz, *Solid State Commun.* **1983**, 45, 787.
- 18 J. Menendez, ed. W.H. Weber, R. Merlin, *Springer Series in Materials Science Raman Scattering in Materials Science*, **2000**, 42, 57, Springer Verlag Berlin.
- 19 M. Mohr, M. Achon, J. Maultzsch, C. Thomsen., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2006**, 73, 035217.
- 20 G. Nilsson, G. Nelin, *Phys. Rev. B: Solid State* **1971**, 3, 364.
- 21 V.M. Tsmots, P.G. Litovchenko, Y.V. Pavlovskyy, M.M. Luchkevych, *Ukr. J. Phys.* **2009**, 54, 1007.
- 22 R.J. Meyer, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* **1931**, Verlag Chemie GmbH, Berlin, 8. Auflage.

5 Synthese von Li₃NaSi₆ und Umsetzung zu *allo*-Silicium

5.1 Die Phasensysteme Li-Si, Li-Na und Li-Na-Si

Li₃NaSi₆ wurde 1987 im Rahmen der systematischen Untersuchung der Phasensysteme A-Si (A = Alkalimetall) erstmals synthetisiert.^{1, 2} Im ternären Phasensystem Li-Na-Si ist Li₃NaSi₆ die einzige stabile Verbindung. Im binären Phasensystem Na-Si ist die Phase NaSi charakterisiert,³ neben den beiden Clathraten Na_xSi₁₃₆ und Na_xSi₄₆.⁴ Im binären Phasensystem Li-Si existieren mehrere Phasen. Abbildung 5.1 zeigt das Phasendiagramm,⁵ in Abbildung 5.2 ist der historische Stammbaum der Li-Si-Phasen dargestellt.

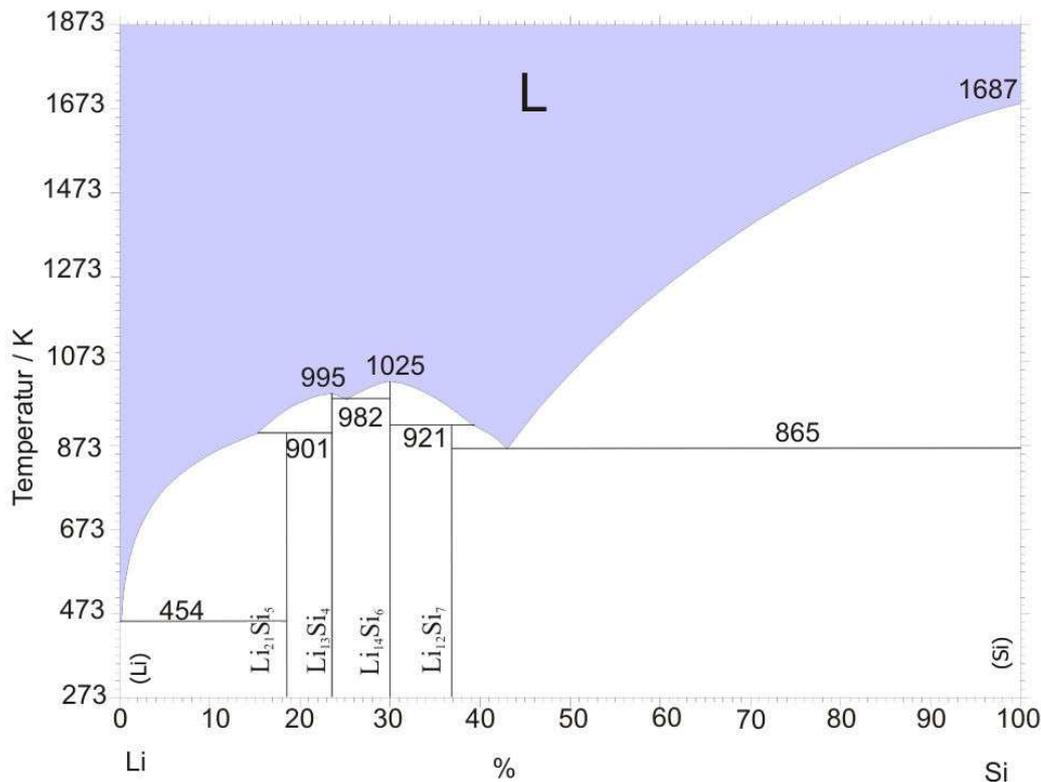


Abb. 5.1: Phasendiagramm des Systems Li-Si.⁵

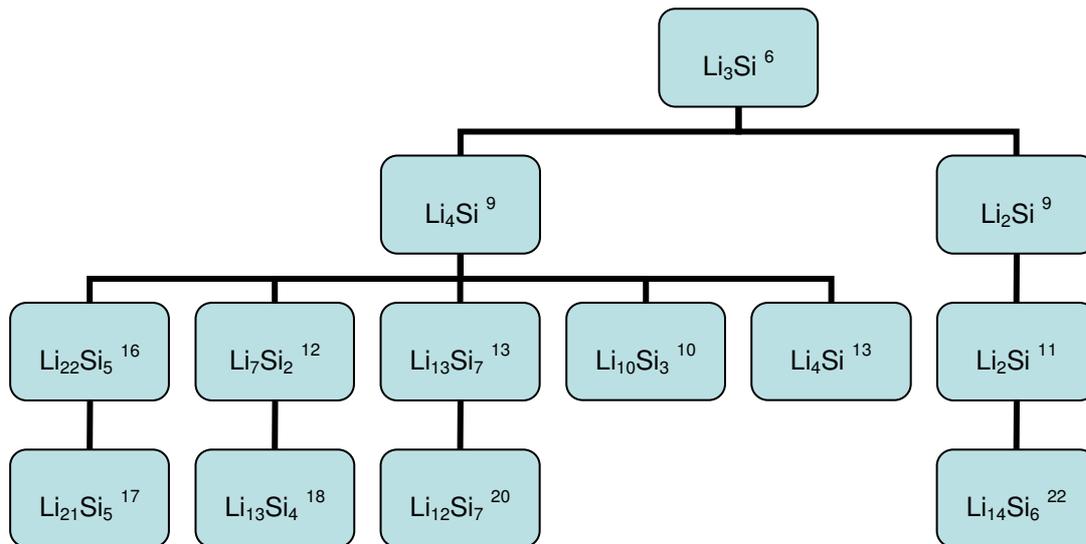


Abb. 5.2: Historischer Stammbaum der Lithiumsilicide mit Literaturangaben.

Ein binäres Lithiumsilicid Li₃Si wurde 1902 beschrieben⁶ und 1949 weiter untersucht.^{7, 8} 1955 wurde erkannt, dass ein Gemenge von grau-metallischem Li₄Si und dem kongruent schmelzenden, violett glänzenden Li₂Si vorlag.⁹ Weitere Untersuchungen zeigten, dass in Li₄Si mehrere Li-Si-Phasen parallel vorlagen.¹⁰⁻¹⁶ Zwischenzeitlich wurden die Phasen Li₂Si, Li₁₃Si₇, Li₂₂Si₅, Li₄Si, Li₇Si₂ und Li₁₀Si₃ als Li₂₁Si₅,¹⁷ Li₁₃Si₄,¹⁸, Li₁₂Si₇,¹⁹⁻²¹ und Li₁₄Si₆²² neu bestimmt (Abbildung 5.2). Diese bilden bis heute die strukturell charakterisierten Phasen im Phasensystem Li-Si (Abbildung 5.1). Mit Ausnahme des violetten Li₁₄Si₆ bilden alle Verbindungen grau-metallische Kristalle aus.

Bei elektrochemischer Li-Insertion in Si wurde kürzlich eine weitere Li-Si-Phase entdeckt, das metastabile Li₁₅Si₄.²³ LiSi konnte als einziges Mitglied der homologen Reihe A₁Si₁ nicht direkt synthetisiert werden. Erst 1997 gelangen die Hochdrucksynthese und die strukturelle Charakterisierung.^{24, 25} Die Syntheschranke war kinetisch und nicht durch eine Instabilität der Phase bedingt. Bei Temperaturen über 743 K zersetzt sich LiSi in Li₁₂Si₇ und Si, unterhalb dieser Temperatur ist die Bildung durch die Kristallisationskinetik und die hohe Stabilität anderer Li-Si-Phasen gehemmt. LiSi kristallisiert isotyp zu LiGe.^{24, 25}

5.2 Synthese von Li₃NaSi₆

Die Synthese von Li₃NaSi₆ war in der Literatur ausgehend von den Elementen bei 1073 K innerhalb von vier Stunden (Aufheizen in 4 Stunden, Abkühlen in 40 Stunden) in Nb-Ampullen beschrieben worden. Als Nebenphase wurde α -Si beobachtet.¹

Im Unterschied dazu gelang die Synthese in der vorliegenden Arbeit annähernd phasenrein bei stöchiometrischer Einwaage der Elemente in Niobampullen und Reaktion bei 823 K über eine Zeitdauer von 168 Stunden im Rohrofen (Aufheizen in 4.4 Stunden, Abkühlen in 4 bis 8 Tagen, Abbildung 5.3).

Um zu der neuartigen Synthese zu gelangen, wurden unterschiedliche Parameter untersucht:

- Öfen (Hochfrequenz-, Lichtbogen- und Rohröfen),
- unterschiedliche Temperaturprogramme und Abkühlraten,
- Ampullenmaterialien (Tantal, Niob, Stahl, Nickel),
- Ansatzgrößen,
- Stöchiometrien (Überschuss der Alkalimetalle),
- Eduktpräparation (Homogenisierung der Edukte),

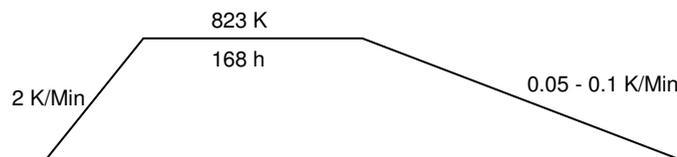


Abb. 5.3: Verwendetes Temperaturprogramm für die Synthese

Das Vermahlen der Edukte mit einem Achatmörser oder einer Monoplanetenmühle und Ansätze von über drei Gramm führten zu besseren Ergebnissen. Auch bei der Synthese von Li₇Ge₁₂ führten größere Ansätze zu besseren Ausbeuten. Die verbesserte Homogenisierung durch den erleichterten Mahlprozess und die vergleichsweise kleine Kontaktfläche des Reaktionsgemisches mit der Ampullenwand sind hier vermutlich entscheidend. Abbildung 5.4 a) zeigt annähernd phasenreines Li₃NaSi₆ mit dem Nebenprodukt Li₁₂Si₇. In Abbildung 5.4 b) ist ein Bereich aus dem Pulverdiffraktogramm mit den Reflexdaten der unterschiedlichen Phasen aus einer Datenbank²⁶ hinterlegt.

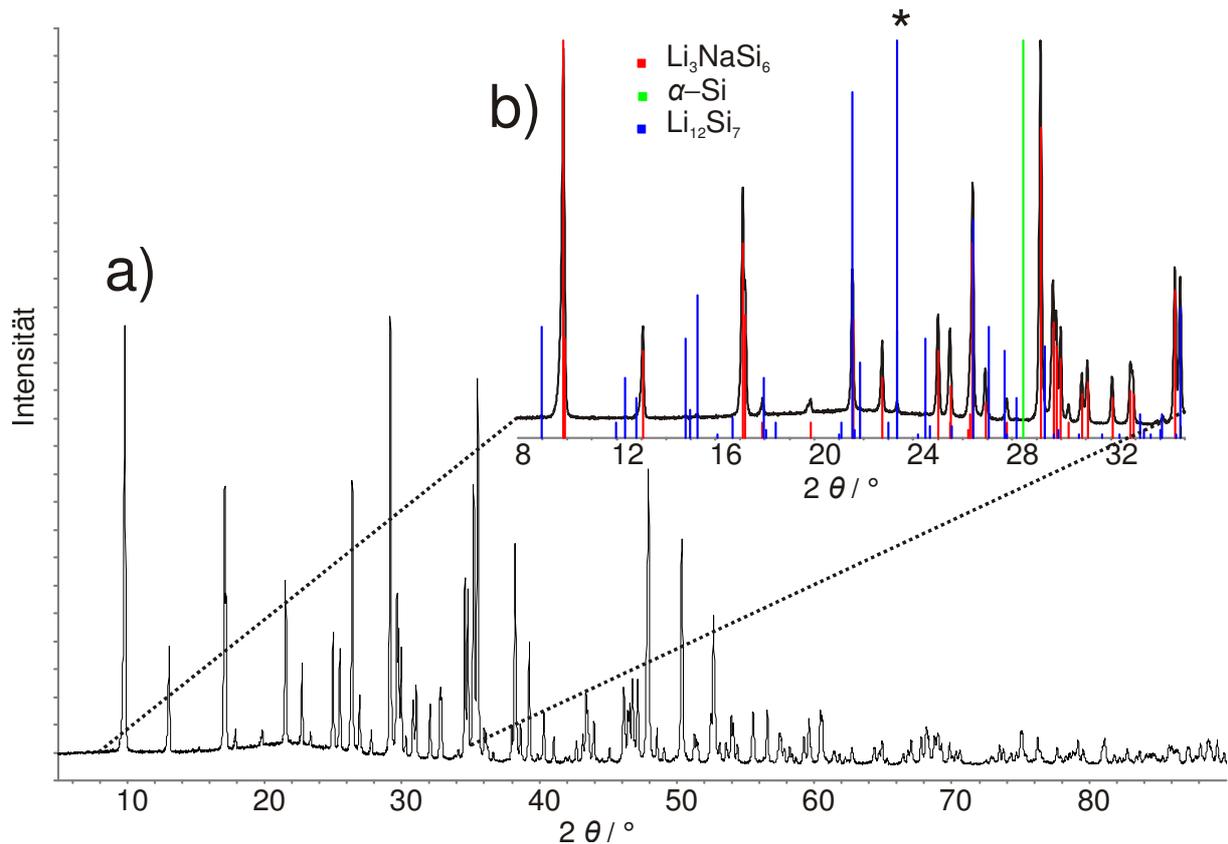


Abb. 5.4 a): Li₃NaSi₆ mit einer geringen Li₁₂Si₇ Nebenphase. Messung in *Debye-Scherrer* Geometrie, Messzeit 40 Stunden. b) Bereich von 8 bis 35° 2θ mit Reflexen der Phasen aus der Datenbank²⁶. Die geringe Li₁₂Si₇ Phasen kann nur mit ihrem Hauptreflex (*) beobachtet werden, das Produkt ist α-Si frei.

5.3 Struktur und *Rietveld*-Verfeinerung von Li₃NaSi₆

Die Struktur von Li₃NaSi₆ wurde in der Literatur über Einkristallröntgendiffraktometrie gelöst^{1,2} und kristallisiert orthorhombisch mit den Zelldaten $a = 17.972(1)$, $b = 3.788(1)$ und $c = 10.299(1)$ Å in der Raumgruppe *Pnma*. Sie wird durch eine zweidimensionale Si-Schicht von verknüpften 5-Ringen mit interkalierten Li- und Na-Atomen bestimmt (Abbildung 5.5). Das Si-Gerüst enthält dabei zweifach- $(2b)Si^{2-}$, dreifach- $(3b)Si^-$ und vierfach-gebundene Si-Atome $(4b)Si$. Das Polyanion ${}^2_6[Si_6^{4-}]$ wird durch ein $(2b)Si^{2-}$, zwei $(3b)Si^-$ und drei $(4b)Si$ -Atome aufgebaut. Der Aufbau aus 5-Ringen erinnert an Einheiten des *Hittorfschen* Phosphors.²

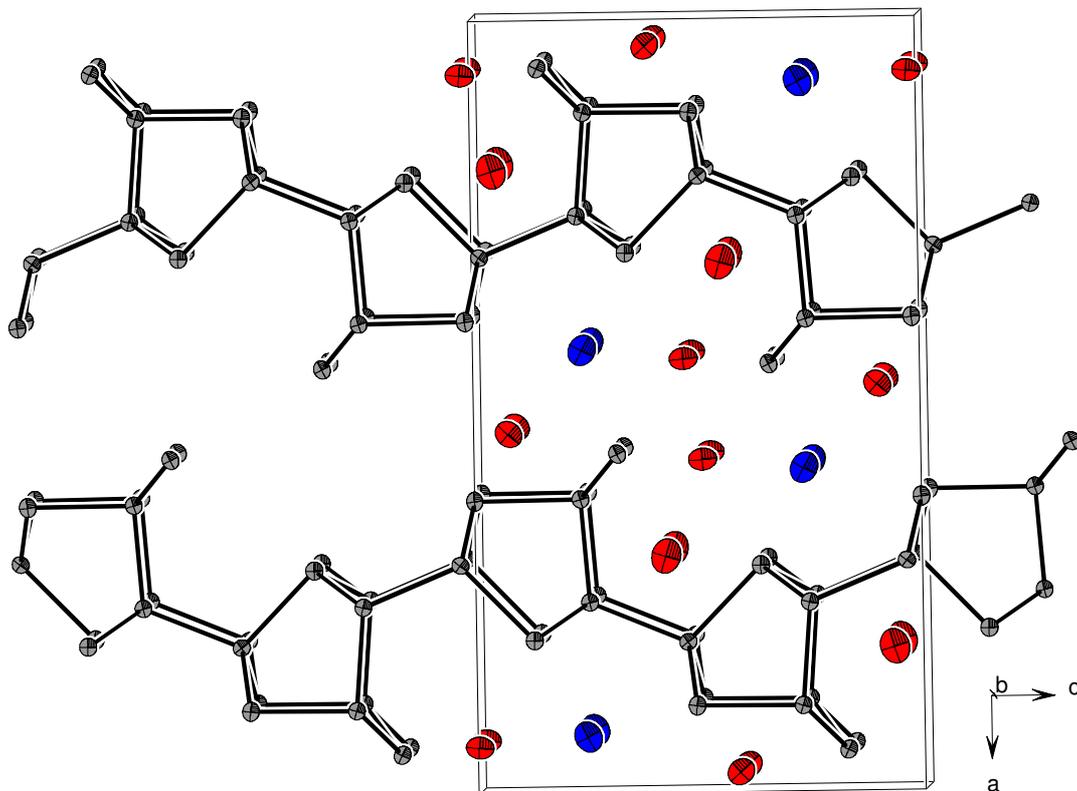


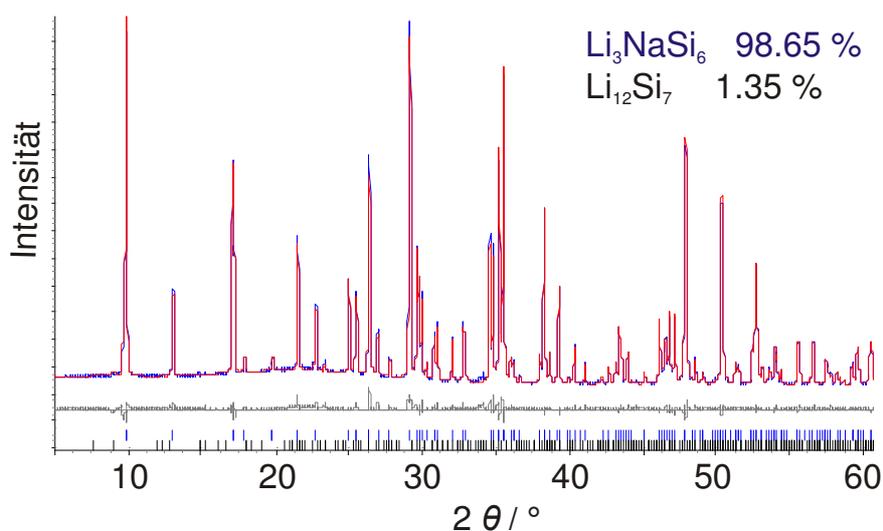
Abb. 5.5: Struktur von Li₃NaSi₆ mit Schichten aus verknüpften Si-5-Ringen (grau). Interkaliert zwischen den Schichten liegen Li (rot) und Na (blau). Darstellung der Atome bei 70 % anisotropen Auslenkungsparametern.

Die Si-Si-Abstände liegen im Bereich von 2.37 bis 2.45 Å (im Vergleich zu α -Si mit 2.35 Å), der Durchschnittswert mit 2.41 Å entspricht dem Wert für die Si-Si-Bindung in einem Si₄⁴⁻ Tetraeder.^{1, 2} Die Strukturlösung zeigt keine Auffälligkeiten, ebenso die Gütefaktoren mit $R_{\text{iso}} = 9 \%$, $R_{\text{aniso}} = 2.5 \%$ und $wR_{\text{iso}} = 9 \%$.

Die Strukturdaten wurden in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der *Rietveld*-Methode überprüft. Li₃NaSi₆ wurde neben Li₁₂Si₇ mit dem Programm Topas verfeinert.²⁷ Als Startdaten wurden die literaturbekannten Strukturparameter der Verbindungen gewählt. Das Strukturmodell von Li₃NaSi₆ wurde bestätigt. Der Anteil an Fremdphase Li₁₂Si₇ wurde mit 1.4 % bestimmt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 5.1 aufgeführt, der Differenzplot ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Details sind im Experimentaltel aufgeführt, die Atomparameter im Anhang 8.7 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Daten der *Rietveld*-Verfeinerung von Li₃NaSi₆.

Raumgruppe	<i>P n m a</i>
<i>a</i> (Å)	17.9898(1)
<i>b</i> (Å)	3.79319(3)
<i>c</i> (Å)	10.30396(8)
<i>V</i> (Å ³)	702.954(9)
Wellenlänge (Å)	1.540598
Schrittweite (2θ in °)	0.01
2θ Bereich (°)	5 bis 90
Programm	<i>Topas</i>
<i>Caglioti</i> Parameter	$U = -0.007(1)$ $V = 0.004(1)$ $W = 0.0032(1)$
R_p	3.41
R_{exp}	2.37
R_{wp}	4.46
<i>GOF</i>	1.88
Gewichtsprozent	98.65 %

Abb. 5.6: *Rietveld*-Verfeinerung von Li₃NaSi₆.

5.4 Reaktionen von Li₃NaSi₆ zu *allo*-Silicium

Allo-Si wurde erstmals 1987 durch die Reaktion von Li₃NaSi₆ mit protischen Lösemitteln dargestellt.^{1, 2} Bei der Reaktion mit Wasser, Ethanol oder Methanol erhielt man in seiner Morphologie stark gestörte Produkte von *allo*-Si. Bei der Umsetzung in einer Mischung aus 2-Propanol und Petrolether erhielt man kristallines *allo*-Si. Dies wurde durch REM-Aufnahmen und *Guinier-Simon*-Aufnahmen nachgewiesen.^{1, 2} *Allo*-Si wurde auch über coulombmetrische Titration von Li₃NaSi₆ dargestellt.^{1, 2} Jegliche Versuche zur Strukturaufklärung von *allo*-Si scheiterten, da keine Einkristalle der Si-Modifikation erhalten werden konnten. Versuche zur Indizierung einer *Guinier-Simon*-Aufnahme waren ebenso erfolglos. Bei DTA-Messungen wurde die irreversible Umwandlung zu α -Si bei 788 K nachgewiesen.^{1, 2} Es existieren einige widersprüchliche Aussagen zu *allo*-Si. Die hinterlegten Pulverdiffraktogramme aus der ICSD-Datenbank²⁶ unterscheiden sich deutlich von der Angabe in der Dissertation von Schwarz¹ (siehe Anhang 8.8). Ob das Produkt in größeren Mengen oder nur einzelne Kristalle erhalten wurden, konnte aus den Literaturdaten nicht geklärt werden. Die Synthese des Ausgangsproduktes fand laut Literatur ausschließlich in Nb-Ampullen statt. Auffällig ist die fast völlige Übereinstimmung der Reflexe von NbSi₂ mit den Reflexen von *allo*-Si aus der Datenbank (Anhang 8.8). Es erscheint wahrscheinlich, dass *allo*-Si zwar amorph entstanden ist, Röntgenpulverdiffraktogramme, die zum Eintrag in die Datenbank dienten, allerdings nur die Nebenphase NbSi₂ zeigten. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von Li₃NaSi₆ zu *allo*-Si erneut untersucht. Da eine Klärung der Struktur nicht möglich war und die Daten aus der Literatur fraglich erscheinen, wird im Folgenden nicht von *allo*-Si sondern von einem nicht weiter charakterisierten amorphen-Si (*a*-Si) gesprochen. Ob es sich dabei um *allo*-Si handelt, kann nicht abschließend geklärt werden.

Li₃NaSi₆ wurde mit protischen Lösemitteln (H₂O, MeOH, EtOH, Isopropanol), Säuren (Essigsäure, HNO₃, HCl), Oxidationsmitteln (Benzophenon, Perylen, 9,10-Diphenylanthracen, 9-Phenylanthracen, Anthracen, Pyren, *trans*-Stilben, Quaterphenyl, Phenanthren, Naphthalin), Quecksilber und aprotischen Lösemitteln (Diethylether, Petrolether) umgesetzt. Alle Reaktionen sind im Experimenterteil beschrieben.

Mit aprotischen Lösemitteln findet analog zu Li₇Ge₁₂ keine Reaktion statt, eine Gasentwicklung bei Zugabe von Diethylether oder Petrolether bleibt aus.

5.4.1 Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Benzophenon

Bei der Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit einer Lösung von Benzophenon in THF (analog der Umsetzung von Li₇Ge₁₂ zu *allo*-Ge) färbte sich die Suspension nach Zugabe blau. Die intensive Farbe des Radikal-Anions des Benzophenon zeigte die einsetzende Reaktion an. Nach drei Monaten Rührzeit wurde der Ansatz aufgearbeitet. Das feste Reaktionsprodukt zeigte im Röntgenpulverdiffraktogramm einen Anteil Edukt-Phase neben NbSi₂. NbSi₂ konnte im Diffraktogramm des Ausgangsproduktes Li₃NaSi₆ nicht nachgewiesen werden. Durch die Abnahme der Kristallinität des festen Reaktionsproduktes kann auch eine sehr geringe Menge (wenige %) im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtet werden. Um das restliche Li₃NaSi₆ zu oxidieren wurde mit H₂O weiter umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug erneut drei Monate. Das feste Reaktionsprodukt zeigte im Pulverdiffraktogramm Reflexe von NbSi₂ neben SiO₂, außerdem Spuren der Silicate Li₂SiO₃ und Na₂SiO₃ (Abbildung 5.7). Die Spuren an Silicaten und SiO₂ stammten aus der Reaktion mit H₂O, siehe Kapitel 5.4.3. Li₃NaSi₆ wurde zu einem amorphen Produkt, *a*-Si umgesetzt.

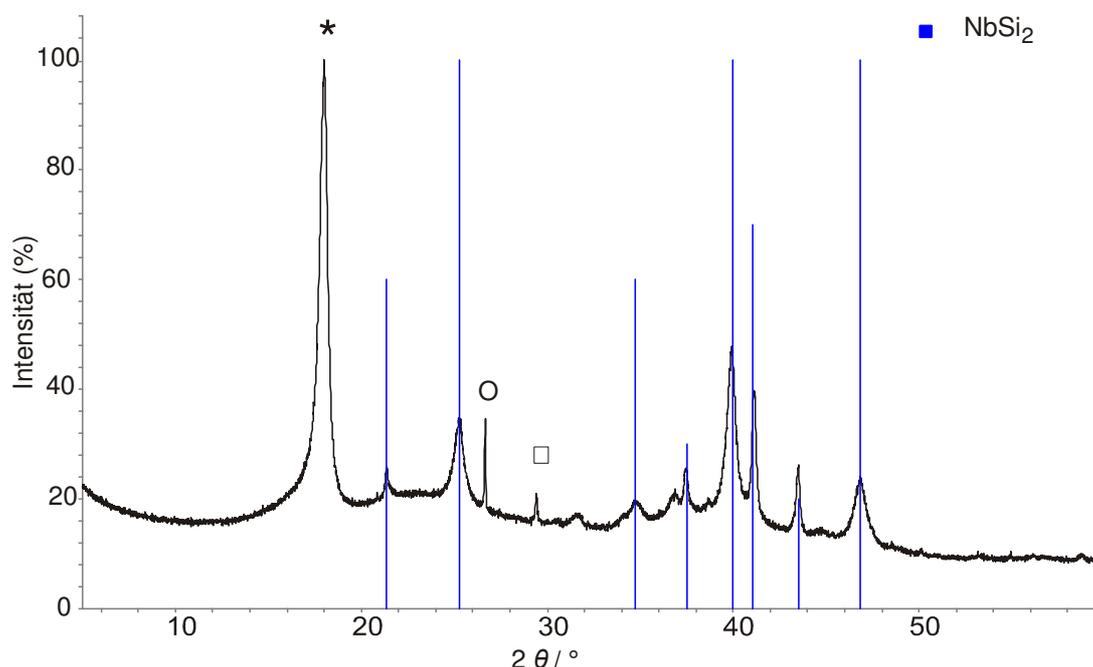


Abb. 5.7: Produkt der Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Benzophenon und H₂O. Neben den Reflexen von NbSi₂²⁶ (aus der Eduktphase) treten Reflexe von Cristobalit SiO₂ (*), Reflexe von Na₂SiO₃ (O) und Li₂SiO₃ (□) auf. Messung in *Debye-Scherrer* Geometrie, Messzeit 36 Stunden.

In REM-Aufnahmen erkannte man Kristallitgrößen um 5 μm (Abbildung 5.8), ausgehend von einem bereits sehr feinkristallinen Li₃NaSi₆ mit Kristallitgrößen unter 20 μm (Abbildung 5.9). An größeren Partikeln ließ sich eine Schichtstruktur erkennen (Abbildung 5.10), ähnlich wie bei *allo*-Ge (siehe Abbildung 3.3). EDX-Analysen des

Produktes zeigten charakteristische Signale von Silicium neben Spuren von Niob (3±1 Atom%).

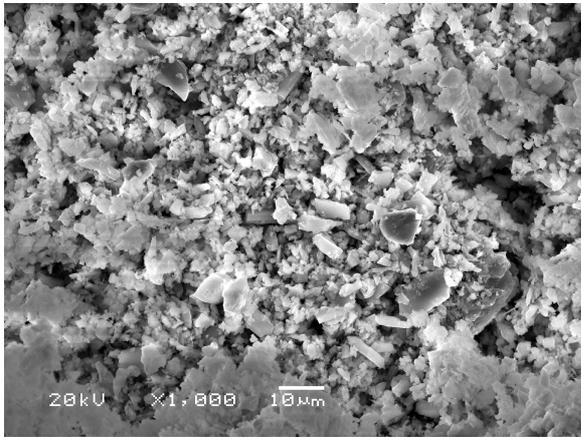


Abb. 5.8: REM-Aufnahme des Produktes der Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Benzophenon und Wasser.

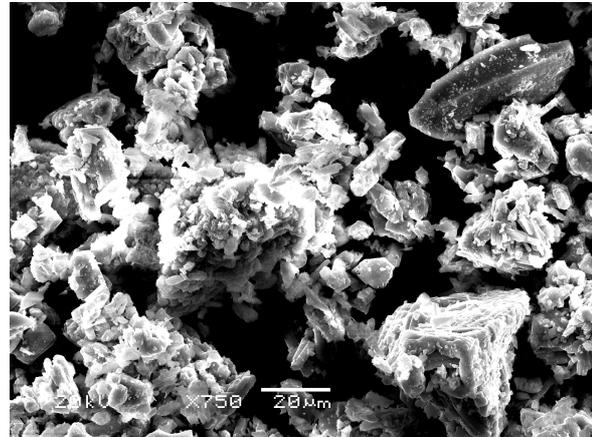


Abb. 5.9: REM-Aufnahme von Li₃NaSi₆

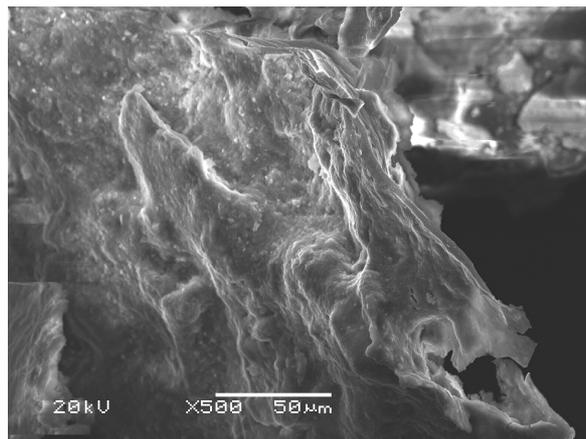


Abb. 5.10: Einzelner Partikel des Produktes mit Schichtstruktur.

5.4.2 Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Isopropanol

Li₃NaSi₆ wurde mit einer Mischung aus Isopropanol und Diethylether (Et₂O) im Verhältnis 1:10 für eine Zeitdauer von drei Monaten umgesetzt. Das feste Reaktionsprodukt zeigte in Röntgenpulverdiffraktogrammen Reflexe von NbSi₂ neben unreaktiertem Li₃NaSi₆ und einem amorphen Anteil (Abbildung 5.11). Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Ausgangsproduktes konnte kein NbSi₂ nachgewiesen werden. Eine EDX-Analyse nach der Umsetzung ergab Spuren von Niob (5±3 Atom%) neben Silicium und Natrium.

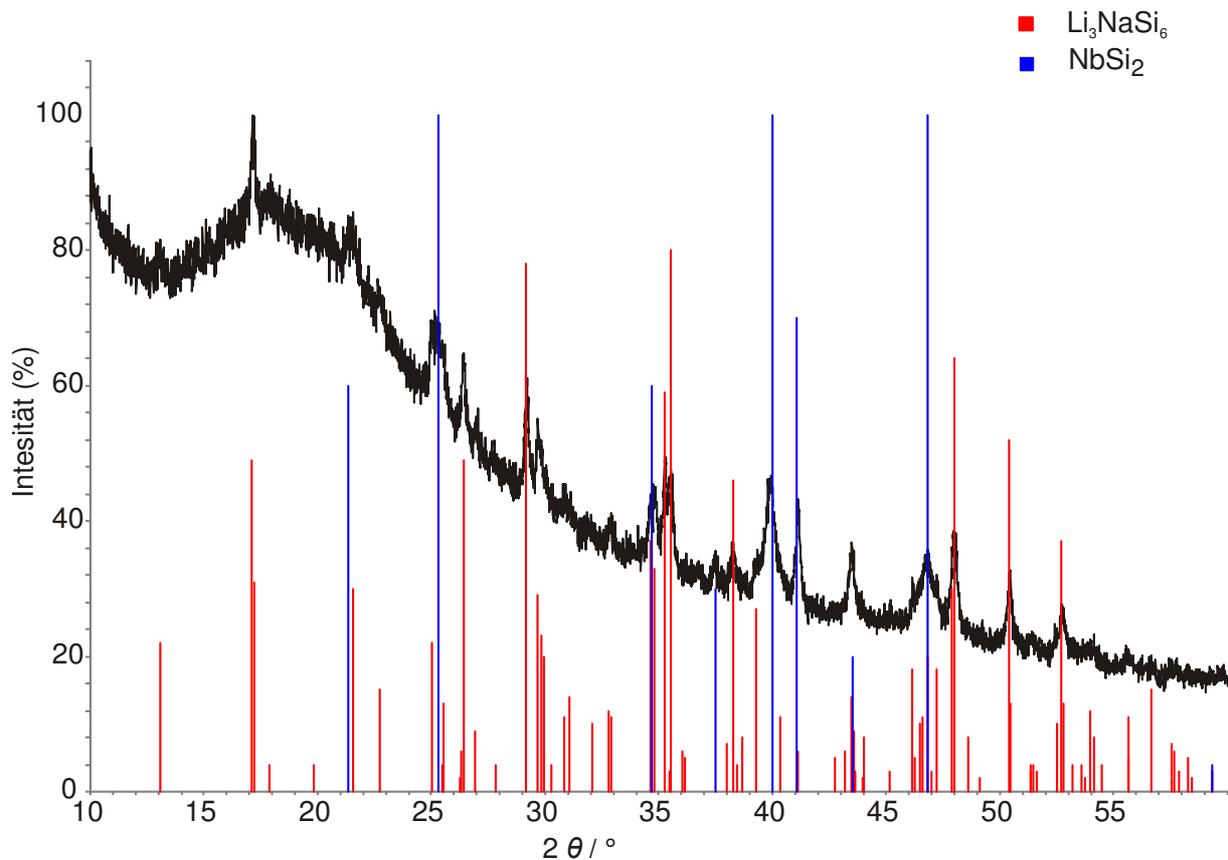


Abb. 5.11: Produkt der Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Isopropanol/Et₂O. Messung mit Flachbett-Methode, Messzeit 12 Stunden.

NbSi₂ konnte nur in einem der Ansätze beobachtet werden (Ausgangsprodukt Li₃NaSi₆ wurde in einer Nb-Ampulle dargestellt). Bei Reaktionen unter denselben Bedingungen wurden oft feste Reaktionsprodukte erhalten, die im Pulverdiffraktogramm Reflexe von unreaktiertem Li₃NaSi₆ oder Reflexe von α -Si zeigten (Abbildung 5.12). Weiterhin beobachtet man in allen Ansätzen amorphe Streuung der Röntgenstrahlung im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ (Abbildung 5.12), das entspricht einem Netzebenen-abstand d von 3 bis 5 Å.

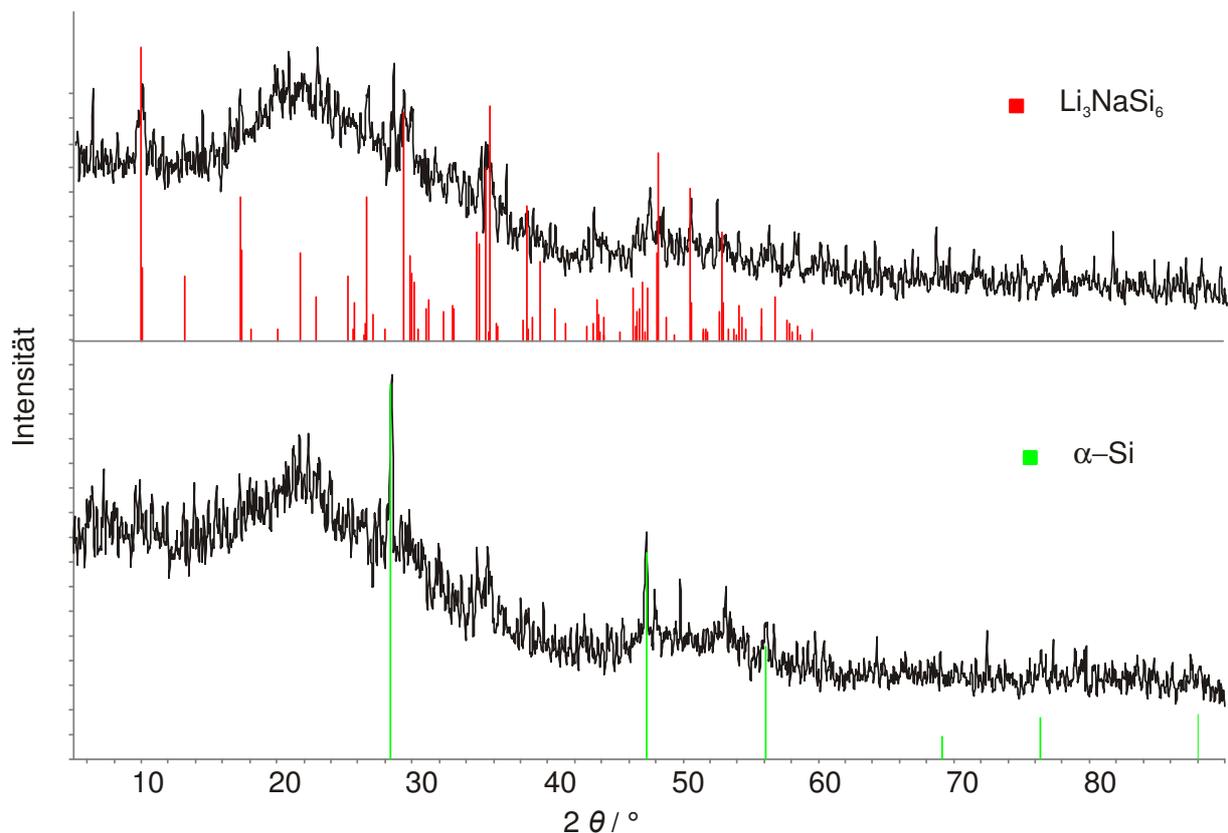


Abb. 5.12: Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Isopropanol/Et₂O. Die Ausbildung eines amorphen Reaktionsproduktes, das in einem Bereich von $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ die Röntgenstrahlung streut, kann beobachtet werden. Als weitere Produkte finden sich teilweise unreaktiertes Li₃NaSi₆ (oben) oder α -Si (unten). Da dieses bereits teilweise im Edukt als Fremdphase vorlag, kann nicht entschieden werden, ob die Phase in der Reaktion entstanden ist oder noch aus dem Edukt stammt.

5.4.3 Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Wasser und Säuren

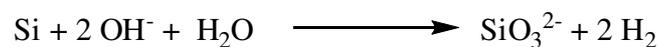
Wird Li₃NaSi₆ mit Wasser umgesetzt, so zeigte das entstehende Produkt keine Bragg-Reflexe, aber amorphe Streuung der Röntgenstrahlung im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$. EDX-Analysen zeigten ausschließlich Signale von Silicium. Mit einer DTA des amorphen Pulvers fand man bei 788 K einen exothermen Effekt. Dieser Wert entspricht der literaturbekannten Umwandlungstemperatur von *allo*-Si zu α -Si.¹ Das Produkt nach der DTA zeigt Reflexe von α -Si und SiO₂. Dies kann als erster Hinweis auf ein amorphes Vorliegen von *allo*-Si in den Reaktionsprodukten gedeutet werden. SiO₂ kann aus der Reaktion mit in der Probe adsorbiertem Sauerstoff stammen oder bereits amorph im Ausgangsprodukt der DTA vorliegen.

Bei der Umsetzung mit Säuren bildet sich ebenfalls in relativ kurzer Zeit ein amorphes Produkt aus. In den meisten Ansätzen findet keine vollständige Amorphisierung statt. Wie bei der Reaktion mit Isopropanol/Diethylether finden sich

teilweise Bragg-Reflexe von α -Si oder von unreaktiertem Li₃NaSi₆ in den Pulverdiffraktogrammen. Bei der Reaktion von Li₃NaSi₆ mit Wasser entsteht LiOH und NaOH:



Der pH-Wert der Reaktion erhöht sich mit fortschreitender Reaktion, bis nach einer Stunde ein Wert von 13-14 erreicht ist. Unter diesen Bedingungen kann α -Si unter Bildung von Silicaten mit SiO₂ als Zwischenprodukt reagieren:²⁸



In einigen Experimenten wurde demzufolge eine Abnahme des festen Reaktionsprodukts festgestellt. Um dem ansteigenden pH-Wert entgegenzuwirken, wurde eine Pufferlösung (NaHPO₄/KHPO₄, pH 7) als Reaktionsmedium verwendet. Als festes Reaktionsprodukt beobachtete man nach einer Woche Reaktionszeit unreaktiertes Li₃NaSi₆ und α -Si im Pulverdiffraktogramm. Röntgenstreuung im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ gab einen Hinweis auf die Entstehung eines amorphen Reaktionsproduktes (Abbildung 5.13).

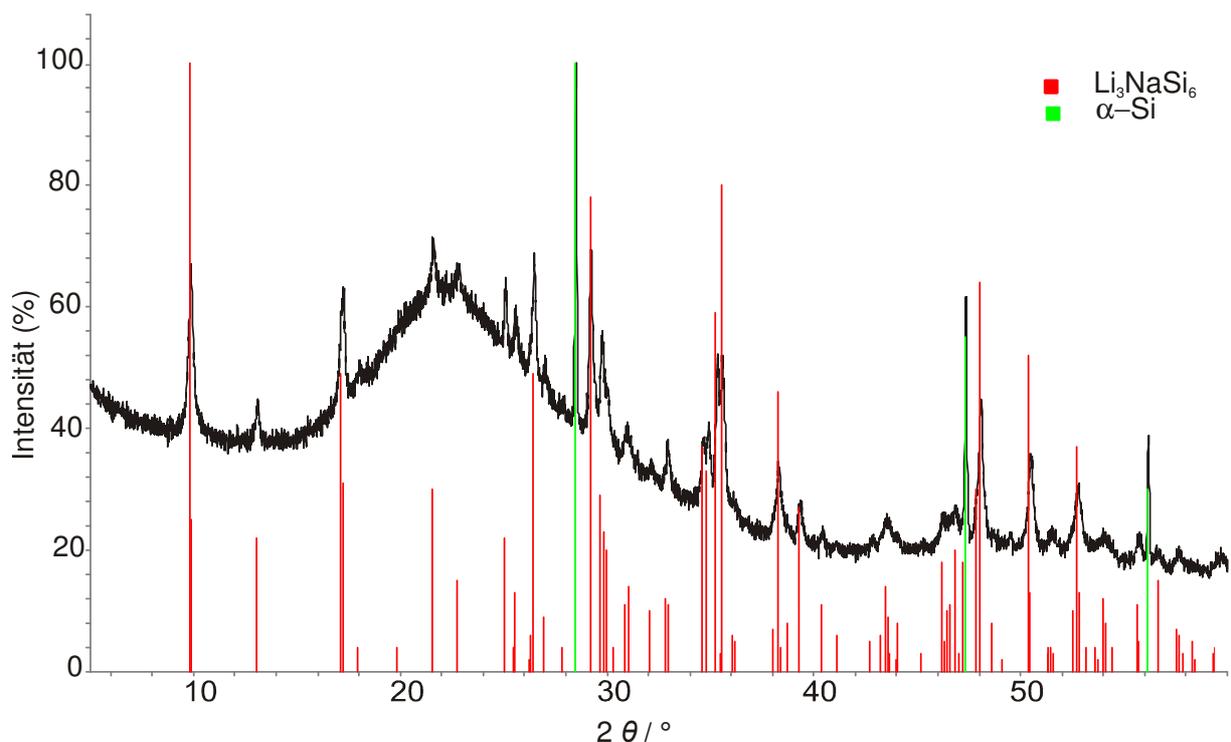


Abb. 5.13: Ansatz 10, Reaktionsprodukt aus Umsetzung mit Pufferlösung pH 7. Messung in *Debye-Scherrer* Geometrie, Messzeit 18 Stunden.

5.4.4 Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit Quecksilber

Analog zur Umsetzung von Li₇Ge₁₂ mit Quecksilber, bei der unter Ausbildung von Li-Amalgamen *allo*-Ge entsteht, wurde Li₃NaSi₆ mit Quecksilber versetzt. Eine Reaktion zu *allo*-Si oder *a*-Si fand nicht statt. Quecksilber bleibt unregiert neben Li₃NaSi₆ zurück. In einem Ansatz fand Sauerstoff-Eintrag in das Reaktionsgefäß statt. Das feste Produkt der Reaktion zeigte im Pulverdiffraktogramm die Reflexe von HgO neben α -Si, eine EDX-Analyse der Substanz Silicium neben Quecksilber. Ein Reaktionsmechanismus ist nach der Gleichung



denkbar. Dabei reagiert Li₃NaSi₆ zunächst mit Quecksilber zu Amalgamen. Bei der Bildung von NaHg₂ tritt starke Wärmeentwicklung auf.²⁸ Diese setzt überschüssiges Quecksilber zu Quecksilberoxid um.

5.5 Bestimmung des Redox-Potentials von Li₃NaSi₆

Die Bestimmung des Redox-Potentials wurde analog zu der von Li₇Ge₁₂ durchgeführt (siehe Kapitel 2.4). Die selben Oxidationsmittel wurden verwendet.^{29, 30} Von einer Reaktion im UV-Vis-Spektrometer wurde aus den selben Gründen wie bei Li₇Ge₁₂, wie den zu geringen Einwaagemengen und Seitenreaktionen mit im Lösemittel vorhandenem Wasser, abgesehen. Die Reaktionen wurden in THF durchgeführt, Li₃NaSi₆ reagiert mit den Oxidationsmitteln (Ox) zu intensiv gefärbten Radikal-Anionen:



Zur Detektion der stattfindenden Reaktion wurde der Farbumschlag der Suspensionen von grüulich zu den Farben der Radikale im Zeitraum von einem Tag beobachtet (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Reaktion von Li₃NaSi₆ mit Oxidationsmitteln gegen die Zeit.

Oxidationsmittel	-E°	Zeit 5 Min	0.5 h	4 h	Über Nacht
Perylen	1.70	+	+	+	+
9,10-Diphenylanthracen	1.98	+	+	+	+
9-Phenylanthracen	1.99	+	+	+	+
Anthracen	2.04	-	+	+	+
Pyren	2.13	-	+	+	+
<i>trans</i> -Stilben	2.26	-	-	-	-
Quaterphenyl	2.28	-	-	-	-
Phenanthren	2.49	-	-	-	-
Naphthalin	2.53	-	-	-	-

Ähnlich wie Li₇Ge₁₂ reagierte Li₃NaSi₆ verzögert mit Pyren. Das Redox-Potential liegt damit nahe an dem Wert von -2.28 V in THF (-2.13 V in DMA/TBAB).

Als festes Reaktionsprodukt der Umsetzungen mit Oxidationsmitteln, deren Redox-Potentiale kleiner -2.28 V in THF sind, zeigte sich erwartungsgemäß unreaktiertes Li₃NaSi₆ im Pulverdiffraktogramm. Auch bei der Reaktion mit Oxidantien, deren Potentiale größer waren, zeigte sich ein hoher Anteil Li₃NaSi₆ im Pulverdiffraktogramm, der amorphe Anteil war nur gering. Die Reaktionszeiten, die benötigt wurden, um bei der Umsetzung von Li₃NaSi₆ mit einem Oxidationsmittel (Benzophenon) die Edukt-Phase komplett umzusetzen und ein amorphes Produkt zu erhalten (siehe Kapitel 5.4), lagen im Bereich von Wochen bis Monaten. Nach der kurzen Reaktionszeit von nur einem Tag verändert sich das Röntgenpulverdiffraktogramm kaum. Geringe Mengen an reagiertem Edukt sind für die intensive Färbung der Suspensionen allerdings ausreichend.

5.6 Zusammenfassung

Li₃NaSi₆ konnte durch Änderung der beschriebenen Reaktionsbedingungen annähernd phasenrein synthetisiert werden. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Reaktion ausgehend von den Elementen in einem stöchiometrischen Ansatz in verschweißten Nb-Ampullen bei 823 K über 168 Stunden und einer Abkühlrate von 0.05 – 0.1 K/min durchgeführt wurde. Eine wichtige Voraussetzung war das vollständige Homogenisieren der Edukte.

Die Struktur konnte mit der *Rietveld*-Methode bestätigt und der Gehalt der Fremdphase Li₁₂Si₇ auf 1.4 % bestimmt werden. Li₃NaSi₆ reagierte mit protischen Lösemitteln und Oxidationsmitteln mit einem Standard-Redox-Potential, das größer

als -2.28 ist, zu amorphem-Si. Bei schneller Reaktion mit Wasser und Säuren erhielt man ebenfalls ein amorphes Produkt. Bei 788 K wandelt sich dieses in α -Si um, ein Hinweis, dass es sich um das literaturbekannte *allo*-Si handelte. Eine Klärung der Natur des entstandenen amorphen Siliciums steht aus.

Literatur zu Kapitel 5:

- 1 M. Schwarz, *Dissertation* **1987**, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- 2 H.-G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 297.
- 3 J. Witte, H.-G. von Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260.
- 4 J.S. Kasper, P. Hagenmuller, *Science* **1965**, 150, 1713.
- 5 H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International **1990**, 2465.
- 6 H. Moissan, *Compt. Rend.* **1902**, 134.
- 7 E.A. Boom, *Akad. Nauk. SSSR* **1949**, 67, 871.
- 8 E.A. Boom, *Met. Abstr.* **1951**, 19, 275.
- 9 W. Klemm, M. Struck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 278, 117.
- 10 H. Schäfer, H. Axel, E. Menges, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 394.
- 11 H. Axel, H. Schäfer, A. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 358.
- 12 H. Schäfer, H. Axel, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 1010.
- 13 H. Schäfer, H. Axel, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 1302.
- 14 E.I. Gladyshevskii, G.I. Oleksiv, P.I. Kripyakevich, *Kristallografiya* **1964**, 9.
- 15 H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 694.
- 16 H. Axel, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1966**, 21b, 115.
- 17 R. Nesper, H.-G. von Schnering, *J. Solid State Chemistry* **1987**, 70, 48.
- 18 U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30b, 10.

- 19 M.C. Böhm, R. Ramirez, R. Nesper, H.-G. von Schnering, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 4870.
- 20 H.-G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K.-F. Tebbe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1033.
- 21 R. Nesper R. Ramirez, H.-G. von Schnering, M.C. Böhm, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 51.
- 22 H.-G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkunde* **1980**, *71*, 357.
- 23 B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239.
- 24 J. Evers, G. Oehlinger, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 773.
- 25 L.A. Stearns, J. Gryko, J. Diefbacher, G.K. Ramachandran, P.F. McMillan, *J. Solid State Chemistry* **2003**, *173*, 251.
- 26 ICSD, *Version 1.4.1* **2005**.
- 27 Topas, *Rietveld Software. Bruker AXS* **2009**.
- 28 A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, *De Gruyter*, 102. Auflage
- 29 J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2325.
- 30 J. Mortensen, J. Heinze, *Tetrahedron Letters* **1985**, *26*, (4), 415.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Elementmodifikationen des Germaniums und Siliciums, ausgehend von Alkalimetall-Germaniden und -Siliciden. Als Startmaterial im System Germanium wurde die Phase $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ gewählt. Die Synthese wurde optimiert und die Ausbeute an phasenreinem Produkt auf mehrere Gramm erhöht. Die Reaktivität der *Zintl*-Phase, die aus einem interessanten, schichtartigen Ge-Polyanion aufgebaut wird, wurde untersucht. $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ reagiert durch Oxidation des Ge-Gerüsts mit protischen Lösemitteln und Oxidationsmitteln mit einem Standard-Redox-Potential, das größer als -2.28 V ist, zu *allo*-Ge. Die Schichten des Ge-Polyanions verknüpfen sich zu einem dreidimensionalen Netzwerk tetraedrisch-koodinierter Ge-Atome.

Die Art der Verknüpfung entscheidet über die Struktur von *allo*-Ge. Die Aufklärung dieses Vorgangs bildete einen weiteren Teil dieser Arbeit. Untersuchungen mit TEM und quantenmechanische Rechnungen zur Struktur wurden durchgeführt. Die Beugungsbilder ließen sich mit einer orthorhombischen Zelle mit den Zellparametern $a = 7.9$, $b = 16.3$ und $c = 11.9\text{ \AA}$ indizieren. Überstrukturreflexe weisen auf eine Basis-Struktur mit halbierten a - und b -Achsen hin. Die Überstruktur in $[ab]$ korreliert nur schwach mit der c -Achse. In diese Richtung zeigten sich verschmierte Reflexe, die einen Hinweis auf Stapelfehler geben. Mit der Basis-Struktur ergibt sich eine geordnete Struktur entlang der Achsen a und b , entlang c findet man keine Ordnung. Auch in den hochauflösenden Bildern finden sich Anzeichen für eine Ordnung in a - und b -Richtung, nicht jedoch entlang c .

Verschiedene literaturbekannte Strukturmodelle wurden im Rahmen einer Kooperation mit quantenmechanischen Rechnungen optimiert. Ausgangspunkt der Überlegungen stellten die unterschiedlichen Verknüpfungsmuster der Schichten des $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ dar. Die aus diesen Berechnungen gewonnenen Modelle wurden anschließend mit experimentellen Daten von *allo*-Ge wie dem Pulverdiffraktogramm und SAED-Aufnahmen abgeglichen. Keines der bestehenden Modelle bildete die Realität hinreichend ab. Aus den Überlegungen der vorhergegangenen Experimente und Rechnungen wurde ein neues Modell entwickelt. Hierbei wechseln sich die Verknüpfungsmuster der polyanionischen Ge-Schichten ab (Abbildung 6.1). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wurde dadurch deutlich erhöht. Das

Modell dient als Ausgangspunkt für weitere Berechnungen. In einem weiteren Schritt müssen Stapelfehler statistisch in das Modell eingerechnet werden.

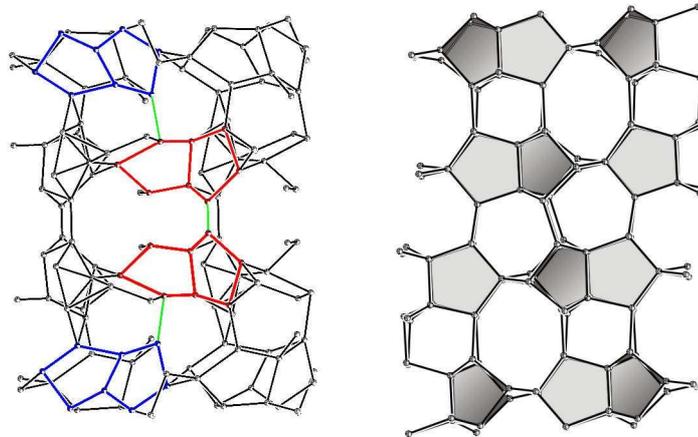


Abb. 6.1: Vergleich des literaturbekannten Strukturmodells nach Grüttner (links) und des neuen Modells (rechts). Die Schichtfolge aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ bleibt im neuen Modell erhalten.

Allo-Ge verhält sich diamagnetisch mit einem geringen paramagnetischen Anteil. Die Herkunft des paramagnetischen Anteils in ESR-Messungen konnte nicht endgültig geklärt werden. Der Beitrag von unabgesättigten Ge-Bindungen erschien aber aufgrund der Strukturüberlegungen wahrscheinlich. Die Reaktivität von *allo*-Ge im Vergleich mit α -Ge wurde untersucht. Mit Kalium, Rubidium und Cäsium reagierte *allo*-Ge bei Temperaturen von 343 K bis 393 K innerhalb weniger Tage zu den A_4Ge_4 Phasen. Mit α -Ge reagierte Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium bei Temperaturen um 393 K innerhalb weniger Tage zu den A_4Ge_4 Phasen. Somit wurde eine einfache Syntheseroute bei tiefen Temperaturen für diese interessanten Startsubstanzen zu Ge-Nanomaterialien gefunden.

Allo-Ge wandelt sich bei Temperaturerhöhung zunächst in *4H*-Ge und konsekutiv in α -Ge um. Der Phasenübergang wurde mit temperaturabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie und Differenz-Thermo-Analyse untersucht. Der Übergang von *allo*-Ge zu *4H*-Ge findet bei Temperaturen um 413 K statt, bei Reaktionsdauern von mehreren Wochen kann sie auf 373 K verringert werden. Die Umwandlung zu α -Ge findet ab einer Temperatur von 693 K statt. Die Struktur von *4H*-Ge wurde mit einer *Rietveld*-Verfeinerung bestimmt. Die Phase kristallisiert hexagonal mit der Zelle $a = 3.99019(4)$ und $c = 13.1070(2)$ Å mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Leitfähigkeit von *4H*-Ge wechselt im Temperaturbereich von 20 bis 300 K von einem VRH-Mechanismus unterhalb von 40 K zu einem oberhalb von 250 K von Valenzband-Leitungsband Halbleiter-Übergängen dominierten Verhalten. Zwischen

diesen beiden Temperaturen findet der Übergang des klassischen Bandlücken Halbleiters zu einem VRH-Transport-Mechanismus statt. Die berechnete Bandstruktur zeigte eine direkte Bandlücke mit 0.81 eV am Γ -Symmetriepunkt und widerlegt somit das in der Literatur vorhergesagte metallische Verhalten. Die Hinweise auf eine direkte Bandlücke bei 4H-Ge legen die Hoffnung nahe, einen intrinsischen Element-Halbleiter für die Anwendung in Forschung und Technik gefunden zu haben. Bisher dominieren hier die III-V Halbleiter. Weitere Messungen sind nötig, um diese Hinweise zu bestätigen.

Das berechnete und experimentelle *Raman*-Spektrum stimmen gut überein. Man findet drei Banden bei 299 cm^{-1} , 291 cm^{-1} und 245 cm^{-1} . Die Berechnung für 4H-Ge ergibt aktive *Raman*-Banden bei 305 , 293 und 241 cm^{-1} , entsprechend den E_{1g} , E_{2g} und A_{1g} Niveaus.

In einem weiteren Schritt wurden die Ergebnisse im System Germanium auf Silicium übertragen. Die Synthese von Li_3NaSi_6 wurde reproduziert und so optimiert, dass die Phase im Gramm-Maßstab annähernd phasenrein dargestellt werden kann. Die literaturbekannte Struktur wurde mit *Rietveld*-Verfeinerung bestätigt. Die Phase kristallisiert orthorhombisch mit den Zellparametern $a = 17.9883(1)$, $b = 3.79288(3)$ und $c = 10.30312(8)$ Å mit der Raumgruppe *Pnma*. Li_3NaSi_6 reagiert mit protischen Lösemitteln und Oxidationsmitteln mit einem Standard-Redox-Potential, das größer als -2.28 V ist, zu *allo*-Si oder einem amorphen Reaktionsprodukt. In den meisten festen Reaktionsprodukten fand sich ein grau-schwarzes Pulver, das Röntgenstrahlung in einem Bereich im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ amorph streute. Eine DTA des amorphen Produkts liefert eine Umwandlungstemperatur von 788 K, die mit der literaturbekannten Umwandlungstemperatur von *allo*-Si zu α -Si übereinstimmt.

Gelingt die Aufklärung der Natur der amorphen Silicium-Phase im Zuge weiterer Forschungsarbeiten erscheint die Möglichkeit der Umsetzung von zwei reaktiven Tetrel-Modifikationen, *allo*-Ge mit amorphem-Si besonders vielversprechend. GeSi-Mischphasen spielen eine entscheidende Rolle in der Weiterentwicklung der Halbleitertechnik. Einstellbare Bandlücken und Optoelektronische Eigenschaften sind denkbar. Der hohe Energieaufwand zur Dotierung von Silicium mit Germanium oder umgekehrt kann über die Verwendung von reaktiven Elementmodifikationen verringert und damit eine breite Anwendung solcher Verbindungen ermöglicht werden.

7 Experimenteller Teil

Die aufgeführten Versuche und Messungen wurden an der Technischen Universität München im Lehrstuhl für anorganische Chemie mit Schwerpunkt auf neue Materialien durchgeführt. Ein Teil der Arbeit wurde an der Osaka University in Japan am Lehrstuhl von Prof. *S. Fukuzumi* oder mit anderen Kooperationspartnern durchgeführt. Dies ist an den betreffenden Stellen vermerkt.

7.1 Verwendete Arbeitsmethoden

7.1.1 Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss

Da die meisten der verwendeten Substanzen luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurde generell unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet. Hierzu kamen sowohl Handschuhkästen von *MBRAUN* (Wassergehalt < 0.1 ppm, Sauerstoffgehalt < 0.1 ppm) als auch Schlenk-Technik zum Einsatz.

Als Reaktionsgefäße wurden Schlenkrohre verwendet, die bei 393 K im Trockenschrank aufbewahrt wurden. Diese wurden zur Entfernung letzter Feuchtigkeitsreste unter dynamischem Vakuum dreimal mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt und wieder mit Argon beschickt. Als Inertgas wurde ausschließlich Schweiß-Argon von *MESSER GRIESHEIM* der Reinheit 99.996 Vol.-% verwendet, das über eine Trocknungsanlage mit BTS-Katalysator und Molekularsieb 4 Å weiter aufgereinigt wurde.

7.1.2 Ampullenpräparation

Als Reaktionsgefäße für Festkörpersynthesen dienten geschlossene Ta-, Ni-, Stahl- oder Nb-Ampullen. Die Ampullen wurden aus etwa 4-10 cm langen Stücken eines entsprechenden Rohres (Durchmesser 9 mm, Wandstärke 0.5 mm) angefertigt. Sie wurden zunächst an einer Seite mit einer Rohrzange zugeklemmt und an einer Schweißanlage unter Argon verschweißt. Die Schweißanlage und ihre schematische Zeichnung sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

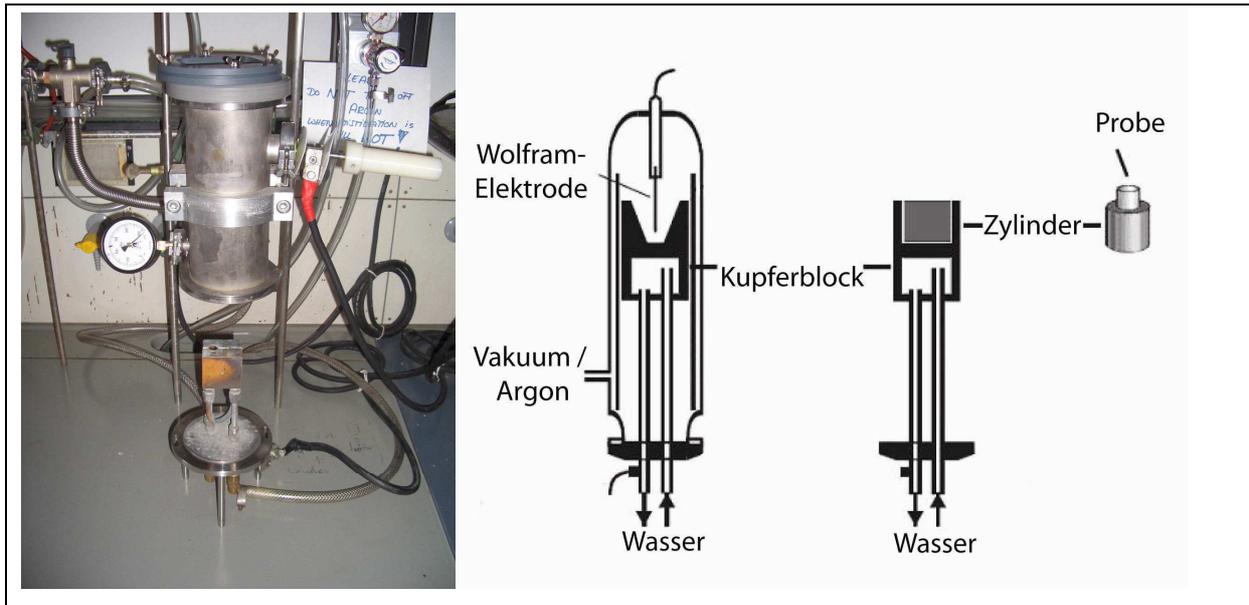


Abb. 7.1: Schweißanlage

Die Anlage ist ein Eigenbau des Arbeitskreises und wird mit einem Schweißgerät von *LORCH* (Handy S 200, MMA Inverter) betrieben. Als Vorlage diente eine Apparatur nach Pöttgen.¹

Die Ampullen wurden zunächst mit Essigsäure, dann mit Aceton und erneut mit Essigsäure im Ultraschallbad gereinigt. Nach Spülen mit entionisiertem Wasser wurden die Ampullen über Nacht bei 393 K getrocknet und anschließend in den Handschuhkasten eingeschleust. Nach Befüllen wurden die Ampullen auch auf der anderen Seite verschweißt. Für die Verwendung im Hochfrequenzofen wurden zylindrische Ampullen geschweißt (Ta oder Nb). Die Deckel für die Ampullen wurden aus dem entsprechenden Blech ausgestanzt.

7.1.3 Präparation von Presslingen

Zur Präparation von Presslingen wurde das Pulver in eine Form eingefüllt und in eine Presse der Firma *SPECAC* eingespannt. Es wurden für unterschiedliche Aufgaben Pellets hergestellt. Für verbessertes Kristallwachstum, physikalische Messungen oder Presslinge mit Cäsiumiodid oder Kaliumbromid für Infrarotspektroskopie wurden unterschiedliche Durchmesser und Dicken über unterschiedliche Druckprogramme hergestellt.

7.1.4 Arbeiten in Glasampullen

Neben den Metallampullen wurden auch Glasampullen aus Borosilicatglas mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Länge von 10 bis 15 cm hergestellt. Die Ampullenpräparation ist in Abbildung 7.2 schematisch dargestellt.

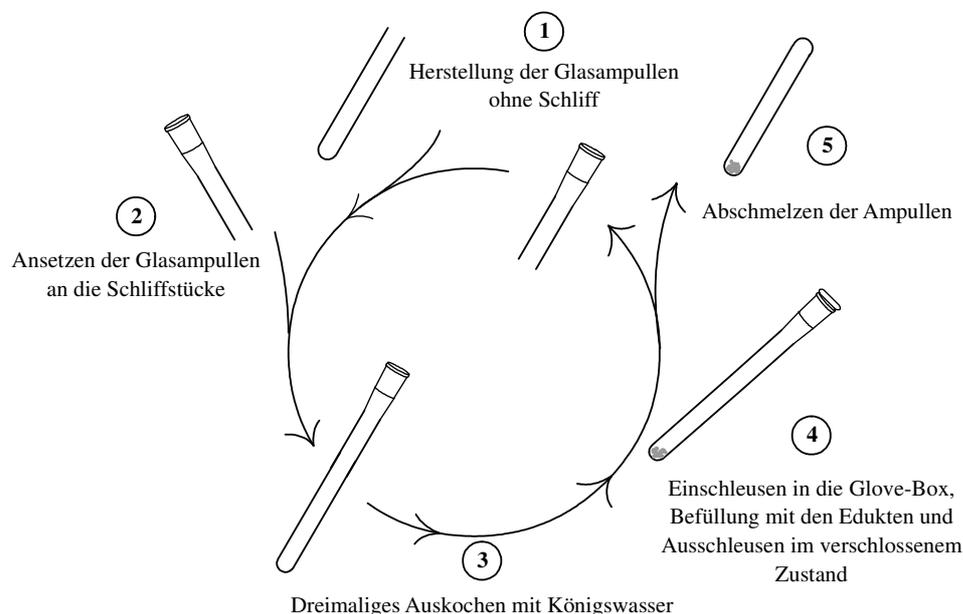


Abb. 7.2: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung und Befüllung der Glasampullen für eine anschließende Festkörperreaktion.

7.1.5 Verwendete Öfen

Rohrofen

Die Ansätze wurden in Rohröfen von *HTM REETZ GmbH* (Loba 1200-40-600) mit einstellbarem Temperaturprogramm und konstanter Heizzone thermisch behandelt (Steuerungselemente von *EUROTHERM DEUTSCHLAND GmbH*). Die Öfen verfügen über keine aktive Kühlung. Um die Proben unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu erhitzen, wurden die verschweißten Ampullen in geschlossenen Quarzrohren unter Vakuum gesetzt. Die Ampullen wurden dafür zunächst in ein offenes Innenrohr aus Quarz gelegt, dieses Innenrohr wiederum in ein größeres Quarzrohr mit Schliffverschluss eingebracht und dann mit einem Schliffdeckel mit Schlenkanschluss verschlossen. Das Rohr wurde anschließend evakuiert, mit Argon beschickt und erneut evakuiert (dreimal konsekutiv). Alternativ wurden Korundrohre mit Argonfüllung und einem mit Argon gefüllten Druckausgleichsballon verwendet.

Lichtbogenofen

Der Lichtbogenofen (Abbildung 7.3) ermöglichte das Zusammenschmelzen von Elementen auf einem wassergekühlten Kupferprobenteller mit einem Schweißgerät mit Wolframkathode von *EDMUND BÜHLER* (MAM 1). Durch die Installation des Lichtbogenofens im Handschuhkasten wurden inerte Bedingungen gewährleistet.



Abb. 7.3: Lichtbogenofen.

Hochfrequenzofen

Der verwendete Hochfrequenzofen wurde durch einen Hochfrequenzgenerator von *HÜTTINGER ELEKTRONIK* (Typ TIG 2,5/300) betrieben (Abbildung 7.4).² Dieser kann variable Frequenzen von 30 bis ± 300 kHz erzeugen, woraus ein fein justierbarer Stromausgang von 0 bis ± 2.5 kW resultiert. Über das Laserpyrometer Metis von *SENSOR THERM GmbH* (Messbereich 1173 – 2773 K) kann die Temperatur der Ampulle abgenommen werden.

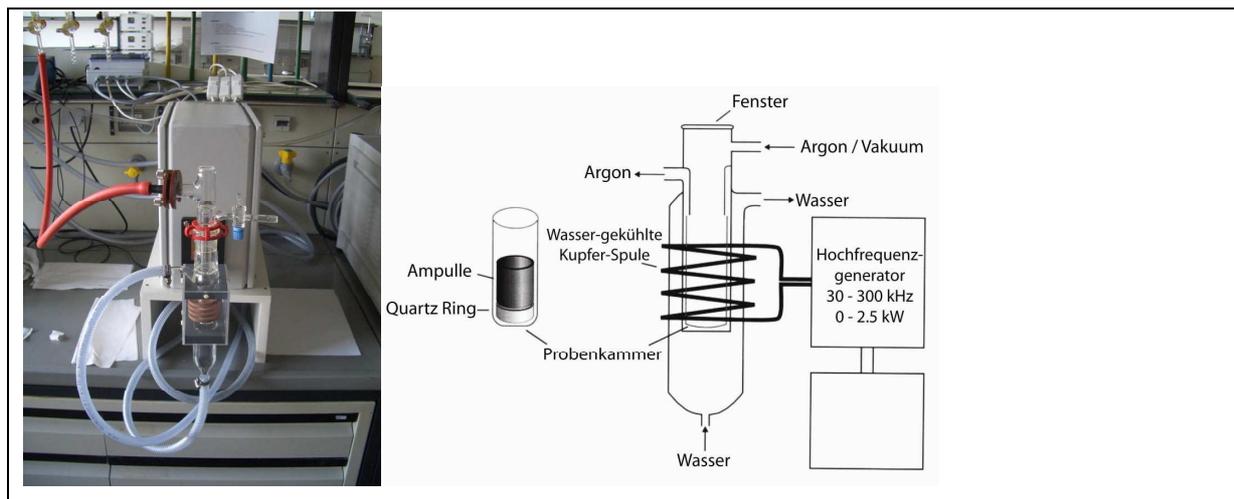


Abb. 7.4: Hochfrequenzofen.

Muffelofen

Es wurde ein Muffelofen von *Heraeus* (Typ M110) mit einer Maximaltemperatur von 1373 K verwendet.

7.1.6 Monoplanetenmühle

Zum Vermahlen der Proben wurde eine Monoplanetenmühle von *FRITSCH* (Pulverisette 6 Classic line) mit einem Mahlbecher aus gehärtetem Stahl und einem Volumen von 80 ml verwendet. Die Mahlkugeln aus Stahl hatten einen Durchmesser von 1 cm.

7.1.7 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien und Lösemittel wurden bei Arbeit unter inerten Bedingungen aufgereinigt und Feuchtigkeitsspuren entfernt. Hierzu kamen wahlweise Lagerung über trockenem Molsieb (4 \AA), über Calciumhydrid, Natrium oder Kalium, Destillation oder eine Grubbsanlage von *MBRAUN* zum Einsatz. Die Lösemittel mit jeweiligen Trocknungsarten und Chemikalien sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Alle am Lehrstuhl von Prof. *S. Fukuzumi* verwendeten Chemikalien stammten von *SIGMA ALDRICH* mit möglichst hohem Reinheitsgrad und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 7.1: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Form	Formel	Hersteller	Reinheit	Lagerung
Silicium	Feststoff	Si	Alfa Aesar	99.9999 %	Handschuhkasten
Germanium	Pulver	Ge	Chempur	0.99999	Im Handschuhkasten
Germanium	Granulat	Ge	Chempur	0.99999	Im Handschuhkasten
Lithium	Ampulle	Li	Merck	Destilliert	Im Handschuhkasten
Lithium	Stangen	Li	Merck	> 99 %	Im Handschuhkasten
Kalium	Ampulle	K	Merck	Geseigert	Im Handschuhkasten
Natrium	Ampulle	Na	Merck	Geseigert	Im Handschuhkasten
Rubidium	Ampulle	Rb	Riedel d Haen	> 99 %	Handschuhkasten
Cäsium	Flüssigkeit	Cs	Riedel d Haen	> 99 %	Handschuhkasten
Quecksilber	Flüssigkeit	Hg	Degussa	99.9995%	Handschuhkasten
18-Krone-6	Feststoff	C ₁₂ O ₆ H ₂₄	Merck	> 98 %	Im Handschuhkasten
12-Krone-4	Flüssigkeit	C ₈ O ₄ H ₁₆	Merck	> 98 %	über Molsieb, 4 Å
Benzo-18 Krone 6	Feststoff	C ₁₈ O ₆ H ₂₉	Merck	> 98 %	Im Handschuhkasten
Essigsäure, HAc	Flüssigkeit	C ₃ H ₆ O ₂	Merck	p. A.	
Salpetersäure	Flüssigkeit	HNO ₃	Merck	p. A.	
Salzsäure	Flüssigkeit	HCl	Merck	p. A.	
Schwefelsäure	Flüssigkeit	H ₂ SO ₄	Merck	p. A.	
Salpetersäure	Flüssigkeit	HNO ₃	Biesterfeld	technisch	
Salzsäure	Flüssigkeit	HCl	Biesterfeld	technisch	
Schwefelsäure	Flüssigkeit	H ₂ SO ₄	Biesterfeld	technisch	
Aluminiumtrichlorid	Feststoff	AlCl ₃	Merck	> 98 % wasserfrei	Handschuhkasten
Dodecyltrimethylammoniumchlorid, DTAC	Feststoff	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(Cl)(CH ₃) ₃	Aldrich	>99 %	Handschuhkasten
3-Brompropionitril	Flüssigkeit	C ₃ H ₄ BrN	Merck	> 97 %	
Methyl-3-Brompropionat	Feststoff	C ₄ H ₇ O ₂ Br	Merck	> 97 %	
Benzophenon Ph ₂ CO	Feststoff	C ₁₃ H ₁₀ O	Merck	Sublimiert	In THF

Anthracen	Feststoff	C ₁₄ H ₁₀	Merck	> 96 %	
Pyren	Feststoff	C ₁₆ H ₁₀	Merck	> 96 %	
Perylen	Feststoff	C ₂₀ H ₁₂	Merck	> 98 %	
Naphthalin	Feststoff	C ₁₀ H ₈	Sigma Aldrich	99 % +	
9,10-Diphenylanthracen	Feststoff	C ₂₆ H ₁₈	Sigma Aldrich	99 % +	
Anthracen	Feststoff	C ₁₄ H ₁₀	Sigma Aldrich	99 % +	
Pyren	Feststoff	C ₁₆ H ₁₀	Sigma Aldrich	99 % +	
Perylen	Feststoff	C ₂₀ H ₁₂	Sigma Aldrich	99 % +	
Naphthalin	Feststoff	C ₁₀ H ₈	Sigma Aldrich	99 % +	
9-Phenylanthracen	Feststoff	C ₂₀ H ₁₄	Sigma Aldrich	99 % +	
<i>trans</i> -Stilben	Feststoff	C ₁₄ H ₁₂	Sigma Aldrich	99 % +	
Phenanthren	Feststoff	C ₁₄ H ₁₀	Sigma Aldrich	99 % +	
Quaterphenyl	Feststoff	C ₂₄ H ₁₈	Sigma Aldrich	99 % +	
Ammoniak	Gas	NH ₃	Messer Griesheim	100 ppm H ₂ O	über Na
Ethylendiamin, EN	Flüssigkeit	C ₂ N ₂ H ₈	Merck	Destilliert	über CaH
Tetrahydrofuran, THF	Flüssigkeit	C ₄ H ₄ O	Merck	Grubbs Distille	
Dimethylformamid, DMF	Flüssigkeit	C ₃ H ₇ NO	Merck	Destilliert	über CaH
Tetramethylethylendiamin, TMEDA	Flüssigkeit	C ₈ N ₂ H ₂₂	Merck	Destilliert	über Molsieb, 4 Å
Dimethylsulfoxid, DMSO	Flüssigkeit	C ₂ H ₆ OS	Merck	> 99 %	über Molsieb, 4 Å
Diethylether, Et ₂ O	Flüssigkeit	C ₄ H ₁₀ O	Merck	Grubbs Distille	
Diethylether, Et ₂ O	Flüssigkeit	C ₄ H ₁₀ O	Biesterfeld	technisch	
Hexan	Flüssigkeit	C ₇ H ₁₆	Merck	Grubbs Distille	
Ethanol, EtOH	Flüssigkeit	C ₂ H ₆ O	Biesterfeld	technisch	
Ethanol, EtOH	Flüssigkeit	C ₂ H ₆ O	Biesterfeld	Destilliert	
Toluol	Flüssigkeit	C ₇ H ₈	Merck	Grubbs Distille	
Methanol, MeOH	Flüssigkeit	CH ₄ O	Biesterfeld	technisch	
Pentan	Flüssigkeit	C ₅ H ₁₀	Biesterfeld	technisch	
Petrolether	Flüssigkeit	30-75 °C	Billgram	technisch	
2-Propanol, Isopropanol	Flüssigkeit	C ₃ H ₈ O	Biesterfeld	technisch	
2-Propanol, Isopropanol	Flüssigkeit	C ₃ H ₈ O	Merck	p. A.	

7.2. Verwendete Messmethoden

7.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung der Produkte der festkörperchemischen Synthesen erfolgte durch Transmissions-Röntgenpulverdiffraktometrie. Gemessen wurde an einem Diffraktometer STADIP II (CuK_{α1}-Strahlung, Ge-Monochromator) von *STOE* in Flachbett- oder *Debye-Scherrer*-Geometrie. Es standen zwei unterschiedliche Detektoren für den Nachweis der gebeugten Röntgenstrahlen zur Verfügung. Ein IPSP *Image-Plate-Detektor*, der Kurzzeitmessungen erlaubte, und ein Linear-PSD für Langzeitmessungen.

Für Flachbett-Geometrie wurde *SCOTCH*-Tape oder Polyacetatfolie von *STOE* verwendet, als Kapillaren dienten *MARK*-Röhrchen von *HILGENBERG* aus Spezialglas mit einem Durchmesser von 0.1 mm bis 0.5 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *WinXPOW*,³ das sowohl die Nutzung einer Datenbank bekannter Verbindungen mit Pulverdiffraktogrammen⁴ ermöglichte, als auch eine direkte Berechnung der Strichdiagramme aus gemessenen Einkristalldaten oder Daten der *ICSD* Datenbank.⁵

Rietveld-Verfeinerung

Zur *Rietveld*-Verfeinerung von 4H-Germanium wurde das *STOE* STADI P mit Linear-PSD mit einem Winkelbereich von 24 bis 100° 2θ mit einer Schrittweite von 0.01° und einer Messzeit von 20 Sekunden pro Schritt verwendet. Eine vorgeschaltete Phasenanalyse ergab ein Zweiphasen-System, eine Phase (97 %) mit *Bragg*-Reflexen hexagonaler Symmetrie und eine weitere Phase (3 %), die als kubisches α-Ge identifiziert werden konnte. Die Beziehung von Reflexbreite gegen 2θ-Winkel war für α-Germanium nahe an der Auflösungsgrenze des *STOE* STADI P, für die hexagonale Phase waren die *Bragg*-Reflexe etwas breiter. Eine nähere Inspektion deutete auf eine leichte isotrope Deformation in der ersten Phase und eine leichte Vorzugsrichtung der Kristallite in [001] Richtung im Pulver hin. Die *Rietveld*-Verfeinerung wurde daraufhin mit einem Zwei-Phasen-Modell durchgeführt. Als Startmodell für die hexagonale Phase wurden die literaturbekannten Atomkoordinaten, Raumgruppe und Zelldaten verwendet. Reflexprofile wurden mit der *Pseudo-Voigt*-Funktion angeglichen. Der Untergrund wurde mit einer linearen Interpolation ausgewählter Punkte in sich nicht überlappenden Regionen verfeinert.

Skalierungsfaktor, Nullpunktverschiebung, Profilparameter, Halbwerts- (*Caglioti*) Parameter,⁶ Asymmetrie, Zellparameter, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren wurden verfeinert. Die Deformation im hexagonalen Germanium wurde durch Variation von Profil-, *Caglioti*- und asymmetrischen Parametern simuliert. Die Vorzugsrichtung wurde mit einer *March-Dollase*-Annäherung bestimmt.⁷ Für die *Rietveld*-Verfeinerung von Li_3NaSi_6 wurde das Programm Topas verwendet. Die Phasenanalyse ergab ein Zweiphasen-System. Li_3NaSi_6 wurde mit über 98 %, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ mit unter 2 % verfeinert. Als Startpunkt wurden die bekannten Strukturdaten von Li_3NaSi_6 verwendet. Skalierungsfaktor, Nullpunktverschiebung, Profilparameter, Halbwerts- (*Caglioti*) Parameter,⁶ Asymmetrie, Zellparameter, Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren wurden verfeinert. Es wurde eine leichte Vorzugsrichtung in 010 festgestellt. Der Untergrund wurde mit einem *Chebychev*-Polynom 15. Ordnung angenähert.

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie wurde in Quarz-Kapillaren mit 0.01 mm Wandstärke und einem Durchmesser von 0.5 mm mit dem wassergekühlten Hochtemperaturaufsatz 0.65.3 mit Graphit-Heizelement des *STOE* STADI P2 Diffraktometers mit *Image-Plate-Detektor* aufgenommen. Die Temperatur konnte dabei zwischen Raumtemperatur und 873 K variiert werden, als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet.

7.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie, TEM / EELS

Zur Messung von TEM wurde die Probe in einem Achatmörser zerkleinert, in Ethanol suspendiert und ein kleiner Teil der Suspension auf ein Kohlenstoff beschichtetes Kupfergitter aufgetragen. Die Gitter wurden auf einen Doppel-Tilt-Halter mit einem maximalen Tilt-Winkel von 30° eingespannt und in das Gerät überführt. Die Messungen wurden auf einem *FEI* Titan 80-300 mit Feld-Emissions-Kanone bei 300-kV aufgenommen. TEM-Bilder und Beugungsbilder wurden mit einer *GATAN* UltraScan 1000 P CCD Kamera aufgenommen. EELS wurde mit einem *GATAN* Tridiem 863 P Spektrometer aufgenommen.

7.2.3 Differenz-Thermo-Analyse, DTA

Alle DTA-Messungen erfolgten an einem Netzsch DSC 404 C Pegasus-Gerät. Als Ampullen wurden offene oder verschweißte Nb-Ampullen verwendet.

7.2.4 Rasterelektronenmikroskopie, REM und EDX

Energiedispersive-Röntgenspektroskopie (EDX)-Analysen und REM-Aufnahmen wurden an einem JEOL-SEM 5900LV Gerät durchgeführt. Ohne internen Standard sind die EDX-Analysen als qualitativ zu betrachten.

7.2.5 Electron Spin Resonance Spectroscopy, ESR

Alle Messungen fanden am Lehrstuhl von Prof. *S. Fukuzumi* an der Osaka University in Japan statt. ESR Messungen wurden in einem Quarzrohr mit einem Durchmesser von 4.5 mm an einem JEOL X-band-Spektrometer (JES-RE1XE) mit angeschlossenen Thermostaten aufgenommen. Als Strahlenquelle diente eine 1000 W Quecksilberlampe von *USHIO* (USK1005D).

7.2.6 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis Absorptions-Spektroskopie wurde an einem Computer kontrollierten *HEWLETT PACKARD* 89090A UV-Vis Spektrometer (Wellenlänge 190-1100 nm) durchgeführt. Alle Spektren wurden im Arbeitskreis von Prof. *S. Fukuzumi* an der Osaka University aufgenommen.

7.2.7 Raman-Spektroskopie

Alle Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. *U. Häussermann* an der Arizona State University durchgeführt. Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Compass 315-M Laser (*COHERENT*, Inc.) bei 532 nm aufgenommen. Das gestreute Licht wurde in einem Acton SpectraPro 300i Spektrometer (*PRINCETON INSTRUMENTS*) aufgefangen. Das Spektrometer wurde in „Backscattering“-Modus mit vorgeschaltetem Laser-Bandpass-Filter und Kantenfilter betrieben. Das Signal wurde anschließend an einem 1200 mm^{-1} -Gitter gebeugt und in einem *PRINCETON INSTRUMENTS* Detektor gesammelt. Die Auflösung lag bei circa 2 cm^{-1} .

7.2.8 SQUID-Magnetometer

Zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens wurden Messungen an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Verwendet wurde ein Gerät MPMS-XL5 von *QUANTUM DESIGN*. Alle Messungen wurden im RSO-Messverfahren durchgeführt. Messungen sind in Abhängigkeit von Temperatur (2 bis 400 K) oder in Abhängigkeit von der Feldstärke (0 bis 50000 Oe) möglich. Die Probe wird dabei in eine Gelatinekapsel (*QUANTUM DESIGN*) eingewogen und mechanisch in der Mitte eines Strohhalms fixiert. Zur Theorie der Messungen des magnetischen Verhaltens wird auf die Fachliteratur verwiesen.⁸

7.2.9 Massenspektrometrie

Gasanalyse wurde mit einem Quadrupol Massenspektrometer mit einer Quadrupol-Elektronik QME 125-Steuereinheit, einem Quadrupol-Analysator QMA 125, beide von *PFEIFFER VAKUUM* durchgeführt. Als Anzeigegerät diente ein QMG 125 Quadrupole mass spektrometer von *BALZERS*. Die Analyse fand im Hochvakuum statt. Als Hochvakuumpumpe wurde eine 100 mm Diffstak-Pumpe von *EDWARDS* verwendet.

7.2.10 Quantenmechanische Berechnungen

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden von Dr. Antti Karttunen an der Technischen Universität München durchgeführt. Die Strukturen von 4H-Germanium und α -Germanium wurden mittels der B3LYP Hybrid Dichte Funktional Methode kombiniert mit einem „*all-electron, localized atomic basis set, gaussian type functions*“ (Alle-Elektronen, Lokalisierte Atome als Basis Satz mit Gaussian Funktionen) optimiert.^{9, 10}

Der „*split-valence-quality*“ Basis Satz von Ruiz et. al.¹¹ wurde modifiziert. Dazu wurde eine zusätzliche d-Polarisierungsfunktion (Exponent von $\alpha_d = 0.246$)¹² eingeführt und der äußerste sp-Exponent für die experimentelle Struktur des α -Germaniums variiert (α -Ge: α_{sp} : 0.1486 \rightarrow 0.1631).ⁱ Dies resultiert in einem {97631/7631/611} Kontraktionsschema. Alle Berechnungen wurden mit dem *CRYSTAL06* Software-

ⁱ CRYSTAL basis set Bibliothek auf <http://www.crystal.unito.it>.

Packet durchgeführt.¹³ Ein „*Shrink Faktor*“ (SHRINK) von 16 wurde verwendet, um ein Gitter von k - Punkten im reziproken Raum zu berechnen. Als Resultat ergeben sich 145 und 270 unabhängige k -Punkte in der irreduziblen *Brillouin* Zone für α - und $4H$ -Ge. Für die Evaluierung von *Coulomb*- und Austausch-Integralen (TOLINTEG) wurden enge Toleranzgrenzen von 10, 10, 10, 10 und 20 verwendet. Für den Dichte-Funktional-Part wurden Standardverfahren zu Convergenz und extra große Integrationsgitter (*Extra large integration Grids*, XLGRID) verwendet. Vibrationsbanden und Raman-Moden wurden mit *CRYSTAL06* errechnet.^{14, 15}

7.2.11 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der TU München, Abteilung Anorganische Chemie durchgeführt.

Für C, H und N stand ein Gerät elementar vario EL von *BRUKER* und ein Gerät EuroEA von *HEKATECH* für Verbrennungsanalyse zur Verfügung. Cl, Br und I wurden nach alkalischem Aufschluss potentiometrisch (mit 0.01 M Silbernitratlösung) auf einem 686 Titroprozessor von *METROHM* bestimmt. Metalle wurden nach saurem oder alkalischem Aufschluss mittels AAS am Spektrometer AA 280 FS von *VARIAN* bestimmt.

7.2.12 Leitfähigkeitsmessungen

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurden am Lehrstuhl von Prof. *Scherer* an der Universität Augsburg durchgeführt. Aus Pulver wurde ein Pellet bei 1.4 GPa gepresst. Standard Vier-Proben-DC-Methoden bei konstanter DC-Spannung von 10 μ A wurden durchgeführt. Hierzu diente ein „*Physical Property Measurement System*“ (PPMS) von *QUANTUM DESIGN*. Es wurden Messungen im Bereich von 20 K bis 300 K bei einer Aufheiz- sowie Abkühlrate von 0.7 Kmin^{-1} durchgeführt. Der Fehler der Messung beläuft sich auf maximal 25 %, hauptsächlich bestimmt durch Fehler in der Bestimmung der Pelletgröße ($A = 2.95 \pm 0.05 \times 1 \pm 0.2 \text{ mm}^2$ und $l = 0.5 \pm 0.1 \text{ mm}$).

7.3 Einzelne Ansätze und Verfahren

7.3.1 Zu Kapitel 2, Li₇Ge₁₂

Alle dargestellten Reaktionen wurden unter inerten Bedingungen in Handschuhkästen oder mittels einer Schlenkapparatur durchgeführt.

Synthese von Li₇Ge₁₂

Li wurde vor der Synthese entweder destilliert oder eine Li-Stange mechanisch von oberflächlichen Verunreinigungen befreit. Germanium wurde als Granulat verwendet. Die Elemente wurden stöchiometrisch eingewogen (Li 0.053 g, 7.636 mmol; Ge 0.947 g, 13.042 mmol) und im Lichtbogenofen zusammengesmolzen (Stufe 2, Schweißvorgang dreimal wiederholt). Fünf Gramm wurden zusammen in einem Achatmörser zu feinem grauem Pulver zerkleinert und in einer Nb- (Ta-) Ampulle im Rohofen umgesetzt. Dabei wurde mit 2 Kmin⁻¹ auf 753 K aufgeheizt, diese Temperatur für sieben Tage gehalten und die Proben anschließend an Luft abgeschreckt.

Übersicht über die Reaktionen zu *allo*-Germanium

Es wurden im Rahmen von zwei Arbeiten zum Erlangen des Masters of Science weitere Versuche zur Reaktion von Li₇Ge₁₂ zu *allo*-Ge durchgeführt. Eine Arbeit wurde selbst angefertigt, die andere als Betreuer unterstützt. Die Ergebnisse und Durchführung dieser Umsetzungen sind in den jeweiligen Arbeiten hinterlegt^{16, 17} und in Tabelle 8.1 in Anhang 8.1 zusammengefasst.

Umsetzung von Li₇Ge₁₂ mit Benzophenon und aprotischen Lösemitteln

Zur Reaktion mit Benzophenon wurde Li₇Ge₁₂ fein vermörsert, im Handschuhkasten in ein Schlenkgefäß eingewogen und unter inerten Bedingungen mit der Lösung von Benzophenon in trockenem THF versetzt. Die Lösung verfärbte sich dabei tiefblau bis violett. Nach Beenden der Rührzeit wurde der Ansatz dreimal mit THF und dreimal mit Toluol gewaschen. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet und Analytik mit Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt.

Der Ansatz mit 3 g Einwaage Li₇Ge₁₂ stellt das Standardverfahren zur Darstellung von *allo*-Germanium dar. Die Rührzeit konnte dabei von einem Tag auf drei Monate ohne Produktänderung variiert werden (Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Reaktionen mit Benzophenon.

Einwaage $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ g (mmol)	Benzophenon ml (M)	Lösemittel ml THF	Bedingung und Beobachtung	Produkt
0.5 (0.54)	3.5 (10)	2.5	50 °C, sofortige Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
0.5 (0.54)	3.5 (10)	2.5	0 °C, übernacht Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
0.5 (0.54)	3.5 (10)	2.5	-78 °C, nach 1 Tag Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
1.0 (1.09)	2.0 (10)	2.0	RT, Rühren 1 Tag, Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
3.0 (3.26)	6.0 (5)	10.0	Rühren 12 Tage, Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
0.5 (0.54)	2.5 (10)		Rühren 14 Tage, Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
1.47 (1.60)	3.1 (10)	3.0	Rühren 3 Monate, Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>
32 (35)	25 (10)	40 ml H_2O	Rühren 3 Monate, Blaufärbung	<i>allo-Ge</i>

Die Reaktion aprotischer Lösemittel mit $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ wurde getestet. $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ (0.1 g, 10.8 mmol) wurde dazu im Handschuhkasten in ein Schlenkrohr eingewogen und unter inerten Bedingungen mit 4 ml des entsprechenden wasserfreien aprotischen Lösemittels versetzt (Hexan, Pentan, Toluol, THF, Et_2O). In keinem der Fälle zeigte sich Gasentwicklung, damit fand keine Reaktion statt. Das Aussehen des eingesetzten $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ änderte sich nicht.

Reaktion in ionischen Flüssigkeiten

Zur Umsetzung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ in ionischen Flüssigkeiten wurde die ionische Flüssigkeit durch Einwaage von AlCl_3 und DTAC in einem Schlenkgefäß und Erwärmen der Mischung auf 323 K unter Rühren dargestellt. Das Erwärmen fand in einem geheizten Aluminiumblock statt, die Temperatur wurde über ein Thermometer im Block abgelesen. Die weißen Pulver bildeten bei 323 K eine dunkelorange Flüssigkeit hoher Viskosität aus. Leichte Gasentwicklung aufgrund Verunreinigungen in Gefäßen oder Edukten kann beobachtet werden. Die Mischung wurde bei 353 K für circa 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ zugegeben. Die Mischung wurde dann auf 409 K temperiert und bei dieser Temperatur drei Tage gehalten. Es fand am Anfang der Reaktion starke Gasentwicklung statt, die Reaktionsmischung färbte sich grünlich. Das Gas wurde mittels Massenspektrometrie mit einem Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Es zeigt die Anwesenheit von Wasserstoff und Trimethylamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Nach drei Tagen entfärbte sich die ionische

Flüssigkeit. Die Lösung wurde vom abgesetzten Pulver mit einer Kanüle abgetrennt, das verbleibende Pulver dreimal mit wasserfreiem Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet. Analytik wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt (Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3: Reaktionen mit Ionischen Flüssigkeiten.

Einwaage AlCl ₃ g (mmol)	Einwaage DTAC g (mmol)	Temperatur für IL	Zugabe Li ₇ Ge ₁₂ mg (mmol)	Temperatur- programm	Produkt
1.993 (7.55)	1.007 (7.550)	353 K	0.115 (0.125)	409 K 3 d	<i>allo</i> -Ge
1.993 (7.55)	1.007 (7.550)	353 K	0.115 (0.125)	409 K 3 d	<i>allo</i> -Ge

Bestimmung des Redox-Potentials von Li₇Ge₁₂

Das Oxidationsmittel wurde in ein Schnappdeckelglas eingewogen und im Handschuhkasten mit 2 ml THF versetzt. Zu der Lösung wird unter Rühren Li₇Ge₁₂ gegeben und die Farbänderung der Ansätze verfolgt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Ansätze mit THF gewaschen und von den entstandenen Produkten Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen.

Um Seitenreaktionen auszuschließen, wurde für die Ansätze mit Naphthalin und *trans*-Stilben die gesamte Reaktion auch unter Schlenkbedingungen (Einwaage im Schlenk, Aufarbeitung mit Schlenktechnik) durchgeführt (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Reaktionen mit Oxidationsmitteln.

Oxidationsmittel	Formel	M (g/mol)	E ₀	Einwaage mg (mmol)	Li ₇ Ge ₁₂ mg (mmol)
Perylen	C ₂₀ H ₁₂	252.31	-1.7	100 (0.4)	50 (0.05)
9,10-Diphenylanthracen	C ₂₆ H ₁₈	330.42	-1.98	130 (0.4)	50 (0.05)
9-Phenylanthracen	C ₂₀ H ₁₄	254.33	-1.99	100 (0.4)	50 (0.05)
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178.23	-2.04	70 (0.4)	50 (0.05)
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202.25	-2.13	80 (0.4)	50 (0.05)
<i>trans</i> -Stilben	C ₁₄ H ₁₂	180.25	-2.26	70 (0.4)	50 (0.05)
Quaterphenyl	C ₂₄ H ₁₈	306.4	-2.28	120 (0.4)	50 (0.05)
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	178.23	-2.49	70 (0.4)	50 (0.05)
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	128.17	-2.53	50 (0.4)	50 (0.05)
Naphthalin (Schlenk)	C ₁₀ H ₈	128.17	-2.53	290 (2.3)	300 (0.3)
<i>trans</i> -Stilben (Schlenk)	C ₁₄ H ₁₂	180.25	-2.26	410 (2.3)	300 (0.3)

7.3.2 Zu Kapitel 3, *Allo*-Germanium

Allo-Germanium wurde wie unter 7.3.1 Kapitel 2, Reaktionen mit $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ dargestellt. Als Standardverfahren wurde die Reaktion mit Benzophenon verwendet. Dazu wurde eine beliebige Menge $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ mit einer Lösung von sublimierten Benzophenon in trockenem THF (gelagert über Molsieb) im deutlichen Überschuss versetzt. Zusätzlich wurde trockenes THF als Lösemittel verwendet. Die Ansatzgröße variierte dabei von 0.5 bis 30 g. Die Rührzeit konnte von 1 Tag bis mehrere Wochen ohne Produktänderung variiert werden. Als Standard wurde circa zwölf Tage gerührt.

Vergleich der Reaktivität von *allo*-Germanium und α -Germanium am Beispiel der A_4Ge_4 -Phasen

Bei der Synthese der A_4Ge_4 -Phasen wurde in Glasampullen gearbeitet. Hierzu wurde zunächst Germanium (*allo*- oder α -Ge) fein vermörsert und das abgewogene Alkalimetall in der abgewogenen Menge Pulver gewendet. So wurde sichergestellt, dass das Alkalimetall nicht am Glas der Ampulle haften blieb. Die restliche Menge Pulver wurde über und unterhalb des Alkalimetalls in die Ampulle gefüllt. Die Ampullen wurden daraufhin wie beschrieben abgeschmolzen und zur Synthese in einen Rohrofen eingebracht. Die Elemente wurden stöchiometrisch eingewogen (Tabelle 7.5).

Tabelle 7.5: Synthese der A_4Ge_4 Phasen.

	Einwaage Germanium (<i>allo</i> - / α -Ge) mg (mmol)	Einwaage Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs) mg (mmol)
LiGe	100 (1.38)	10 (1.4)
NaGe	100 (1.38)	32 (1.38)
KGe	100 (1.38)	54 (1.38)
RbGe	100 (1.38)	118 (1.38)
CsGe	100 (1.38)	183 (1.38)

Mit Lithium konnte in keinem der Ansätze Reaktivität nachgewiesen werden, LiGe nimmt aufgrund seiner andersartigen Struktur eine Sonderrolle ein.

Es wurden Reaktionen bei 393 K (drei Tage) und 573 K (DTA Messung) durchgeführt. In den Ampullen liegt unreaktiertes Edukt vor (Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6: Zusammenfassung der Synthesemöglichkeiten der A_4Ge_4 -Verbindungen (A = Na, K, Rb, Cs)

	α-Ge	allo-Ge
	<i>Temperatur / Dauer / Kristallinität</i>	<i>Temperatur / Dauer / Kristallinität</i>
Na	373 K / 7 Tage / ++ 393 K / 3 Tage / ++ 403 K / 7 Tage / ++ 473 K / 7 Tage / ++ 1123 K / 3h / -	373 K / 7 Tage 423 K / 7 Tage 393 K / 3 Tage 403 K / 7 Tage 473 K / 7 Tage
K	373 K / 7 Tage / ++ 393 K / 3 Tage / ++ 403 K / 7 Tage / ++ 1123 K / 3h / -	373 K / 7 Tage 393 K / 3 Tage / ++ 403 K / 7 Tage / ++
Rb	373 K / 7 Tage / - 393 K / 3 Tage / ++ 403 K / 7 Tage / ++ 1123 K / 3h / -	373 K / 7 Tage / ++ 393 K / 3 Tage / ++ 403 K / 7 Tage / ++
Cs	343 K / 1 Tag 343 K / 3 Tage 363 K / 1 Tag 363 K / 3 Tage / + 373 K / 7 Tage / ++ 393 K / 3 Tage / 403 K / 7 Tage / ++ 1123 K / 3h / -	343 K / 1 Tag / + 343 K / 3 Tage / + 363 K / 1 Tag / + 363 K / 3 Tage / + 373 K / 7 Tage / + 393 K / 3 Tage / ++ 403 K / 7 Tage / ++

- = schlecht + = gut ++ = sehr gut

grün = phasenreine Synthese von A_4Ge_4

gelb = erfolgreiche Synthese von A_4Ge_4 , nicht phasenrein

rot = Synthese von A_4Ge_4 nicht möglich

7.3.3 Zu Kapitel 4, 4H-Germanium

4H-Germanium wurde aus *allo*-Germanium wie folgt dargestellt:

Eine beliebige Menge *allo*-Germanium wurde im Handschuhkasten in ein Schlenkgefäß eingewogen. Das Schlenkgefäß wurde in geschlossenem Zustand (unter Argon oder Vakuum) in einen Rohrofen eingebracht und auf 573 K erhitzt. Die Temperatur wurde für einen Zeitraum von sieben Tagen auf diesem Wert gehalten und das Schlenkrohr anschließend an Luft abgekühlt.

7.3.4 Zu Kapitel 5, Li₃NaSi₆

Synthese von Li₃NaSi₆

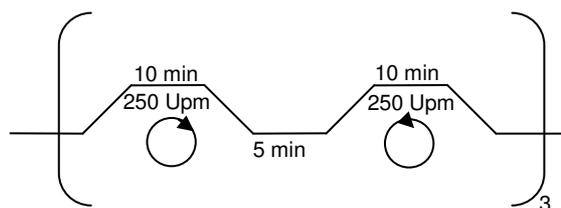
Die Elemente wurden im Handschuhkasten stöchiometrisch eingewogen. Lithium wurde dabei mechanisch von oberflächlichen Verunreinigungen befreit, Natrium wurde geseigert verwendet, Silicium lag als Granulat vor. Die Elemente wurden dann entweder mit einem Achatmörser (AM) solange vermahlen, bis ein graues, homogenes Pulver entstanden war, oder alternativ in einer Monoplanetenmühle (MPM) vermahlen.

Das entstandene graue Pulver zeigt im Röntgenpulverdiffraktogramm nur die Reflexe der Edukte. Es wurde in Niob-Ampullen abgefüllt, diese verschweißt und im Rohrofen bei 623 K getempert, anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Vom entstandenen grauen Pulver wurden Röntgenpulverdiffraktogramme erstellt (Tabelle 7.7).

Tabelle 7.7: Darstellung von Li₃NaSi₆.

Ansatzgröße g (mol)	Homogenisierung MPM, AM	Temperaturprogramm (Auheizrate/Temp(Zeit)/Abkühlrate K/min / K (h) / K/min	Produkte
0.5	AM	2 / 623 (120) / 0.1	Li ₃ NaSi ₆ , Li ₁₂ Si ₇ ; Abb
1	AM	1 / 623 (168) / 0.05	Li ₃ NaSi ₆ , α-Si; Abb
3	MPM	2 / 623 (144) / 0.5	Li ₃ NaSi ₆ , α-Si; Abb
3	MPM	2 / 623 (168) / 0.1	Li ₃ NaSi ₆ , α-Si; Abb

Programm der Monoplanetenmühle:



Umsetzungen von Li_3NaSi_6

Die Umsetzungen fanden entweder in Schlenkgefäßen unter inerten Bedingungen oder in Schnappdeckelgläsern (SDG) statt. Li_3NaSi_6 wurde dabei im Handschuhkasten vorgelegt und das entsprechende Reagenz und Lösemittel anschließend zugegeben. Der Ansatz wurde anschließend die angegebene Zeit gerührt. Zur Aufarbeitung wurden die Ansätze in Schlenkgefäßen unter inerten Bedingungen aufgearbeitet, die Ansätze in Schnappdeckelgläsern an Luft. Das Pulver wurde mehrfach mit einem Lösemittel gewaschen und der Ansatz dann am Vakuum (Schlenktechnik) oder an Luft (SDG) getrocknet. In Tabelle 7.8 sind die unterschiedlichen durchgeführten Umsetzungen zusammengefasst.

Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Benzophenon

Bei Umsetzung Nummer **1** in Tabelle 7.8 wurde ein Gramm Li_3NaSi_6 mit Benzophenon zur Reaktion gebracht. Nach drei Monaten Rührzeit wurde dreimal mit THF aufgearbeitet und das feste Reaktionsprodukt mit Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Neben Reflexen von NbSi_2 aus der Eduktphase zeigen sich noch Reflexe von unreaktiertem Li_3NaSi_6 . Zur weiteren Umsetzung dieser Eduktphase wurde das Pulver anschließend mit Wasser versetzt (Umsetzung Nummer **3** in Tabelle 7.8) und erneut drei Monate gerührt. Das feste Reaktionsprodukt zeigt im Röntgenpulverdiffraktogramm amorphe Streuung, die Reflexe von SiO_2 neben NbSi_2 und Spuren der Silicate Li_2SiO_3 und Na_2SiO_3 (siehe Kapitel 5.4.1 und Abbildung 5.7).

Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Isopropanol

Umsetzung Nummer **2** in Tabelle 7.8 wurde mit einer Mischung aus Isopropanol und Diethylether durchgeführt. Neben den Reflexen von NbSi_2 (erneut aus der Präparation von Li_3NaSi_6 in Nb-Ampullen) zeigte das feste Reaktionsprodukt im Röntgenpulverdiffraktogramm noch unreaktiertes Li_3NaSi_6 und ein amorphes Produkt (siehe Kapitel 5.4.2 und Abbildung 5.11).

Bei den Umsetzungen Nummer **8** und **9** in Tabelle 7.8 wurde ebenfalls eine Mischung aus Isopropanol und Diethylether verwendet. Neben unreaktiertem Li_3NaSi_6 oder $\alpha\text{-Si}$ wurde ein amorphes Reaktionsprodukt erhalten (siehe Abbildung 5.12).

Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Wasser und Säuren

Die Umsetzungen Nummer **3**, **5**, **6**, **7** und **10** wurden mit Wasser, Säuren und einer Pufferlösung durchgeführt. In allen Ansätzen zeigt sich ein im Röntgenpulverdiffraktogramm amorphes Reaktionsprodukt. Neben diesem können noch Reflexe von Li_3NaSi_6 oder $\alpha\text{-Si}$ auftreten (siehe Tabelle 7.8 und Kapitel 5.4.3).

Umsetzung von Li_3NaSi_6 mit Quecksilber

Umsetzung Nummer **11** führte zu HgO und $\alpha\text{-Si}$. Die Reaktion fand an Luft statt.

Tabelle 7.8: Umsetzung von Li_3NaSi_6 .

Nr	Li_3NaSi_6 mg (mmol)	Reagenz mg/ml (mmol)	Lösemittel ml	Durchführung	Produkte
1	1000 (4.71)	Ph_2CO 5M, 3 ml (15)	THF, 10	Rühren in Schlenk 3 Monate, Waschen 4x THF	Li_3NaSi_6 , NbSi_2 , α -Si
2	100 (0.47)	2-Propanol, 0.5 ml (6.5)	Et_2O , 5	Rühren in Schlenk 3 Monate, Waschen 4x Et_2O	Li_3NaSi_6 , NbSi_2 , α -Si
3	217 aus 1	H_2O , 5 ml (278)		Rühren in SDG 2 Monate, Waschen 3x H_2O	NbSi_2 , SiO_2 , amorpher Anteil α -Si
4	300 (1.41)	Luft		Stehenlassen 6 Monate	Li_3NaSi_6 , amorpher Anteil α -Si
5	50 (0.24)	H_2O , 5 ml (278)		Rühren SDG 2 Wochen, pH check, Waschen 2x H_2O	Amorph α -Si
6	100 (0.47)	HNO_3 (68 %) 6 ml (64)		Rühren in Schlenk 4 Tage, Waschen 3x H_2O	Li_3NaSi_6 , amorpher Anteil α -Si
7	50 (0.24)	HAc 3 ml		Rühren in SDG 4 Wochen, Waschen 3x H_2O	α -Si, amorpher Anteil α -Si
8	100 (0.47)	2-Propanol, 0.75 ml (9.8)	Et_2O , 14	Rühren in SDG 4 Wochen, Waschen 3x Et_2O	Li_3NaSi_6 , amorpher Anteil α -Si
9	400 (1.88)	2-Propanol, 1 ml (13)	Et_2O , 9	Rühren in Schlenk, 6 Wochen, Waschen 3x Et_2O	α -Si, amorpher Anteil α -Si
10	30 (0.14)	Puffersystem 5 ml		Rühren in SDG 4 Tage, Waschen H_2O	Li_3NaSi_6 , amorpher Anteil α -Si
11	50 (0.24)	Hg 1.7 g (8.5)		Rühren in SDG an Luft 4 Wochen	HgO , α -Si, amorpher Anteil α -Si

Redoxpotential von Li_3NaSi_6

Der aromatische Kohlenwasserstoff wurde in ein Schnappdeckelglas eingewogen und im Handschuhkasten mit 2 ml THF versetzt. Zu der Lösung wird unter Rühren Li_3NaSi_6 gegeben und die Farbänderung der Ansätze verfolgt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Ansätze mit THF gewaschen und von den entstandenen Produkten wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen (Tabelle 7.9).

Tabelle 7.9: Reaktion mit Oxidationsmitteln.

Oxidationsmittel	Formel	M g/mol	E_0	Einwaage mg (mmol)	Li_3NaSi_6 mg (mmol)
Perylen	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252.31	-1.7	143 (0.56)	30 (0.14)
9,10-Diphenylanthracen	$\text{C}_{26}\text{H}_{18}$	330.42	-1.98	187 (0.56)	30 (0.14)
9-Phenylanthracen	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$	254.33	-1.99	144 (0.56)	30 (0.14)
Anthracen	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.23	-2.04	51 (0.28)	30 (0.14)
Pyren	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202.25	-2.13	114 (0.56)	30 (0.14)
trans-Stilben	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	180.25	-2.26	102 (0.56)	30 (0.14)
Quaterphenyl	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$	306.4	-2.28	173 (0.56)	30 (0.14)
Phenanthren	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178.23	-2.49	101 (0.56)	30 (0.14)
Naphthalin	C_{10}H_8	128.17	-2.53	72 (0.56)	30 (0.14)

7.4 Verwendete Programme zum Erstellen dieser Arbeit

Diese Arbeit wurde mit *MICROSOFT* Office Word 2003 erstellt. Tabellen wurden mit *MICROSOFT* Office Excel 2003 und Flussdiagramme mit *MICROSOFT* PowerPoint 2003 gezeichnet. Zur Tabellenkalkulation diente auch *ORIGIN* 7.5 SR6. Zum Modifizieren von Grafiken kamen *CORELDRAW* Graphics Suite X3 und *ADOBE* Photoshop CS 2, Version 9.0 zum Einsatz. Zum Erstellen von Gleichungen wurde *CHEMDRAW* Ultra 10.0 verwendet, TEM Aufnahmen wurden mit dem Programm Digital Micrograph, Version 3.6.1 von *GATAN INC.* ausgewertet. Für die Einbindung von Literatur wurde das Programm Endnote X von *THOMSON* verwendet.

Literatur zu Kapitel 7:

- 1 T. Gulden, A. Simon, R. Pöttgen, *GIT Labor Fachzeitschrift* **1999**, 43, 133.
- 2 D. Kußmann, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1727.
- 3 Stoe WinXPow, *Version 2.08* **2003**.
- 4 International Center for Diffraction Data (ICDD), **1999**.
- 5 ICSD, *Version 1.4.1* **2005**.
- 6 G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nuclear Instrum.* **1958**, 3, 223.
- 7 W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* **1986**, 19, 267.
- 8 Heiko Lueken, *Magnetochemie Leipzig 1999*, Teubner, Stuttgart.
- 9 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 10 F.J. Devlin, P.J. Stephens, C.F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- 11 E. Ruiz, M. Llunell, P. Alemany, *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 400.
- 12 A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- 13 R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, Ph. D'Árco, M. Llunell, *CRYSTAL06 User's Manual* **2006**.
- 14 F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R.J. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 888.
- 15 F. Pascale C.M. Zicovich-Wilson, C. Roetti, V.R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1873.
- 16 F. Kiefer, *Master Thesis* **2006**, Technische Universität München.
- 17 M. Waibel, *Master Thesis* **2008**, Technische Universität München.

8 Anhang

8.1 Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ und Umsetzungen zu *allo*-Germanium

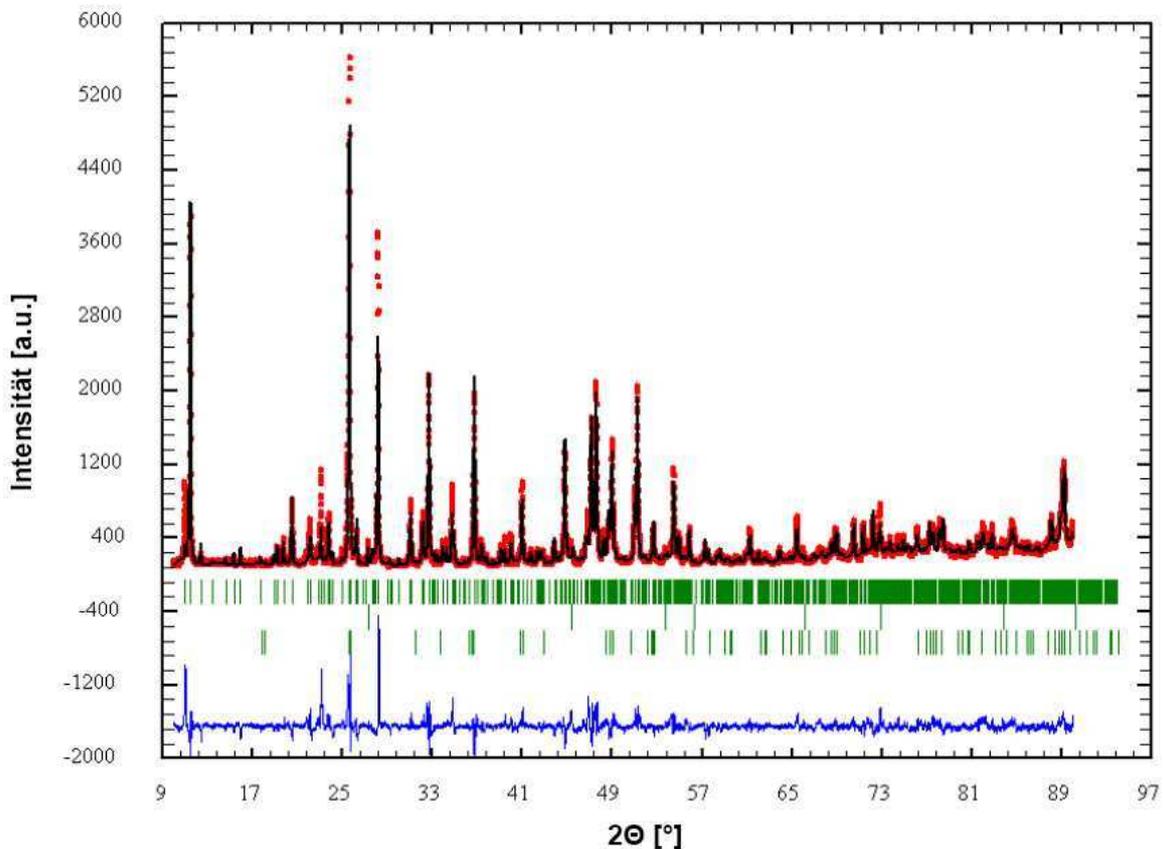


Abb. 8.1: Differenzplot für die *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Grafik übernommen aus¹.

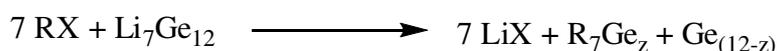
Die *Rietveld*-Verfeinerung liefert für $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ die Raumgruppe $P2/n$ und die Zellparameter $a = 11.543$, $b = 8.034$ und $c = 15.375$ Å mit Winkel $\beta = 90.073^\circ$. Die R -Werte ergeben sich zu $R_p = 24.4$, $R_{wp} = 27.9$, $R_{exp} = 10.6$ und $\chi^2 = 6.95$. Der Anteil an $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ errechnet sich zu 97.9(8) %, α -Ge zu 1.8(3) % und LiGe zu 0.3(1) %.¹ Die hohen Abweichungen im Differenzplot zwischen 9 und $30^\circ 2\theta$ sind bedingt durch die hohe Asymmetrie der Reflexe aufgrund der Textur von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$. Versuche, diese Asymmetrie und die Textur in der Verfeinerung zu berücksichtigen scheiterten. Auch eine Verfeinerung mit dem Programm Topas liefert als Ergebnis eine hohe Asymmetrie und Textur von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$.

Tabelle 8.1: Umsetzungen zu *allo*-Ge in vorhergehenden Arbeiten.^{1,2}

Umsetzung mit	feste Produkte	Anmerkungen
Protische Lösemittel		
H ₂ O	<i>allo</i> -Ge	
MeOH	<i>allo</i> -Ge	
EtOH	<i>allo</i> -Ge	
Isopropanol	<i>allo</i> -Ge	
aprotische Lösemittel		
Et ₂ O	Li ₇ Ge ₁₂	
Hexan	Li ₇ Ge ₁₂	
Pentan	Li ₇ Ge ₁₂	
Toluol	Li ₇ Ge ₁₂	
Benzophenon	<i>allo</i> -Ge	
Benzophenon, -78 °C	<i>allo</i> -Ge	
Benzophenon, 0 °C	<i>allo</i> -Ge	
Benzophenon, 50 °C	<i>allo</i> -Ge	
Brönstedt Säuren HX		
X = F, Cl, Br, I	<i>allo</i> -Ge	
X = Acetat, Propionat		
Hg	<i>allo</i> -Ge, Hg ₃ Li	
Halogene		
I ₂	<i>allo</i> -Ge	
Br ₂	GeBr ₄ , LiBr, LiBr (H ₂ O)	
Kronenether		
12-Krone-4	<i>allo</i> -Ge	gelbliche Lösungen
12-Krone-4	<i>allo</i> -Ge	gelbliche Lösungen
12-Krone-4	<i>allo</i> -Ge	klare Lösung
12-Krone-4	<i>allo</i> -Ge	gelbliche Lösungen
12-Krone-4	<i>allo</i> -Ge	klare Lösung
12-Krone-4	<i>allo</i> -Ge	klare Lösung
18-Krone-6	<i>allo</i> -Ge	Kronenetherschmelze
18-Krone-6	<i>allo</i> -Ge	Kronenetherschmelze
Alkylhalogenid RX		
(t-Bul, n-Bul, DIM, n-BuBr, DBM, DCM, MeCN, n-BuCl)	<i>allo</i> -Ge	

8.2 Versuche zu funktionalisierten Ge-Spezies ausgehend von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$

$\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ wurde mit verschiedenen Alkylhalogeniden umgesetzt, um nach der Reaktion



funktionalisierte Ge Spezies zu erhalten. Als Alkylhalogenide wurden 1-Iodohexan, 1-Iodoheptan, 1-Iodooctan, 1-Iodononan, 1-Iododecan, 1-Iodododecan, 1-Iodohexadecan 1-Iodooctadecan und Brom-Benzyl verwendet. Bei den Ansätzen wurde sowohl die Stöchiometrie der Akyhalogenide (7 eq, 14 eq, Überschuss), die Rührzeit, Temperatur, homogenisieren im Ultraschallbad und das Lösemittel (en, TMEDA, DMF, THF) variiert. Von den entstandenen Lösungen wurde ESI Analytik durchgeführt. In keinem der Ansätze zeigten sich größere Mengen von Ge Spezies (erkennbar an der klaren Isotopenaufspaltung von Ge). Spuren verschiedener Ge-Alkyle konnten nachgewiesen werden ((Alkyl)GeI₃; (Alkyl)₂GeI₂; (Alkyl)₃GeI). Eine selektive Reaktion fand nicht statt. NMR-Analytik zeigte nur eingesetztes Alkylhalogenid und Lösemittel. Im UV-Vis-Spektrum erkennt man die Bande von LiI. Die Synthese von funktionalisierten Ge-Spezies war nicht erfolgreich.

8.3 Solvothermale Ansätze

Es wurden Tefloninlets mit einem Volumen von 23 ml in verschraubbaren Stahlautoklaven eigener Konstruktion verwendet. Alle Ansätze fanden in den Laboratorien von Prof. *S. Fukuzumi* an der Osaka University in Japan statt.

Mit langkettigen Alkylhalogeniden wurden in der Gruppe um *Fukuzumi* bereits CSCNTs (Cup Shaped Carbon Nano Tubes) erfolgreich funktionalisiert.³ Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde versucht, $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ als Startmaterial für die Funktionalisierung von Ge zu verwenden. Die Synthese unter solvothermalen Bedingungen wurde bereits erfolgreich in Fällen angewendet, bei denen eine Funktionalisierung unter normalen Bedingungen versagte.⁴

Als Alkylhalogenide wurden 1-Iodohexan, 1-Iodoheptan, 1-Iodooctan, 1-Iodononan, 1-Iododecan, 1-Iodododecan und 1-Iodohexadecan verwendet. Die Reaktionen wurden in Tefloninlets mit einem Fassungsvermögen von 23 ml in verschraubbaren Stahlautoklaven durchgeführt. Das Alkyljodid wurde zusammen mit DMF (jeweils 1 ml) im deutlichen Überschuss zu 50 mg $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ zugegeben. Die Autoklaven wurden in einem explosionsgeschützten Ofen bei 473 K fünf Tage gelagert,

anschließend erneut in den Handschuhkasten überführt und geöffnet. Das Ergebnis waren meist eine gelbliche Lösung, grau-schwarzes Pulver und weiße Kristalle. In zwei Ansätzen fanden sich sehr kleine rote Kristalle. Zur weiteren Untersuchung wurden die Ansätze in denen rote Kristalle entstanden sind auf Filterpapier getrocknet und die Lösung mittels UV-Vis, NMR und ESI-Massenspektrometrie analysiert. Die Lösung zeigte generell im UV-Bereich die Banden von Lithiumiodid bei 305 und 307 cm^{-1} . Im NMR (Messung in CDCl_3) fand sich der Lösemittelpeak des DMF. Im Falle von 1-Iodononan fanden sich Spuren von trans-2-nonen ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.44$ (m); 5.37 (m); 1.95 (m); 1.64 (m); 1.49 bis 1.09 (m); 0.89 (m)). Im ESI finden sich nur die Lösemittel. Im Ansatz mit 1-Iodononan finden sich noch diverse Reaktionsspezies, die aber nicht selektiv gebildet werden. Es finden sich das $[(\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{NH}(\text{CH}_3)]^+$ und das $[(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CHO}]^+$ Kation. Wahrscheinlich erscheint, dass es sich um Zersetzungs- und Adduktprodukte der Ausgangssubstanz mit DMF handelt.

Mit Einkristallröntgendiffraktometrie gelang es, die Zelldaten der weißen Kristalle zu bestimmen. Ein Abgleich mit einer Datenbank ergab Tetramethylammoniumiodid $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ als Produkt (Zelldaten: $a = 5.6$, $b = 7.2$, $c = 8.3$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 75^\circ$). Die roten, plättchenförmigen Kristalle waren zu klein um vermessen zu werden. Eine Messung an den Röntgendiffraktometern RIGAKU und IPDS II gelang nicht.

Allo-Ge und weitere nicht identifizierbare Produkte entstanden. Ob es sich hierbei aber um die gesuchten Geverbindungen oder einfache Einlagerungsverbindungen mit Iod handelt konnte nicht geklärt werden.

8.4 Versuche zu Ge-Clustern in Lösung

8.4.1 Flüssiges Ammoniak als Lösemittel

Das flüssige Ammoniak wurde in einer Kühlfalle über Natrium gehalten, um Spuren von Wasser zu entfernen. Über eine Schutzgasanlage konnte das Ammoniak unter Inertbedingungen in die Reaktionsgefäße einkondensiert werden. Dazu genügte das Entfernen der Kältemischung Isopropanol/Trockeneis unter der Ammoniak-Kühlfalle und das Abkühlen des Reaktionsgefäßes mit dieser Kältemischung. Aus $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ und *allo*-Ge sollten Cluster in Lösung erzeugt werden. Dazu wurde mit flüssigem Ammoniak als Lösemittel gearbeitet. $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ reagiert mit wasserfreiem flüssigem Ammoniak nicht (Lagerung bei 232 K für 6 Monate). Unterschiedliche Reagenzien

und Lösemittel kamen zum Einsatz. Dabei wurde jeder Ansatz doppelt durchgeführt. Auf die in Schlenkgefäßen eingewogenen Substanzen wurden ca. 2-4 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert und die Ansätze dann für mehrere Monate bei 203 K gelagert. Die einzelnen Ansätze sind in Tabelle 8.1 wiedergegeben. In keinem der Ansätze entstanden Kristalle von Ge Clustern in Lösung. Die in einigen Ansätzen gewachsenen Kristalle zeigten Komplexbildner (Kronenether, Kryptanden) mit Alkalimetallen.

Tabelle 8.1: Ansätze mit flüssigem Ammoniak.

Edukt	Komplexbildner	Alkalimetall
Li ₇ Ge ₁₂	TMEDA	
Li ₇ Ge ₁₂	18-Krone-6	
Li ₇ Ge ₁₂	Benzo-18-Krone-6	
Li ₇ Ge ₁₂	2,2,2 crypt	
Li ₇ Ge ₁₂	15-Krone-5	
<i>allo</i> -Ge	TMEDA	
<i>allo</i> -Ge	18-Krone-6	
<i>allo</i> -Ge	TMEDA	K
<i>allo</i> -Ge	18-Krone-6	K
<i>allo</i> -Ge	Benzo-18-Krone-6	K
<i>allo</i> -Ge	Diaza-18-Krone-6	K

8.4.2 Reaktion von *allo*-Germanium in Kronenetherschmelzen

Analog einer Route zu Sn₉ und Pb₉ –Clustern in Schmelzen aus Kronenethern und Alkalimetallen wurde versucht aus *allo*-Ge Cluster darzustellen.⁵ Die Reaktion findet mit α -Ge nicht statt, aufgrund der erhöhten Reaktivität von *allo*-Ge wurden Versuche für Cluster in Lösung gestartet. Dabei wurden im Handschuhkasten 18-Krone-6 mit Kalium und *allo*-Ge eingewogen. Diese Mischung wurde dann bei exakt 318 K gerührt, bis der Kronenether schmolz und sich die Suspension tiefblau färbte. Nach circa 30 Minuten hat sich Kalium vollständig aufgelöst und die Suspension nahm eine rot-braune Farbe an. Ethylendiamin wurde zugegeben, die Suspension 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, und die resultierende braune Lösung filtriert. Das Filtrat wird mit Toluol überschichtet.

Es wurden diverse Versuche nach diesem Verfahren durchgeführt. Es wurde sowohl das Lösemittel variiert (en, DMF), als auch der Kronenether (18-Krone-6, 15-Krone-5). Die Lösungen wurden teils überschichtet, teils nicht. Die Zeit im Ultraschallbad wurde ebenso variiert wie der Zeitpunkt der Zugabe von *allo*-Ge. Die

Lösungen sind teils tiefrot bis rotbraun gefärbt, was auf Ge-Cluster in Lösung hinweist. In keinem der Ansätze konnten jedoch Kristalle gefunden werden.

8.5 Reaktion mit Funktionalisierten Alkylhalogeniden

Zur Umsetzung mit *allo*-Ge wurden zwei Substrate ausgewählt, 3-Brompropionitril ($\text{NCC}_2\text{H}_4\text{Br}$) und Methyl-3-Brompropionat ($\text{H}_3\text{COOCC}_2\text{H}_4\text{Br}$), die in der Literatur ausgehend von aktiviertem Ge zu hohen Ausbeuten von funktionalisierten Alkylgermaniden von über 80 % führen.⁶ Im Folgenden wurde jeweils ein mmol *allo*-Ge mit dem fünffachen Überschuss Substrat umgesetzt.

Mit Methyl-3-Brompropionat findet bei 333 K und einer Reaktionsdauer von 72 Stunden die Umsetzung zum Additionsprodukt $(\text{H}_3\text{COOCC}_2\text{H}_4)_2\text{GeBr}_2$ statt. Im ^1H -Spektrum erscheinen zwei Signale bei 2.09 ppm und 2.67 ppm aufgrund der Kopplung zum Ge, neben den Signalen des Edukts (^1H -NMR (400 MHz; 398 K; CD_3CN): $\delta = 2.09\text{-}2.18$ (m, $\text{Ge-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$); 2.67 (m, $\text{Ge-CH}_2\text{-}$); 2.90 (m, $\text{-CH}_2\text{-CO-}$); 3.58-3.70 (m, $\text{-CH}_2\text{-Br}$; -O-CH_3); 5.86-6.39 (m, Verunreinigungen). Die Ausbeuten lagen bei ca. 15 % (bestimmt durch Integration des NMR Signals).

3-Brompropionitril reagiert bei 403 K und einer Reaktionszeit von 17 Stunden zum Additionsprodukt $(\text{NCC}_2\text{H}_4)_2\text{GeBr}_2$. In den ^1H -NMR-Spektren sind jeweils vier Signale zu erkennen. Zwei Triplets bei 2.20 ppm und 2.72 ppm stammen von den benachbarten Methylenheiten des $(\text{NCC}_2\text{H}_4)_2\text{GeBr}_2$. Die beiden verbleibenden Triplets (3.00 ppm und 3.56 ppm) resultieren aus den Methylenheiten des eingesetzten Substrates (^1H -NMR (400 MHz; 398 K; CD_3CN): $\delta = 2.20$ (t, $\text{Ge-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$); 2.72 (t, $\text{Ge-CH}_2\text{-}$); 3.00 (t, $\text{-CH}_2\text{-CN}$); 3.56 (t, $\text{Br-CH}_2\text{-}$). Die Ausbeuten lagen bei ca. 25 % (bestimmt durch Integration des NMR Signals).

Als Referenz wurde α -Ge mit 3-Brompropionitril bei 433 K unter Rückfluss für 18 Stunden umgesetzt. Sowohl im ^1H -NMR als auch im ^{13}C -NMR lassen sich keine Spuren des Additionsproduktes ausmachen.

jedes zehnte Ge-Atom würde bei vollständigem Übertrag ein Elektron erhalten. Die Proben mit *allo*-Ge und α -Ge änderten im Laufe der Zeit die Farbe, dargestellt in Tabelle 8.3. Die Proben mit *allo*-Ge verzeichnen bereits nach 15 bis 35 Minuten eine deutliche Abnahme der Farbtintensität, hin zu einer leicht rötlichen Lösung. Die Probe mit α -Ge verliert erst nach über zwei Stunden an Intensität. Ein Farbumschlag bedeutet, dass Elektronenübertrag stattgefunden haben muss (analog Abbildung 8.2).

Tabelle 8.3: Elektronenübertrag auf *allo*-Ge und α -Ge über die Zeit, X = keine Änderung; O = Farbänderung;

	5 Min	10 Min	15 Min	35 Min	45 Min	75 Min	150 Min
<i>allo</i> -Ge	X	X	X	O	O	O	O
<i>allo</i> -Ge	X	X	O	O	O	O	O
α -Ge	X	X	X	X	X	X	O

Die Vorversuche zeigen, dass ein Übertrag von Elektronen auf *allo*-Ge in relativ kurzer Zeit möglich ist. Ob Funktionalisierung mit Alkylhalogeniden möglich wäre oder ob sich mittels TEM oder DLS (Dynamic Light Scattering) Ge-Fragmente nachweisen lassen bleibt offen und ist ein vielversprechender Ansatz für neue Experimente und Analysen in diese Richtung.

8.7 Atomkoordinaten von Li_3NaSi_6 aus der *Rietveld*-Verfeinerung

Tabelle 8.4: Atomkoordinaten von Li_3NaSi_6 aus der *Rietveld*-Verfeinerung.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}
Li1	0.43367(37)	0.25	0.01556(60)	1.26(18)
Li2	0.02629(35)	0.25	0.08809(59)	0.62(18)
Li3	0.18188(44)	0.25	0.43938(66)	2.15(20)
Na1	0.075515(84)	0.25	0.74978(14)	1.544(40)
Si1	0.696753(67)	0.25	0.52266(11)	0.320(37)
Si2	0.055128(59)	0.25	0.33348(11)	0.341(33)
Si3	0.294150(63)	0.25	0.14197(12)	0.519(33)
Si4	0.381772(64)	0.25	0.50418(11)	0.364(32)
Si5	0.382670(55)	0.25	0.74154(12)	0.463(34)
Si6	0.249567(62)	0.25	0.75917(13)	0.480(33)

8.8 Vergleich der Reflexpositionen von *allo*-Silicium und NbSi_2

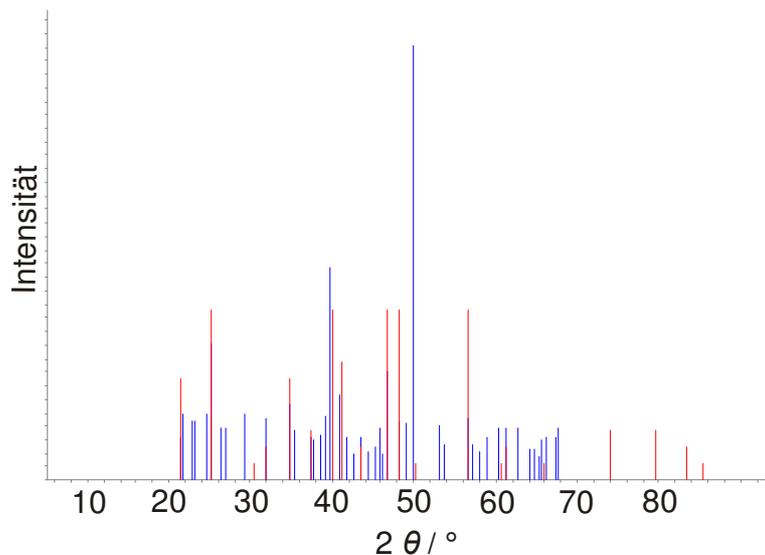


Abbildung 8.3: Unterschiedliche Reflexpositionen von *allo*-Si aus der Dissertation von Schwarz¹⁰ (blau) und ICSD Datenbank¹¹ (rot). In der Dissertation sind aus *Guinier-Simon*-Aufnahmen ausgelesene Intensitäten in Abhängigkeit vom 2θ -Winkel angegeben. Sie wurden für diese Darstellung mit dem Programm *WinXPow* aufgearbeitet.¹²

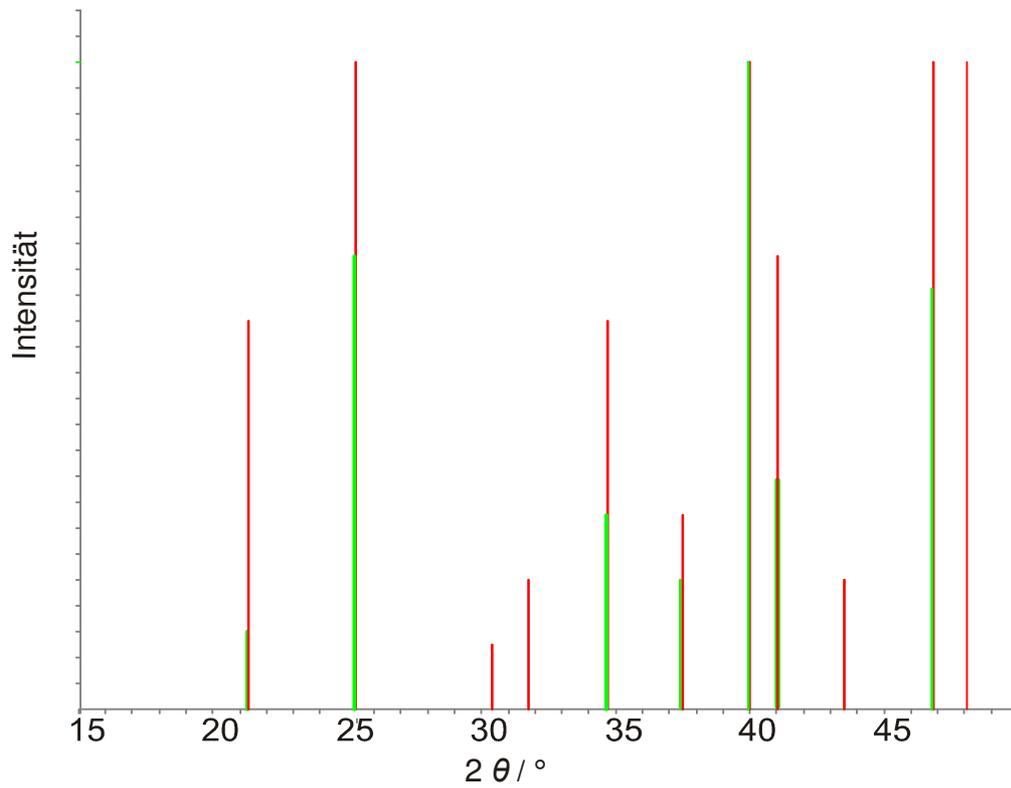


Abbildung 8.4: Unterschiedliche Reflexpositionen von *allo*-Si aus der ICSD Datenbank¹¹ (rot) und NbSi₂ (grün). Bis auf wenige Reflexe überlagern sich die beiden theoretischen Diffraktogramme vollständig.

Literatur zu Kapitel 8:

- 1 M. Waibel, *Master Thesis* **2008**, Technische Universität München.
- 2 F. Kiefer, *Master Thesis* **2006**, Technische Universität München.
- 3 S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14216.
- 4 S. Fukuzumi, W.T. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5494.
- 5 T.F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3339.
- 6 S. Schlecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1178.
- 7 K. Saito; M. Ohtani; S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14216.
- 8 K. Saito; M. Ohtani, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2007**, 55.
- 9 T. Hasobe, K. Saito, P.V. Kamat, V. Troiani, H. Qiu, N. Solladié, K.S. Kum, J.K. Park, D. Kim, F. D´Souca, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4160.
- 10 M. Schwarz, *Dissertation* **1987**, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- 11 ICSD, *Version 1.4.1* **2005**.
- 12 Stoe WinXPow, *Version 2.08* **2003**.

Persönliche Daten

Florian Johannes Kiefer
geboren am 30.03.1981
in München

Ausbildung

- 2006 – 2010 Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien an der Technischen Universität München zum Thema: „Untersuchung der Phasensysteme Alkalimetall-Silicium und –Germanium zur Herstellung von reaktiven Elementmodifikationen“.
Betreut durch Prof. Dr. Thomas F. Fässler
- 04.2004 – 05.2006 Master-Studium der Chemie an der Technischen Universität München. Vertiefungsfächer Anorganische Chemie und Materialwissenschaften (Note 1.2). Masterarbeit zum Thema: „Synthese und Strukturbestimmung von $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ zur Herstellung von reaktiven Germaniummodifikationen“. Betreut durch Prof. Dr. Thomas F. Fässler (Note 1.0)
- 11.2001 – 04.2004 Bachelor Studium der Chemie an der Technischen Universität München (Note 2.2). Bachelor Arbeit zum Thema: „Alternative Herstellungsmethoden für Lithium-Titanat, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ “. Betreut durch Prof. Dr. Thomas F. Fässler (Note 1.0)
- 06.2000 Allgemeine Hochschulreife am Josef Hofmiller Gymnasium in Freising (Note 1.8)

Stipendien

- 11.2006 – 10.2009 Promotionsstipendiat der Stiftung der Deutschen Wirtschaft
- 04.2004 – 10.2005 Stipendiat der UnternehmerTUM im Programm „Manage and More“ zur Förderung unternehmerischen Denkens und Handelns

Teile dieser Arbeit wurden bereits in den folgenden Artikeln oder Posterbeiträgen veröffentlicht:

Veröffentlichungen:

F. Kiefer, M. Waibel, T.F. Fässler, *Revised crystal structure of Li₇Ge₁₂*, Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 2052.

F. Kiefer, V. Hlukhyy, A.J. Karttunen, T.F. Fässler, C. Gold, E.W. Scheid, W. Scherer, J. Nylen, U. Häussermann, *Synthesis, Structure and Electronic Properties of 4H-Germanium*, J. Mat. Chem. **2010**, 20, 1780.

Posterbeiträge:

First Joint Nanoworkshop of the Technische Universität München (TUM) and Danmarks Tekniske Universitet (DTU), 10. - 11. Juni 2008, TU München
Allotropes of Germanium: allo-Ge and 4H-Ge

14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie, September 2008, Universität Bayreuth: *Revised structure of Li₇Ge₁₂*

*"Science is like sex,
sometimes something useful comes out,
but that is not the reason we are doing it!"*

Richard P. Feynman

