

Poröse Halbleiter aus Chalkogenidclustern

Nicola Hüsing*

Aerogele · Chalkogenide · Halbleiter ·

Poröse Materialien · Zintl-Ionen

Die Forschungen der letzten Jahre im Bereich poröser Materialien mit großer spezifischer Oberfläche spiegeln sich in einer erstaunlichen Vielfalt möglicher Anwendungen und Entwicklungsrichtungen wider. Materialien mit variabler Porengröße und -anordnung können, bei einer breiten Vielfalt der chemischen Zusammensetzung, mit einem hohen Grad an Strukturkontrolle synthetisiert werden. Dabei wird die netzwerkbildende Matrix in den meisten Fällen aus oxidischen Bausteinen aufgebaut. Unter solch hochgradig porösen Materialien finden sich Zeolithe, Aerogele, M41S-Phasen, periodisch mesoporöse Organokieselsäuren (PMOs), Schäume oder auch inverse Opalstrukturen, um nur einige der bekannteren zu nennen.^[1] Mit dem Wunsch, spezifische Funktionen, z.B. Elektrokatalyse, Redoxprozesse oder chemoselektive Sensorik, mit der kontrollierten Bildung poröser Netzwerke zu verbinden, begann die Suche nach weiteren multifunktionellen Netzwerken. Ab Anfang der 80er Jahre und in den frühen 90ern begannen Forscher, die Zusammensetzung gerüstbildender Substanzen zu variieren, was schließlich 1982 in der Herstellung erster nichttoxischer Zeolithe – den Alumophosphaten – resultierte.^[2] Dies war ein bedeutender Durchbruch in der Entwicklung poröser Materialien, der zu einer intensiven Folgechemie führte.

In den letzten Jahren sind neue poröse Strukturen mit integrierter Netzwerkfunktionalität und mit spezifischen Oberflächen von rekordverdächtigen Dimensionen synthetisiert worden. Die Bandbreite an Materialien reicht von metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs) über zeolithische Imidazolat-Gerüststrukturen (ZIFs) bis hin zu den kovalent gebundenen organischen Gerüsten (COFs).^[3] Beträgt man die Synthesemethoden, so fällt auf, dass durch eine immer komplexere Chemie nicht nur der Grad der Funktionalität erweitert wurde, auch die Synthesewege haben sich völlig verändert. Während bei der Bildung oxidischer Gerüste die Synthesen oft auf der Basis von „Versuch und Irrtum“ durchgeführt wurden, kristallisierte sich in den letzten Jahren mit der Selbstorganisation vorgebildeter molekularer oder partikulärer Bausteine ein neuer, modularer Weg heraus, poröse Netzwerke zu synthetisieren. Trotz der vielen Erfolge bleibt allerdings die Frage offen, wie weit wir uns bei der gezielten Strukturplanung poröser Materialien, die zum

einen Träger spezifischer Funktionen sind, zum anderen aber auch mit hoher Kontrolle über Symmetrie und Größe der Poren, ja sogar über die makroskopische Morphologie hergestellt werden, von den Oxiden entfernen können.

Halbleitende Chalkogenide, die offene Gerüststrukturen bilden, sind eine folgerichtige und sehr attraktive Fortführung oxidischer poröser Matrices, denn sie verbinden Größen- und Formselektivität mit elektrischer Funktionalität. Bei diesen Materialien eröffnet die Möglichkeit, sowohl die Bandlücke über den gesamten sichtbaren Bereich durchzustimmen als auch eine offene Porenstruktur herzustellen, neue Anwendungsmöglichkeiten nicht nur in der Photokatalyse und der Sensorik, sondern auch auf dem Gebiet der festen Elektrolyte, der Halbleiterelektroden usw. Aus dem Blickwinkel der Chemie ist der Ersatz von O^{2-} durch andere anionische Spezies, wie etwa S^{2-} , Se^{2-} oder Te^{2-} , ein logischer Fortschritt bei der Erforschung von porösen Materialien mit interessanten optoelektronischen Eigenschaften, denn die Chalkogenid-Ionen sollten ähnliche Kondensationsreaktionen eingehen können wie die analogen Oxo-Ionen.

Die Chemie isolierter Chalkogenidcluster wurde von Krebs in einem Übersichtsartikel sehr ausführlich dargestellt.^[4] Er konnte zeigen, dass durch präzise Steuerung des pH-Werts und der Konzentrationsverhältnisse der Ausgangsstoffe unterschiedliche Strukturen erhalten werden können, beginnend mit der monomeren Spezies $[GeQ_4]^{4-}$, über eine dimere Form $[Ge_2Q_6]^{4-}$, die aus zwei kantenverknüpften Tetraedern besteht, bis hin zu tetrameren adamantanoiden Varianten der Formel $[Ge_4Q_{10}]^{4-}$ ($Q=S$, Se), die als Hauptprodukte der Kondensation in Lösungen mit niedrigen pH-Werten erhalten werden.^[4] Abbildung 1 zeigt die allgemeinen Strukturformeln dieser Anionen. Diese Art der Chemie von Chalkogeniden der Elemente der IV. Hauptgruppe ist offensichtlich eng verwandt mit der entsprechenden Silicatchemie. Denkt man nun an den enormen Fortschritt, der beim Aufbau poröser Silicate oder von Materialien auf Kieselsäurebasis erzielt wurde, die potenziell mit jeder Porengröße und -anordnung zugänglich sind, so stellt sich

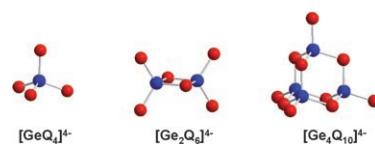


Abbildung 1. Allgemeine Strukturen von molekularen Germanat-Anionen ($Q=S$, Se), die als molekulare Bausteine in der Synthese poröser Chalkogenide eingesetzt werden können.

[*] Prof. Dr. N. Hüsing

Institut für Anorganische Chemie I, Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-50-22733
E-Mail: nicola.huesing@uni-ulm.de

sofort die Frage, ob analoge Chalkogenide in ähnlicher Weise synthetisiert werden können. Primäre Baueinheiten mit tetraedrischer Struktur, wie etwa Germanium- und Zinnchalcogenide, schienen geeignete Ausgangsstoffe zu sein, um ein hydrolysestabiles Material als Endprodukt zu erhalten.

Im Laufe der letzten Jahre wurden erstaunliche Fortschritte in der Synthese solcher poröser Chalkogenide erzielt,^[5–7] die nicht nur Materialien mit variablen Porengrößen und -anordnungen zugänglich machen, sondern auch die Entwicklung völlig neuer Herstellungsmethoden mit sich brachten (Abbildung 2). So konnten 1989 Bedard et al. eine neue Klasse von mikroporösen Metallgermaniumsulfiden, die durch Hydrothermalsynthese aus den Elementen zugänglich waren, zum Patent anmelden.^[8] Yaghi et al. zeigten in der Folge, dass diese Materialien mit offener Gerüststruktur auch bei Raumtemperatur aus den bekannten adamantoiden $[Ge_4Q_{10}]^{4-}$ -Clustern ($Q = S, Se$) durch Zugabe von Manganacetat in Wasser hergestellt werden können, wobei Tetramethylammoniumionen zum Ladungsausgleich zugesetzt wurden.^[9] In diesem Fall erfolgte der Zusammenschluss der Cluster über Koordinationsreaktionen mit einem zweiwertigen Kation als Schlüsselkomponente, wogegen sich die Oxide normalerweise durch Polykondensationsreaktionen bilden. Mithilfe dieses modularen Synthesewegs sind bis heute viele zu $((CH_3)_4N)_2Ge_4S_{10}$ isostrukturelle mikroporöse Festkörper mit anderen zweiwertigen Metallionen (Fe, Co, Cu, Hg, Cd) hergestellt worden, wobei auch eine Vielzahl von Templates eingesetzt wurde.^[10]

In Anlehnung an diese Synthesen mikroporöser Chalkogenide erfolgten weitere Untersuchungen zur Herstellung mesoporöser und mesostrukturierter Analoga. Eine Reihe von Synthesen in wässrigen und nichtwässrigen Medien, die zu Chalkogenid-Hohlraumstrukturen, ungeordneten worm-

lochartigen Anordnungen oder auch zu periodisch aneinander gereihten Mesostrukturen führten, wurden beschrieben.^[11,12] Bei Materialien mit periodisch angeordneten Poren ist der Aufbau nichttoxischer Analoga, etwa von MCM-41 oder MCM-48, eine beträchtliche Herausforderung, vor allem wegen der Schwierigkeiten bei der Entfernung der supramolekularen organischen Template. Dennoch wurde über periodisch geordnete Platingermaniumchalcogenide sowie über Platinzinnseleinid- und Platinzinntelluridanaloge von MCM-41 und MCM-48 berichtet,^[13] deren Gerüststrukturen durch Selbstorganisation adamantoïder Cluster von $[Ge_4Q_{10}]^{4-}$ ($Q = S, Se$) und $[Sn_4Se_{10}]^{4-}$ oder von zweikernigen Zintl-Clustern der Zusammensetzung $[Sn_2X_6]^{4-}$ ($X = Se, Te$) aufgebaut werden, wobei langketige kationische Tenside als strukturdirezierende Agentien wirken. Übergangsmetallionen, hier Pt^{2+} und Pt^{4+} , dienen als Vernetzer, aber auch viele andere Ionen, wie etwa Zn^{2+} oder Cd^{2+} , können eingesetzt werden. Grundsätzlich ist dabei sowohl eine tetraedrische wie auch eine quadratisch-planare Koordination möglich. Die auf diesem Weg erhaltenen Materialien sind in hohem Maß periodisch strukturierte Nanokomposite, die gegenüber den meisten oxidischen Systemen einen wichtigen Vorteil haben: Die Größe ihrer Bandlücke kann, je nach der genauen chemischen Zusammensetzung, im Bereich von 0.6 bis 3.4 eV abgestimmt werden. Leider ist ihre makroskopische Morphologie mehr oder weniger auf die Pulverform eingeschränkt, und erst in jüngster Zeit berichteten Tolbert et al. über die erfolgreiche Herstellung dünner Filme.^[14]

Von Interesse sind nicht nur die mikro- oder mesoporösen Materialien selbst, sondern auch ganz allgemein die Möglichkeit, die Dichte eines entstehenden Netzwerks gezielt einzustellen, wodurch die physikalischen Eigenschaften des Materials besser vorauszuplanen sind. In diesem Zusam-

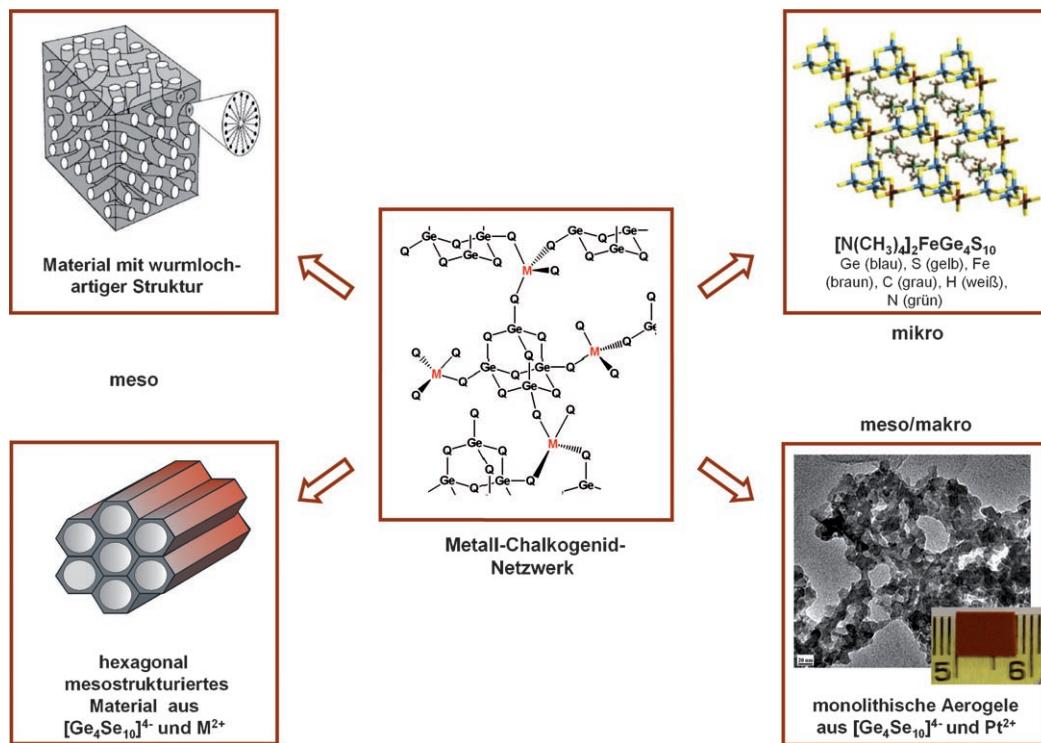


Abbildung 2. Poröse Strukturen, die durch Vernetzung von Chalkogenid-Clustern mit Übergangsmetallen hergestellt worden sind.

menhang sind Aerogele als eine Klasse von Materialien geringen Gewichts mit dreidimensionaler Nanoarchitektur und verblüffenden Eigenschaften, die von ihrer maßgeschneiderten Porosität und Porengröße herrühren, hervorzuheben.^[1d] Mesoporöse Aerogele auf Basis von Chalkogeniden konnten bereits durch Brock und Mitarbeiter hergestellt werden. Zur Anwendung kam entweder eine oxidative Kondensation vorgeformter Nanopartikel von Metallchalkogeniden zu dreidimensionalen Netzwerken, oder aber eine Thiolyse und Kondensation, die, in Analogie zur Sol-Gel-Methode (Hydrolyse und Kondensation), zu den oxidischen Gegenstücken führt.^[15]

Kanatzidis et al. konnten kürzlich zeigen,^[16] dass die allgemeine modulare Methode zur Verknüpfung von Chalkogenidclustern mit Metallionen auch in der Synthese hochgradig poröser Aerogel-Chalkogenidmonolithe angewendet werden kann. Durch die Verknüpfung molekularer Bausteine, wie etwa von $[Ge_4Q_{10}]^{4-}$ - oder $[Sn_2Q_6]^{4-}$ -Clustern, ebenso wie von tetraedrischen $[SnQ_4]^{4-}$ -Zentren ($Q = S, Se$) mit Pt^{2+} -Ionen wurden nach Trocknen mit überkritischem Kohlendioxid monolithische Gele niedriger Dichte erhalten. Diese templatfreie Synthesestrategie ermöglicht die Herstellung eines hochporösen Feststoffs, der eine innere Oberfläche von bis zu $327\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und Poren im meso- und makroskopischen Bereich aufweist. Dies ist das erste Beispiel für ein poröses Chalkogenid, bei dessen Synthese Clusterchemie und Formgebung in eine monolithische Gestalt erfolgreich kombiniert werden konnten, was klar das enorme Potenzial dieses Synthesewegs beweist. Über die strukturelle Charakterisierung dieser Materialien hinaus konnten Kanatzidis und Mitarbeiter eindrucksvoll zeigen, dass das poröse Netzwerk eine große Absorptionskapazität für Hg^{2+} -Ionen aus kontaminiertem Wasser besitzt und zudem außergewöhnliche optoelektronische Eigenschaften aufweist: Die Bandlücke kann je nach Art und Konzentration des Bausteins ohne größere Schwierigkeiten im Bereich zwischen 2.0 und 0.8 eV eingestellt werden.

Die vielfältigen Forschungsbemühungen im Bereich der porösen Halbleiter auf Chalkogenidbasis sind ein eindrucks voller Beweis dafür, dass Chemiker als Architekten im Nanobereich gelten dürfen. Ein tiefes Verständnis der zugrundeliegenden Chemie, verbunden mit der Nutzung eines „Baukastens“ leicht verknüpfbarer, anorganischer Cluster, ermöglicht die gezielte Planung und Kontrolle von mehr oder weniger jeder gewünschten Netzwerkstruktur oder Art der Funktionalität. Eine breite Vielfalt nichttoxischer Feststoffe von offener Gerüststruktur, mit kontrollierbarer und regelmäßiger Porenstruktur und mit interessanten elektronischen Eigenschaften oder Ionenaustauscherfunktion konnte bereits erhalten werden. Sie bieten ein faszinierendes Betätigungs feld mit neuen Strukturen, Synthesemethoden und funktio nellen Nanostrukturen. Die Feststellung, die Kistler vor 70 Jahren mit Blick auf die Aerogele traf, ist auch heute für diese neuen Materialien noch gültig: „There is no reason why this list should not be extended indefinitely“.^[17]

Online veröffentlicht am 5. Februar 2008

- [1] Übersichtsartikel: a) A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763–775; b) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290–3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216–3251; c) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1–78; d) N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45; e) R. M. Almeida, S. Portal, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 151–157.
- [2] a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147; b) E. M. Flanigan, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351–1358.
- [3] Übersichtsartikel: a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14; b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; c) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2801; d) A. P. Côte, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914–12915; e) H. Hideki, A. P. Côte, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501–506; f) P. Feng, Y. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303; g) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445–447.
- [4] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1983**, *22*, 113–134.
- [5] a) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303; b) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3356–3362.
- [6] R. W. J. Scott, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 113–121.
- [7] M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1165–1181.
- [8] R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigan in *Zeolites: Facts, Figures, Future. Proceedings of the 8th International Zeolite Conference* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 375–387.
- [9] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808.
- [10] a) O. Achak, J. Y. Pivan, M. Maunaye, M. Louër, *J. Alloys Compd.* **1995**, *219*, 111–115; b) C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 283–287; c) A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52*, 687–692.
- [11] a) M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *397*, 681–684; b) M. J. MacLachlan, N. Coombs, R. L. Bedard, S. White, L. K. Thompson, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12005–12017.
- [12] a) K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2629–2632; b) M. Wachhold, K. K. Rangan, M. Lei, M. F. Thorpe, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 21–36.
- [13] a) P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12255–12260; b) A. E. Riley, S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4551–4559.
- [14] A. E. Riley, S. C. Korlann, E. K. Richman, S. H. Tolbert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 241–247; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 235–241.
- [15] a) I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 801–809; b) J. L. Monahan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397–400; c) S. L. Brock, I. U. Arachchige, K. K. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 103–126.
- [16] S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* **2007**, *317*, 490–493.
- [17] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.