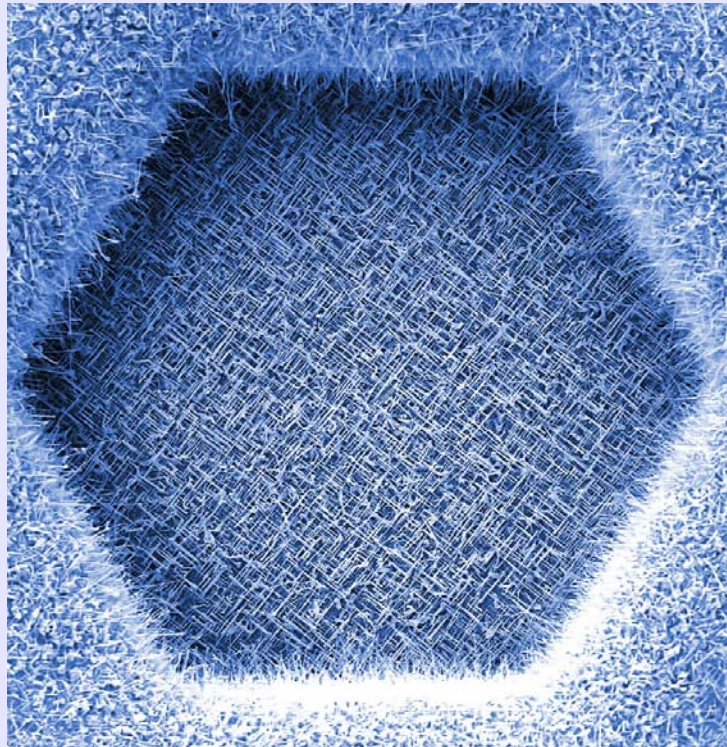


Eindimensionale Oxidische Nanostrukturen
mittels Chemischer Gasphasenabscheidung
und
Synthese Heterometallischer
Übergangsmetallalkoxide (Co, Mn und Fe)



Dissertation
Zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften der
Naturwissenschaftlich – Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Sven Barth

Saarbrücken

2008

Eindimensionale Oxidische Nanostrukturen
mittels Chemischer Gasphasenabscheidung
und
Synthese Heterometallischer
Übergangsmetallalkoxide (Co, Mn und Fe)

Dissertation
Zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften der
Naturwissenschaftlich – Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Sven Barth

Saarbrücken

2008

Tag des Kolloquiums:	09.05.2008
Dekan:	Prof. Dr. U. Müller
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. W. F. Maier
Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Mathur Prof. Dr. M. Veith Prof. Dr. A. Romano-Rodriguez Dr. H. Kohlmann

Diese Dissertation wurde am Leibniz-Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, und am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg im Zeitraum zwischen Januar 2004 und Dezember 2007 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur für die interessante, herausfordernde Themenstellung und die Freiheiten bei deren Ausarbeitung danken. Die thematisch relevanten Diskussionen waren eine Bereicherung und eine gute Basis zur Durchführung der hier dargelegten Arbeiten. Darüber hinaus möchte ich ihm für die Möglichkeit danken, die erzielten Ergebnisse bei internationalen Tagungen zu präsentieren.

Mein Dank gilt Dr. Ulf Werner und Dr. Hao Shen für die Durchführung der HR-TEM-Messungen.

Ich danke Herrn Dr. Volker Huch und Dr. Krzysztof Radacki für die Einkristallstrukturbestimmung, Frau S. Timmroth für CHN-Analysen und Dr. Jae-Chul Pyun (KIST) für die Photoleitfähigkeitsmessungen.

Besonders danke ich Dr. Francisco Hernandez-Ramirez und Prof. Dr. Albert Romano-Rodriguez für die Zusammenarbeiten im Bereich der Einzeldraht-Kontaktierung und Untersuchung dieser Strukturen. Diese Kooperation hat neben vielversprechenden Ergebnissen zu einer wertvollen Freundschaft geführt, die sicherlich lange Zeit Bestand haben wird.

Spezieller Dank gebührt meinen Freunden Jessica Altmayer, Gabriele Koster und Hyun-Seup Ra für das Korrekturlesen der vorliegenden Dissertation und für so manchen sinnfreien Smalltalk während Zeiten des Studiums und der Doktorarbeit, die mir das Arbeiten erleichtert haben.

Den Mitgliedern der CVD-Abteilung am INM, hierbei insbesondere Christian Cavelius, der Arbeitsgruppe an der Universität Würzburg und allen Mitarbeitern des INM, insbesondere dem wissenschaftlichen Geschäftsführer Herrn Prof. Dr. Michael Veith, danke ich für die moralische Unterstützung und das gute Arbeitsklima.

Last but not the least, möchte ich mich bei meinen Geschwistern und Eltern, die mich während des Studiums und der Dissertation unterstützt haben, bedanken.



*„When the going gets tough, the tough get going“
(John Belushi)*

„Die Hoffnung stirbt zuletzt...!“

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Stand der Forschung	1
1.1	Allgemeine Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	3
1.3	Nanostrukturmorphologien	4
1.4	Eindimensionale Halbleiterstrukturen: Stand der Technik	5
1.5	Darstellung anisotroper Nanostrukturen	10
1.5.1	Lösungsmethoden: Kristallstrukturbestimmt	10
1.5.2	Templatsynthesen	11
1.5.2.1	<i>Harte Template</i>	11
1.5.2.2	<i>Weiche Template</i>	13
1.5.3	Elektrospinning	14
1.5.4	Solid-Liquid-Solid- (SLS) und Supercritical-Fluid-Liquid-Solid-Mechanismus (SFLS)	15
1.5.5	Gasphasensynthesen	16
1.5.5.1	<i>Vapor-Solid-(VS) Wachstum</i>	16
1.5.5.2	<i>Vapor-Liquid-Solid (VLS) Mechanismus</i>	17
1.6	Materialtransport in der Gasphase	19
1.6.1	Physikalische Gasphasenabscheidung	19
1.6.2	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	21
1.7	Orts-selektive Synthese von Nanodrähten	23
1.7.1	Nanokristall-Anordnung aus Kolloidlösungen (Nanoimprint-Lithographie)	23
1.7.2	Gasphasenabscheidung von Katalysatoren durch vorgegebene Masken	24
1.7.3	Strahlungs-basierte Lithographietechniken	26
1.7.4	Weitere Katalysatorpositionierungsmethoden	26
1.8	Komplexe 1D-Nanostrukturen	27
1.8.1	Axiale Heterostrukturen	27
1.8.2	Radiale Heterostrukturen	29
1.8.3	Hierarchische Strukturen	30
1.9	Post-Wachstums-Anordnung eindimensionaler Strukturen	31
1.10	Anwendungen und Bauteile basierend auf 1D-Nanostrukturen	33
1.10.1	Nanoskalige elektronische Bauteile	33
1.10.2	Photonen-generierende oder -detektierende Anwendungen	35
1.10.3	Nanowire-Sensoren	38
1.11	Metallorganische Vorstufen zur Synthese nanoskaliger Materialien	40

2	Ergebnisse und Diskussion	44
2.1	Zinnoxid-Nanodrahtsynthese, Charakterisierung, Bauteile und Sensorik	44
2.1.1	Zinnoxid-Nanostrukturen via MO-CVD	44
2.1.2	Gold-katalysierte SnO ₂ -NWs	47
2.1.3	Orts-selektives NW-Wachstum und gerichtete Nanodrähte	50
2.1.4	Photonen-Zinnoxidnanodraht-Wechselwirkungen	56
2.1.5	SnO ₂ -Einzeldraht-Sensorik	58
2.1.5.1	<i>Sauerstoffdetektion mittels SnO₂-Einzeldrähten</i>	59
2.1.5.2	<i>Kohlenmonoxid-detektion mittels SnO₂-Einzeldrähten</i>	64
2.1.5.3	<i>Feuchtigkeitsdetektion mittels SnO₂-Einzeldrähten</i>	66
2.1.5.4	<i>Störeffekte bei simultaner H₂O / CO-Detektion</i>	70
2.1.5.5	<i>Bauteilversagen</i>	71
2.2	Zinnoxid-Nanodraht-Heterostrukturen	73
2.2.1	SnO ₂ /V ₂ O ₅ -Nanostrukturen	73
2.2.2	SnO ₂ /Fe ₃ O ₄ -Kern-Schale Strukturen	78
2.3	Eindimensionale Eisenoxid-Nanostrukturen	81
2.3.1	Eindimensionale Magnetitstrukturen via CVD	81
2.3.2	Elektrische Eigenschaften der Fe ₃ O ₄ -Nanodrähte	89
2.4	Eindimensionale Indiumoxid-Nanostrukturen	91
2.5	Heterometallische Alkoxide zweiwertiger Übergangsmetalle	94
2.5.1	Spirozyklen der Zusammensetzung [M ^{II} M ₂ (OtBu) ₈] mit (M ^{II} = Fe, Ni; M = Al, Ga, In)	94
2.5.1.1	<i>Darstellung von [FeAl₂(OtBu)₈], [FeGa₂(OtBu)₈] und [NiIn₂(OtBu)₈]</i>	94
2.5.1.2	<i>Strukturbeschreibung von [FeAl₂(O^tBu)₈], [FeGa₂(O^tBu)₈] und [NiIn₂(O^tBu)₈]</i>	95
2.5.2	Alkalimetall-tris-tert.-Butoxo-Übergangsmetall-Verbindungen	99
2.5.2.1	<i>Darstellung von [M₂M^{II}₂(μ₃-O^tBu)₂(μ₂-O^tBu)₄(LM)_x] mit (M = Na, K und M^{II} = Co, Mn, Fe)</i>	99
2.5.2.2	<i>Strukturbeschreibung von [K₂Co₂(μ₃-O^tBu)₂(μ₂-O^tBu)₄(tol)₂]</i>	100
2.5.2.3	<i>Strukturbeschreibung von [K₂M^{II}₂(μ₃-O^tBu)₂(μ₂-O^tBu)₄(thf)₄] mit (M^{II} = Fe, Mn)</i>	104
2.5.2.4	<i>Strukturbeschreibung von [Na₂Mn₂(μ₃-O^tBu)₂(μ₂-O^tBu)₄(thf)₂]</i>	108
2.5.3	Grenzen des molekülbasierten Aufbauprinzips von Festkörpern	111
3	Zusammenfassung und Ausblick	113
4	Experimenteller Teil	116
4.1	Molekülsynthesen	117
4.1.1	Synthese von [Sn(O ^t Bu) ₄]	117
4.1.2	Darstellung von [Fe(O ^t Bu) ₃] ₂	118
4.1.3	Synthese von [In(O ^t Bu) ₃] ₂	118

4.1.4	Darstellung von $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$	118
4.1.5	Darstellung von $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$	119
4.1.6	Darstellung von $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$	119
4.1.7	Synthese von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$	119
4.1.8	Synthese von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$	120
4.1.9	Synthese von $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$	120
4.1.10	Synthese von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$	121
4.2	CVD-Experimente	121
4.2.1	Abscheideparameter zur Herstellung von SnO_2 -Nanodrähten	122
4.2.2	Abscheideparameter zur Herstellung von V_2O_5 -Nanorods	123
4.2.3	Abscheideparameter zur Synthese von 1D Fe_3O_4 -Nanostrukturen	123
4.2.4	Abscheideparameter zur Herstellung von 1D In_2O_3 -Nanostrukturen	124
5	Literaturstellen	125
	Abbildungsverzeichnis	151
6	Anhang	157
	Lebenslauf	192

Abkürzungen und Formelzeichen

[x]	Konzentration der Komponente x (in ppm)
°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Angström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ALD	Atomic-Layer-Deposition
bzw.	beziehungsweise
CHN	Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse
CNTs	Carbon Nanotubes / Kohlenstoffnanoröhren
CVD	Chemical Vapor Deposition / Chemische Gasphasenabscheidung
d	Durchmesser
d. Th.	der Theorie
EDX-	Energiedispersive Röntgenstrahl-
FET	Feldeffekt-Transistor
FFT	Fast-Fourier-Transformation
FIB	Focused-Ion-Beam
g	Gramm
gef.	gefunden
HF	Hochfrequenz
Hz	Hertz
I	Stromfluss
IR	Infrarot-
μ	Präfix „Mikro“ (10^{-6})
m	Präfix „Milli“ (10^{-3})
m	Meter

l	Liter
MBE	Molecular Beam Epitaxy / Molekularstrahlepitaxie
min	Minuten
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
NB	Nanobelt
N_d	freie Elektronenkonzentration
n	Präfix "Nano" (10^{-9})
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NT	Nanotube / Nanoröhrchen
NW	Nanowire / Nanodraht
O^tBu	<i>tert</i> -Butylat
O^iPr	<i>iso</i> -Propylat
P	Leistung
PLD	Pulsed Laser Deposition
ppm	parts per million
PVD	Physical Vapor Deposition / Physikalische Gasphasenabscheidung
ρ	spezifischer Widerstand
R	Widerstand
r	Radius
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
SA	synthetische Luft
SAED	Selected Area Electron Diffraction / ortsaufgelöste Elektronenbeugung
τ_A	Adsorptionszeit
τ_D	Desorptionszeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

thf	Tetrahydrofuran
T _P	Precursortemperatur
T _S	Substrattemperatur
tol	Toluol
UV	Ultraviolett
V	Spannung bzw. Volt
VLS	Vapor Liquid Solid
W	Dicke der Verarmungszone
XRD	X-Ray Diffraction / Röntgenbeugung
z.B.	zum Beispiel

Verbindungen

[Sn(O ^t Bu) ₄]	<u>1</u>
[VO(O ⁱ Pr) ₃]	<u>2</u>
[Fe(O ^t Bu) ₃] ₂	<u>3</u>
[In(O ^t Bu) ₃] ₂	<u>4</u>
[FeAl ₂ (O ^t Bu) ₈]	<u>5</u>
[FeGa ₂ (O ^t Bu) ₈]	<u>6</u>
[NiIn ₂ (O ^t Bu) ₈]	<u>7</u>
[K ₂ Co ₂ (μ ₂ -O ^t Bu) ₄ (μ ₃ -O ^t Bu) ₂ (tol) ₂]	<u>8</u>
[K ₂ Fe ₂ (μ ₂ -O ^t Bu) ₄ (μ ₃ -O ^t Bu) ₂ (thf) ₄]	<u>9</u>
[K ₂ Mn ₂ (μ ₂ -O ^t Bu) ₄ (μ ₃ -O ^t Bu) ₂ (thf) ₄]	<u>10</u>
[Na ₂ Fe ₂ (μ ₂ -O ^t Bu) ₄ (μ ₃ -O ^t Bu) ₂ (thf) ₂]	<u>11</u>

Zusammenfassung

Eindimensionale (1D) anorganische Materialien weisen, abhängig von ihrer Größe, Form und Orientierung, interessante strukturelle Merkmale und Funktionalitäten auf. In der vorliegenden Dissertation wurde ein allgemeiner MOCVD-Prozess zur größen- und ortsselektiven Darstellung von Metalloxid-Nanodrähten (NWs) entwickelt, der auf einer Kombination von Precursordesign und katalysator-unterstütztem Wachstum basiert. Hierbei wurden hochkristalline Zinnoxid-, Eisenoxid- und Indiumoxid-NWs via CVD geeigneter molekularer Vorstufen (Alkoxide) hergestellt, deren axiale und radiale Ausdehnung in einem Bereich von 20-900 nm bzw. 0,5-~100 µm durch Kontrolle der Precursorzufuhr, Abscheidetemperatur und Katalysatorgröße variiert werden konnte. Darüber hinaus wurden hierarchische SnO₂ / V₂O₅ 1D-Strukturen durch einen zweistufigen Prozess erhalten.

Das Anwendungspotential dieser 1D-Nanomaterialien als Photo- und Gassensoren wurde anhand von Multi- und Einzeldraht-Bauteilen untersucht. Einzelne SnO₂- und Fe₃O₄-NWs wurden durch FIB-Nanolithographie kontaktiert um durchmesserabhängige Besonderheiten zu untersuchen und um präzise Kenntnisse bezüglich umgebungsabhängiger elektrischer und sensorischer Eigenschaften (SA, N₂, H₂O, CO) zu erlangen.

Darüber hinaus wurden heterometallische Alkoxide, Spirozyklen und Seco-Norkubane, als potentielle Vorstufen zur Materialsynthese und als Intermediate für Metathesereaktionen zum Aufbau komplexer Moleküle synthetisiert.

Abstract

One-dimensional (1D) inorganic materials exhibit unique structural features and functional properties, related to their lateral size, shape and orientation. We have developed a generic MOCVD approach for size-selective and site-specific growth of oxide nanowires by combination of chemical precursor design and a catalyst assisted growth mechanism. For instance, high-yield synthesis of NWs of tin, iron and indium oxides was performed by the chemical vapor deposition of appropriate alkoxide precursors. Axial and radial dimensions of the NWs were varied in the ranges 20-900 nm and 0,5-~100 μm by adjusting precursor feedstock, deposition temperature, and catalyst size. Hierarchical tin / vanadium oxide heterostructures were synthesized by a two-step synthesis strategy.

The device potential of these 1D building blocks as photo- and gas sensors was evaluated. Besides multiwire devices, individual SnO_2 and Fe_3O_4 nanowires were contacted by FIB-nanolithography and their diameter dependent intrinsic properties were investigated to obtain precise information of electrical and sensing behaviour in different atmospheres (SA , N_2 , H_2O , CO).

In addition, new heterometallic alkoxide spirocycles and seco-norcubanes as precursors and intermediates for salt elimination reactions containing alkali metals and bivalent transition metals were synthesized and structurally characterized in this thesis.

1 Einleitung und Stand der Forschung

1.1 Allgemeine Einleitung

In der heutigen Gesellschaft wird das Wort Nanotechnologie mannigfaltig verwendet und der gleichnamige industrielle Bereich als die Zukunftsbranche schlechthin angesehen. Begründet wird diese These durch das Entstehen neuartiger oder der Verstärkung bekannter Funktionalitäten bei Materialien im nanoskaligen Größenbereich. Die Herstellung kann gemäß zweier Prozessmodelle erfolgen. Eine von mikro- bzw. makroskopischen Objekten ausgehende Variante ist das Top-Down-Verfahren, wobei ein Material sukzessive verkleinert wird, bis eine angestrebte Größe erreicht wird. Der Aufbau aus atomaren oder molekularen Einheiten nennt sich Bottom-Up-Prozess und beinhaltet die Kondensation von kleinsten Bausteinen zum Aufbau der erwünschten Strukturen. Dieser Ansatz bietet im Vergleich zu dem Verkleinerungsverfahren den Vorteil bei Erreichen der gewünschten Abmessungen der hergestellten Materialien das Wachstum abubrechen, was insbesondere bei der Partikelherstellung in einer homogeneren Größenverteilung resultiert. Darüber hinaus sind der Top-Down-Strategie beispielsweise in der Halbleitertechnologie durch physikalische Gesetzmäßigkeiten Grenzen gesetzt. So bietet der Aufbau von Miniaturbauteilen aus kleinen Untereinheiten die einzige Möglichkeit, die von Moore beschriebene Verdopplung der Kapazität von Mikrochips fortzuführen.

Die Transparenz von Nanopartikeln in einem Größenbereich von weniger als 20 nm und deren biologische Verträglichkeit qualifiziert oxidische Nanopartikel, wie ZnO und TiO₂, als Zusatzstoffe in Tages- oder Sonnencremes ohne dass sie visuell erkannt werden.^[1] Hierbei absorbieren sie aufgrund der Halbleitereigenschaften die schädliche UV-Strahlung und schützen somit die Haut effektiv vor Umwelteinflüssen. Ebenso können Metallpartikel in Kompositen zur Oberflächenveredelung verwendet werden, wobei Silberteilchen mikrobiozide Wirkung ausweisen und somit eine keimfreie Handhabung garantieren. Das Einbetten und Vernetzen von Partikeln in einer organischen Matrix kann zur Herstellung von kratzfesten Lackschichten verwendet werden, wodurch die auftretende Kraft durch die Partikel im Material verteilt wird und dadurch die Eindringtiefe des auf die Oberfläche einwirkenden Gegenstands sehr gering bleibt. Hierbei ist ebenso wie bei den Cremes eine Agglomeration der Teilchen zu vermeiden, da ansonsten eine visuelle Wahrnehmung durch Streueffekte an größeren Agglomeraten auftreten kann. Die oxidierende Wirkung von Titanoxid unter UV-Bestrahlung kann darüber hinaus zur Zersetzung von Schmutzpartikeln auf Dächern oder Fassaden genutzt werden, die dadurch selbstreinigende Eigenschaften

aufweisen. In Verbindung mit einer Polyflouroethylen-Matrix können somit stark wasserabweisende, selbstreinigende Oberflächen erhalten werden.^[2]

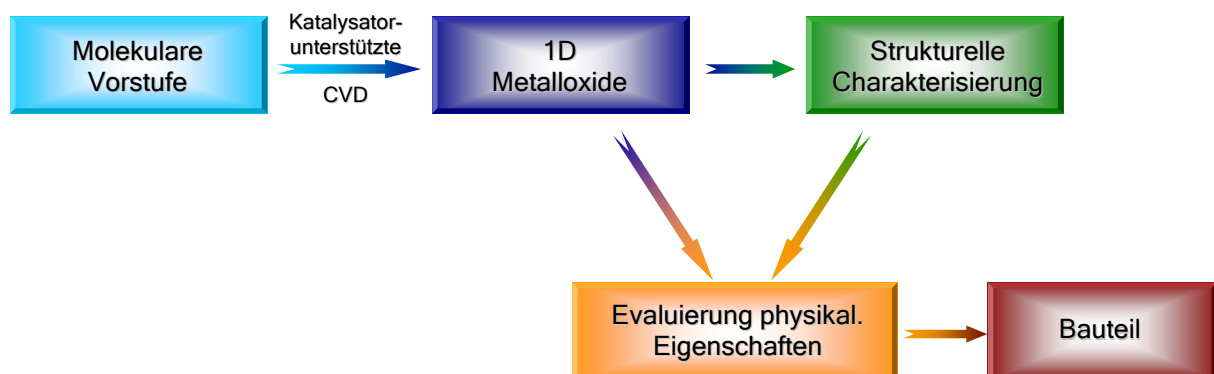
Am Leibniz-Institut für Neue Materialien wurden eine große Anzahl von Publikationen in Bezug auf nanoskalige Materialien veröffentlicht und damit verbundene Patente erhalten.^[3] Die Gruppe von Hr. Prof. Mathur befasst sich mit der Erforschung nanoskaliger Oxide und Elementhalbleiter, wie Germanium, deren Synthese auf der Konvertierung molekularer Vorstufen beruht. So wurden binäre und ternäre funktionelle Oxide durch Sol-Gel-Prozesse und Chemische Gasphasenabscheidung basierend auf Metallalkoxidvorstufen erzeugt.^[3] Die Herstellung eines funktionellen Werkstoffes durch Verwendung metallorganischer Moleküle beinhaltet eine präzise Kontrolle des Prozessverlaufes und kann somit durch geschickte Variation des Molekülbaus gesteuert werden. Da jedoch kommerziell nur wenige Precursoren erhältlich sind, ist es unerlässlich die chemische Synthese und Entwicklung voranzutreiben. Für binäre bzw. polynäre Verbindungen ist es von Vorteil, wenn die strukturbildenden Elemente stöchiometrisch korrekt in einem Molekül (Single-Source-Precursor) vorliegen. Zum gezielten Aufbau der Festphase mittels kleinster Bausteine (Molekülfragmente) ist die Kenntnis bezüglich der Stabilität von Bindungen und möglicher Abspaltungsmechanismen von Bedeutung, da oftmals die Umwandlung vom Molekül zum Festkörper bei moderaten Temperaturen möglich ist.^[4]

Besondere Aufmerksamkeit wurde in jüngster Vergangenheit den in einer Raumrichtung elongierten Nanostrukturen zuteil, da sie einen quasi-ballistischen Ladungsträgertransport und darüber hinaus sehr hohe Leistungsdichten ermöglichen. In diesem Zusammenhang sind anorganische Halbleitermaterialien von Interesse, die mit der bereits vorhandenen Siliziumtechnologie kompatibel sind. Die Bedeutung dieser Art von Strukturen zeigt die explosionsartige Entwicklung der Publikationen im Zeitraum zwischen 2000-2007 mit mehr als 22000 Artikeln in diesem Bereich, wobei keine Kohlenstoff-Nanoröhren oder Polymere berücksichtigt werden.

1.2 Zielsetzung

Diese Arbeit sollte sich einer molekülbasierten Syntheseroute von oxidischen Nanodrähten widmen. Dies beinhaltet die Synthese der geeigneten Vorstufe und die Entwicklung eines breit anwendbaren Verfahrens zur Darstellung elongierter, hochkristalliner oxidischer Materialien mittels Chemischer Gasphasenabscheidung. Hierzu sollten unterschiedliche Oxide erzeugt werden und eine Charakterisierung im Hinblick auf Morphologie, und Kristallinität erfolgen. Ausgewählt wurden hierbei funktionelle Oxide von Metallen unterschiedlicher Oxidationsstufen. Zinnoxid wird als Basismaterial für die Erzeugung von Sensoren und Magnetit als magnetisches, halbmolekulares Nanodrahtmaterial ausgewählt. Die Möglichkeit Indiumoxid-Nanodrähte herzustellen und mit dem Zinnoxidwachstum zu kombinieren sollte es in darüber hinaus folgenden Studien ermöglichen, hocheffiziente transparente Transistoren aufzubauen. Des Weiteren wurde angestrebt, die kristallinen Materialien in Bezug auf deren physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Leitfähigkeit und Sensorik, zu untersuchen. Der folgende Überblick wird verdeutlichen, dass molekulare Vorstufen bis dato nur in sehr geringem Maße zur Synthese eindimensionaler Nanostrukturen verwendet werden, was wahrscheinlich an der begrenzten kommerziellen Vermarktung und Verfügbarkeit der Precursoren liegt. Die Konvertierung der Einkomponenten-Vorstufen sollte es außerdem ermöglichen, ein kontrolliertes Dotieren eines Kristalls zu gewährleisten ohne toxische leicht flüchtige Metallalkyle zu verwenden.

Im zweiten Teil wurde angestrebt heterometallische Alkoxide der zweiwertigen Übergangsmetalle (Mn, Fe, Co) zu synthetisieren, die zum einen die Precursorbibliothek zur Synthese von Festkörpern erweitern und darüber hinaus als potentielle Bausteine komplexerer heterometallischer Alkoxide zur Verfügung stehen.



Schema 1: Roadmap zur molekülbasierten Synthese eindimensionaler Oxide und deren Verwendung.

1.3 Nanostrukturmorphologien

Die Morphologie der Nanostrukturen kann man nach ihrer Ausdehnung in drei unterschiedliche Erscheinungsformen einteilen. Nach Konvention wird in der Bezeichnung von nanoskaligen Strukturen eine Dimensionalität vernachlässigt, wenn deren räumliche Ausdehnung lediglich einen Wert von wenigen Nanometern aufweist. So spricht man bei Partikeln von nulldimensionalen (0D), bei Schichten von zweidimensionalen (2D) und bei stark elongierten Formen von eindimensionalen (1D) Strukturen. Diese 1D-Nanostrukturen werden nach ihrer Länge und Grundfläche in Nanodrähte (Nanowires, NWs), Nanorods (NRs), Nanobelts (NBs) und Nanoröhren (Nanotubes, NTs) eingeteilt (Abb. 1). Im Vergleich zu Nanowires zeigen Nanorods ein kleineres Längen-Durchmesser-Verhältnis, wobei die Erscheinung der Grundfläche nicht näher definiert ist. Eine Ausnahme bilden Nanobelts, welche ebenso ein sehr großes Verhältnis von Länge zu Durchmesser aufweisen, jedoch ist deren Querschnitt durch eine rechteckige Grundfläche gekennzeichnet, was bedeutet, dass sich Breite und Dicke der Struktur stark voneinander unterscheiden. Nanotubes sind Hohlstrukturen, die elongierte Kanäle unterschiedlichster geometrischer Erscheinungsform (dreieckig, rechteckig, rund ...) besitzen.

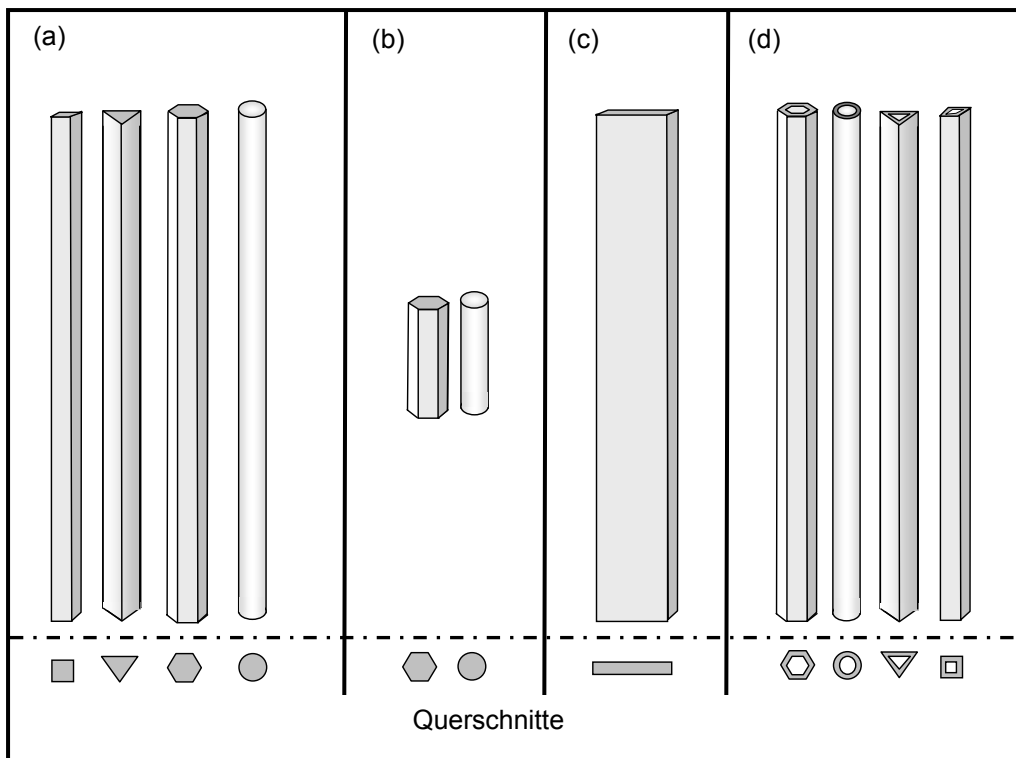


Abbildung 1: Erscheinungsformen eindimensionaler Strukturen: (a) Nanowires NWs, (b) Nanorods NRs, (c) Nanobelts NBs und (d) Nanotubes NTs.

1.4 Eindimensionale Halbleiterstrukturen: Stand der Forschung

Die gezielte Synthese eindimensionaler Nanostrukturen begann mit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren (Carbon Nanotubes, CNT) von Iijima und Mitarbeitern im Jahre 1991.^[5] Seither wurden und werden diese kohlenstoff-basierten Hohlstrukturen intensiv erforscht. Sie treten in unterschiedlichen Erscheinungsformen als einwandige (SWCNT) und mehrwandige (MWCNT) Röhren auf und besitzen ein sehr großes Elastizitätsmodul von 1 TPa (für SWCNTs).^[6] Das Applikationspotential ist jedoch durch das unselektive Wachstum von metallischen und halbleitenden Nanoröhren, wobei sich die beiden Spezies durch geringe Variation des Durchmessers und der Verdrillung der Sechsecke des Kohlenstoffgerüsts entlang der Röhrenachse unterscheiden, eingeschränkt.^[7] Des Weiteren ist ein gezieltes Dotieren nicht möglich, was teilweise für Anwendungen notwendig erscheint. Dennoch bietet sich ein vielfältiges Anwendungsspektrum für CNTs, wobei die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Nanotubes ausgenutzt werden, um Kompositmaterialien leitfähig zu machen oder eine sehr große Steifigkeit bei geringem Eigengewicht und hoher Bruchfestigkeit zu erlangen. Das Herstellungsvolumen beträgt bei Bayer Material Science, einem der vier größten Hersteller, mittlerweile 60 Tonnen "Baytubes" pro Jahr. Diese CNTs sind bereits als Komponenten in industriell gefertigten Produkten, beispielsweise Sportgeräten wie Skistöcke (Exel "N-Tech") oder Baseballschläger (Berner Sports "Goldhammer"), enthalten.^[8] Obwohl sie halbleitende Eigenschaften aufweisen können, werden sie im Laufe der vorliegenden Arbeit nicht näher besprochen, da das Augenmerk auf der Synthese, Charakterisierung und Anwendung eindimensionaler anorganischer Nanostrukturen liegt.

Anorganische, nicht kohlenstoffhaltige 1D-Strukturen umfassen das gesamte Spektrum der bekannten Materialklassen und beinhalten Metalle, Legierungen, Oxide, Carbide, III/V- und II/VI-Verbindungen. Im Jahre 2001 wurde diese Strukturklasse im Nature-Magazin als „the hottest property in nanotechnology“ bezeichnet, was wiederum durch die hohe Anzahl an jährlich erscheinenden Artikeln in wissenschaftlichen Zeitschriften belegt wird.^[9] Diese Strukturen sind von großem Interesse, da die Einschränkung in 2 Raumrichtungen für Quantum-Confinement-Effekte verantwortlich ist. Darüber hinaus sind die physikalischen Eigenschaften (mechanisch, elektrisch, optisch) größenabhängig^[10], was beispielsweise zur Folge hat, dass ein Halbmetall-Halbleiter-Übergang bei metallischen Strukturen auftreten kann.^[11]

Eindimensionale Halbleiternanostrukturen sind potentielle nanoskalige Komponenten für mikro- und makroskopische Bauteile. Die fortschreitende Miniaturisierung scheint die

Grenzen der klassischen Physik zu erreichen und aus diesem Grunde ist nicht zweifelsfrei vorauszusagen, ob ein bestimmtes Bauteil oder ein elektrischer Schaltkreis in der erwünschten Weise arbeitet. So stößt z.B. die Metalloxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistor-Technologie (MOS-FET) an ihre Grenzen, da Strom, aufgrund von Quantentunneln von Elektronen oder Löchern durch die extrem dünnen Potentialwände, selbst im OFF-Modus fließt. Die Photo-Lithographie, gekoppelt mit nachfolgendem Ätzen als Top-Down-Verfahren ist die gebräuchlichste Methode, um größere Flächen zu strukturieren. Die Größe der hergestellten Strukturen liegt in der Regel im gleichen Wellenlängenbereich der verwendeten Lichtquelle und ist aus diesem Grunde limitiert ($\text{KrF} = 248 \text{ nm}$). Daher bleibt nur die Verwendung von anderen Lichtquellen oder aufwendigere Methoden, wie die Elektronenstrahl-Lithographie, welche meist bei Strukturen von 30-100 nm eingesetzt wird. Ab 30 nm liefert auch diese Methode keine akkuraten Ergebnisse mehr und ausgeklügelte Techniken sind notwendig, um die Strukturverfeinerung voranzutreiben. Insgesamt werden diese Techniken immer komplizierter und kostspieliger und stoßen darüber hinaus an die Grenzen grundlegender physikalischer Methodik.

Eine technische Lösung der vorab beschriebenen Einschränkungen der Top-Down-Strategie zur Erzeugung von integrierten Bauteilen bietet der Bottom-Up-Prozess, der einen gezielten Aufbau von Strukturen aus kleineren Einheiten erlaubt. Die grundlegenden Reaktionen finden durch chemische Prozesse statt, was wiederum ein sehr breites Spektrum von Kombinationsmöglichkeiten bietet und eine sehr präzise Reaktionskontrolle ermöglicht. Durch geschickte chemische Synthese besteht die Möglichkeit, die entstehenden Materialien vorzudefinieren. Nanostrukturierte Materialien werden hierbei durch strukturbildende Bausteine in geeigneten Dimensionen und mit vorbestimmten Eigenschaften auf ein Substrat aufgebracht bzw. aus einer Lösung erhalten. Direkt aufgewachsene Strukturen können unmittelbar ortsselektiv erzeugt werden, was beispielsweise deren Verwendung in optischen Anwendungen erleichtert. Jedoch ist auch die nachträgliche Anordnung via Lösungsmethoden möglich, worauf im späteren Verlauf näher eingegangen wird.

Aufgrund der mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten von halbleitenden Materialien in elektronischen und optisch aktiven Bauteilen sind diese von besonderem Interesse. Das Spektrum umfasst eine sehr große Anzahl von elementaren, II/VI, III/V und oxidischen Halbleitern, welche sich, neben ihrer chemischen Zusammensetzung, anhand ihrer Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband (Bandlücke) unterscheiden. Potentielle Herstellungsmethoden umfassen eine Reihe unterschiedlicher Gas- und Flüssigphasenprozesse, die so moduliert werden können, dass stark elongierte Strukturen entstehen.^[12] Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Synthesestrategien zur Darstellung

eindimensionaler Strukturen der wichtigsten Element- (Si, Ge), III/V- (GaN, GaAs, InAs, InP), II/VI- (CdS, CdSe) und Oxid-Halbleiter (ZnO, Ga₂O₃, In₂O₃, SnO₂, Fe₂O₃) sowie deren nominelle Bandlücke im Bulk. Des Weiteren beinhaltet sie einen weiteren oxidischen Vertreter (Magnetit, Fe₃O₄) der halbmetallischen Charakter sowie interessante magnetische Eigenschaften aufweist. ^[13]

Tabelle 1: Herstellungsmethoden eindimensionaler Halbleiter im Überblick.

Halbleitermaterial	Bandlücke im Bulk	Herstellungsprozess	Form der 1D Struktur	Referenz
Si	1,12 eV	CVD	NWs	[14]
		PVD	NWs	[15]
		Laser-Ablation	NWs	[16]
		MBE	NWs	[17]
		Phys. Transport	NWs	[18]
		Ätzen	NWs	[19]
		Templatsynthese	Röhren	[20]
		SFLS / Lösung	NWs	[21]
Ge	0,97 eV	CVD	NWs	[14j, 22]
		Phys. Transport	NWs	[23]
		Laser-Ablation	NWs	[16]
		SFLS / SLS Lösung	NWs	[21b+c, 24]
GaN	3,36 eV	CVD	NWs NBs	[25] [25k]
		Laser-Ablation	NWs	[26]
		Templatsynthese	NWs NTBs	[27] [28]
		Ätzen	NWs	[29]
		SFLS	NWs	[30]
GaAs	1,43 eV	CVD	NWs	[31]
		Laser-Ablation	NWs	[26]
		MBE	NWs	[32]
		SFLS	NWs	[33]
		Ätzen	NWs	[34]

Halbleitermaterial	Bandlücke im Bulk	Herstellungsprozess	Form der 1D Struktur	Referenz
InAs	0,34 eV	CVD	NWs	[31b+c, 35]
		Laser-Ablation	NWs	[26]
		SFLS / SLS	NWs	[36] / [37]
		MBE	NWs	[38]
InP	1,35 eV	CVD	NWs	[31b+c, 39]
		Laser-Ablation	NWs	[26, 40]
		SFLS / SLS	NWs	[41] / [37d]
		Ätzen	NWs	[34]
CdS	2,42 eV	CVD	NWs	[42]
		Phys. Transport	NWs NBs	[43] [44]
		Laser-Ablation	NWs	[26]
		SLS / Lösung	NWs	[45] / [46]
		Templatsynthese	NWs NTs	[47] [48]
CdSe	1,74 eV	CVD	NWs	[49]
		Laser-Ablation	NWs NBs	[26] [50]
		SLS / Lösung	NWs	[46f, 51]
		Templatsynthese	NWs NTs	[52] [53]
		Physikal. Transport	NWs NBs	[54] [54a+c, 55]
ZnO	3,37 eV	Physikal. Transport	NBs NWs	[56] [57]
		CVD	NWs	[58]
		Laser-Ablation	NWs	[26, 59]
		Lösung	NWs	[60]
		MBE	NWs	[61]
		Templatsynthese	NWs	[62]
		Carbothermal	NBs NWs Helices Ringe	[56b+c, 63] [10c, 64] [65]

Halbleitermaterial	Bandlücke im Bulk	Herstellungsprozess	Form der 1D Struktur	Referenz
Ga₂O₃	4,99 eV	Physikal. Transport	NWs NBs	[64c, 66] [56, 67]
		CVD	NWs	[68]
		Laser-Ablation	NWs	[69]
		Bogenentladung	NWs	[70]
		Carbothermal	NWs	[71]
		Templat	NTs	[72]
		Plasmasynthese	NWs / NTs	[73]
In₂O₃	3,6 eV	Physikal. Transport	NBs NWs	[56, 67c, 74] [75]
		Carbothermal	NWs	[76]
		CVD	NWs	[77]
		Templat	NTs NWs	[72] [78]
		Laser-Ablation	NWs	[79]
		Lösung	NWs	[80]
SnO₂	3,6 eV	Physikal. Transport	NBs	[56, 67c, 81]
		Carbothermal	NWs NBs	[82] [82c, 83]
		CVD	NWs NBs	[84] [85]
		Laser-Ablation	NWs	[86]
		Templatsynthese	NWs	[87]
		Lösung	NWs	[88]
Fe₂O₃ / Fe₃O₄	2,1 eV (Fe ₂ O ₃)	CVD	NWs	[89]
		Lösung	NWs NTs	[90] [91]
		Laser-Ablation	NWs NTs	[92] [92a]
		Templatsynthese	NWs	[93]
		Hochtemperatur-Oxidation	NWs NBs	[94] [94d, 95]

Akronyme:

CVD = Chemical Vapor Deposition

PVD = Physical Vapor Deposition

MBE = Molecular Beam Epitaxy

SFLS = Supercritical-Fluid-Liquid-Solid-Mechanismus

SLS = Solid-Liquid-Solid-Mechanismus

1.5 Darstellung anisotroper Nanostrukturen

Zur Herstellung von eindimensionalen nanoskaligen Strukturen haben sich unterschiedliche Verfahren bewährt, welche die gezielte Synthese verschiedener Materialien und Morphologien ermöglichen. Hierzu eignen sich sowohl Lösungs- als auch Gasphasenmethoden, wovon die am weitesten verbreiteten, bzw. die universell einsetzbaren Möglichkeiten im Folgenden näher beschrieben werden. Synthese in vordefinierten Rissen,^[96] selbständige Anordnung von Partikeln durch Diffusion an vordefinierte Anlagerungsstellen^[97] oder Top-Down-Verfahren wie beispielsweise chemisches Ätzen werden nicht näher besprochen.^[30, 34a]

1.5.1 Lösungsmethoden: Kristallstrukturbestimmt

Das Auftreten von elongierten Kristallen ist nichts Ungewöhnliches. Diese Kristallite werden durch die Kristallstruktur und Energiebeiträge der terminierenden Oberflächenfacetten gebildet. Wichtigste Vertreter der Elemente, welche dieses Verhalten zeigen, sind trigonales Selen und Tellur, die aus partikularen Wachstumskeimen (trigonal kristallin), welche bei der Reduktion seleniger Säure bzw. Orthotellursäure neben amorphen Partikeln gebildet werden, durch Ostwaldreifung entstehen. Die Morphologie des entstehenden Produkts ist dabei sehr stark von den Syntheseparametern abhängig, jedoch sind elongierte Strukturen vorrangig aufzufinden.^[98]

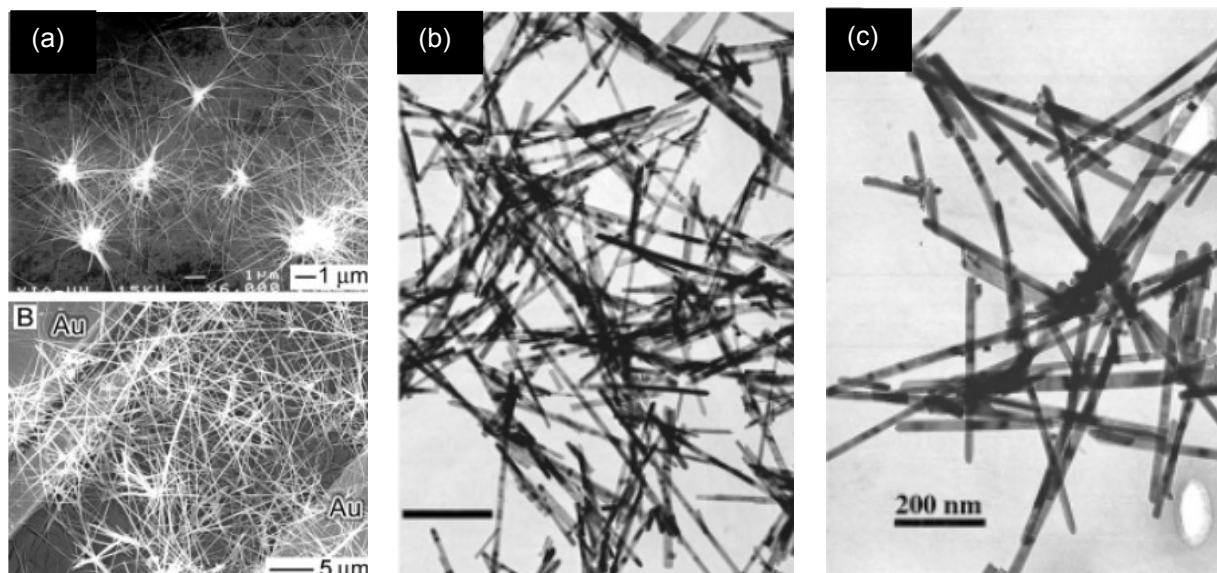


Abbildung 2: Kristallstrukturbestimmtes Wachstum von (a) α -Selen-,^[98c] (b) $\text{Pr}(\text{OH})_3$ - und (c) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanodrähten.^[99a]

Des Weiteren kann man die Seltenerdmetall-Hydroxide und -Phosphate als anschauliches Modell wählen. Während die leichteren seltenen Erden (La-Gd) Hydroxide bilden, die unter Hydrothermalbedingungen (erhöhtem Druck und Temperatur) dazu neigen, Nanowires zu bilden, bevorzugen die schwereren homologen (Dy-Yb) Hydroxide unter identischen Bedingungen lamellare oder weniger elongierte Morphologien.^[99] Dies kann mit der entsprechenden Kristallstruktur erklärt werden, denn die leichteren Lanthaniden kristallisieren in einer hexagonalen ZnO-ähnlichen Struktur, während die kleineren, schwereren Seltenerdhydroxide eine Tendenz zur Ausbildung einer monoklinen Phase zeigen. Ein ähnlicher Trend ist bei den Lanthanoid-Phosphaten zu beobachten, welche tendenziell mit kleiner werdenden Atomradien höhersymmetrische Kristallsymmetrien ausbilden. Die jeweils höher-symmetrischen Hydroxide bzw. Phosphate können durch geeignete Syntheseparameter dennoch in elongierte Strukturen überführt werden, was im Vergleich zu den leichteren Homologen einen erhöhten synthetischen Aufwand erfordert.^[100]

1.5.2 Templatsynthesen

Die folgenden Synthesemöglichkeiten haben gemein, dass das verwendete Templat als Gerüst dient, in dem oder um das herum ein anderes Material hergestellt wird, das wiederum die komplementäre Struktur des Templats aufweist. Jedoch sind die abgeschiedenen binären bzw. komplexeren Systeme in der Regel polykristallin und somit für bestimmte Anwendungen weniger geeignet bzw. von geringerem Interesse.

1.5.2.1 Harte Template

Harte Template, wie Aluminiumoxid oder Polycarbonat, können durch unterschiedliche Methoden gefüllt werden. Die hierbei benötigten formgebenden Aluminiumoxidmembranen werden durch anodische Oxidation von dünnen Aluminiumfolien in phosphorsaurem Lösung erhalten. Die Porenöffnung wird durch anschließendes nasschemisches Ätzen realisiert.^[101] Polycarbonatfolien werden mit Schwerionen beschossen und an den so beschädigten Bereichen wird anschließend durch nasschemisches Ätzen verstärkt Polymer entfernt, wodurch die Poren entstehen. Liegt diese Form vor, können durch unterschiedliche Prozeduren über Flüssig- oder Gasphasenprozesse die Poren gefüllt bzw. benetzt werden. Dadurch wird vorbestimmt, ob die entstehende anorganische Komponente röhren- oder drahtartige Struktur aufweist.

Die Füllung innerhalb einer Lösung kann entweder durch Sol-Gel Prozesse, elektrolytische Abscheidung und Kapillarkräfte erfolgen. Für die elektrochemische

Abscheidung muss eine Seite der Membran mit einer Elektrode verbunden sein, was durch Aufdampfen des Metalls via PVD oder durch Aufbringen einer Quecksilberelektrode erfolgt. Hierdurch lässt sich eine sehr große Vielfalt an Materialien, wie Kohlenstoff, Metalle, Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, uvm. in einer elongierten Form erzeugen, deren Durchmesser durch die Porengröße des Templats vorgegeben wird und somit in einem breiten Bereich variabel ist.^[102] Darüber hinaus kann die Abscheidung aus der Lösung chemisch, stromlos erfolgen, wodurch je nach Abscheidedauer Drähte und Röhren erhalten werden.^[103]

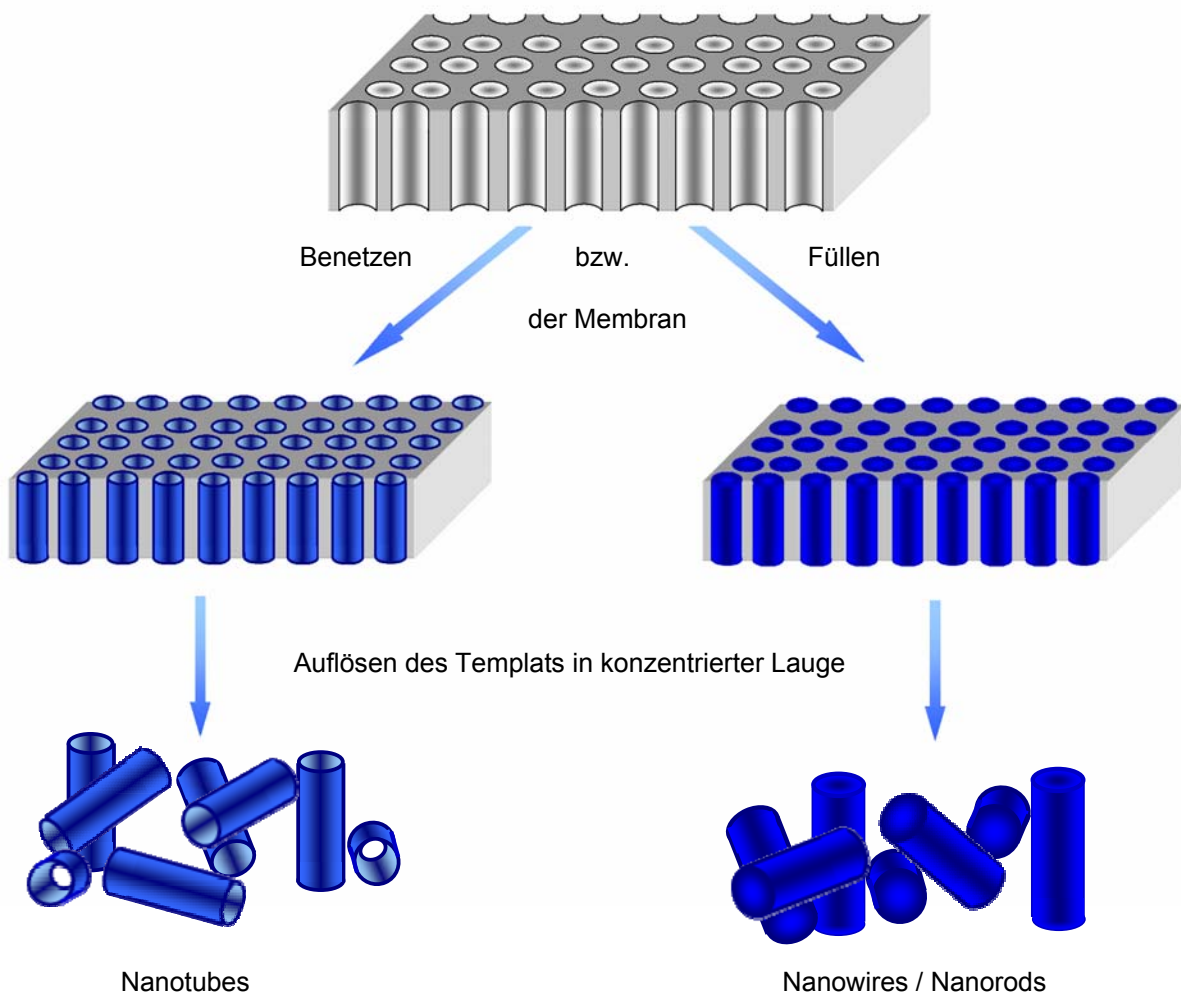


Abbildung 3: Wachstum von Nanoröhren bzw. Nanodrähten in vorgegebenen Templaten.

Die Poren können ebenfalls durch Flüssigkeitsinfiltration diverser Vorstufen gefüllt werden, welche in einem thermisch basierten Prozess in das Endmaterial überführt werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Synthese von Röhren mit variablem Durchmesser und Wandstärke.^[52a, 104] Nanotubes können ebenso durch Gasphasenmethoden wie CVD oder Atomic-Layer-Deposition (ALD) synthetisiert werden, wobei metallorganische Vorstufen in

ein Festkörpermaterial überführt werden. Die Kombination von ALD mit Membrantemplaten ist ein neuer Ansatzpunkt um eindimensionale Strukturen zu erhalten.^[105] Geladene Nanopartikel können ebenfalls durch Elektrophorese in die Membranporen eingebracht werden, wodurch polykristalline Drähte entstehen.^[106] Neben gas- und lösemittelbasiertem Füllprozess kann auch die direkte Füllung mit Materialien, insbesondere Metallen wie beispielsweise Bismuth durch Aufschmelzen bei niedrigen Temperaturen erfolgen, was hochkristalline Drähte liefert.^[107]

Nach dem Prozess der Füllung bzw. Benetzung der Poren wird die formgebende Membran durch konzentrierte Lauge aufgelöst und die hierdurch nicht angegriffene eindimensionale Struktur aus der Lösung extrahiert. Schematisch ist dieses Vorgehen in Abbildung 3 gezeigt. Bei der Verwendung von CNTs als Templat muss zumindest eine Seite des Röhrchens geöffnet sein. Die Füllung mit Salzen oder Metallen erfolgt durch Kapillarkräfte.^[108] Der Füllgrad ist sehr abhängig von der Dicke des Röhrchens und meist auf ein paar hundert Nanometer begrenzt. Das Entfernen des Kohlenstofftemplats um reine Nanodrähte zu erhalten ist im Vergleich zu Polycarbonat- oder Aluminiumoxidmembranen schwieriger.

Obwohl die erzeugten binären bzw. komplexeren Systeme in der Regel polykristallin sind, können unter speziellen Umständen bei einer elektrochemischen Abscheidung einkristalline Metalle und binäre Verbindungen erhalten werden. Dieses Verhalten wird der energetischen Bevorteilung einzelner Kristallfacetten bei bestimmten Spannungen zugeschrieben.^[109]

1.5.2.2 Weiche Template

Mesophasige Strukturen entstehen durch Selbstorganisation von Tensidmolekülen und bieten somit die Möglichkeit, 1D-Strukturen in hoher Quantität herzustellen. Die Tensidmoleküle bilden spontan bei einer kritischen Konzentration elongierte Mizellen aus, welche als weiches Templat verwendet werden können, um über chemische Reaktionen anisotrope Nanorods bzw. Nanowires zu synthetisieren.^[110] S. Mann konnte als Erster diese Möglichkeiten aufzeigen und präsentierte BaCrO₄ NWs, welche mit Hilfe selbstorganisierender Micellen hergestellt wurden und den Grundstein für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet legten.^[111] Neben der Möglichkeit der Tensidmoleküle vorgegebene Reaktionsräume zu schaffen, kann man unterschiedlich starkes Adsorptionsverhalten an bestimmte Kristallfacetten nutzen. So bindet ein Tensid, beispielsweise Cetyldimethylammoniumbromid, stärker an eine [100]-Goldoberfläche als an andere Kristallflächen und unterstützt somit das Wachstum in eine bestimmte Raumrichtung. Man

nutzt kristallflächenspezifische Verweildauer und Adsorptionsvermögen dieser Moleküle, um somit ein anisotropes Wachstum zu begünstigen. Hierbei werden Partikel vorgegeben, welche dann sukzessive zu einem 1D-Objekt aufgebaut werden können.^[112] Analog kann das 1D-Wachstum von Cadmiumsulfid bzw. -selenid durch Zugabe von Hexylphosphonsäure zu Trioctylphosphin unterstützt werden, da die Phosphonsäuregruppen stark an Cadmiumionen koordinieren und somit an unterschiedlich terminierte Oberflächen stärker bzw. schwächer angebunden werden. Kann das Tensid nicht alle Koordinationsstellen des Cadmiums absättigen oder ist es an Selen gebunden, so ist der Austausch schneller und ein Wachstum ist in diese Raumrichtung ausgeprägter, wie es im Falle der Wurtzit-Struktur in $\langle 00-1 \rangle$ -Richtung der Fall ist.^[113] Durch Variation der Wachstumstemperatur und Konzentration der Monomere kann zwischen der Zinkblende und Wurtzitstruktur gewechselt werden, wodurch eine Bildung von Tetrapods oder weiter verzweigten Materialien initiiert wird.^[114]

1.5.3 Elektrospinning

Die Methode dünne Fasern aus einer Polymerlösung zu erzeugen ist keine Entdeckung jüngerer Vergangenheit. Zwei grundlegende Arbeiten stammen von Bose und Rayleigh. Bose beschrieb 1745 die Aerosolerzeugung aus Flüssigkeitstropfen durch Anlegen hoher Potentiale und Rayleigh untersuchte die notwendige Ladungsträgerdichte, um die Oberflächenspannung zu überwinden.^[115] Die frühesten Patente zum Sprühen von Flüssigkeiten mittels elektrischer Ladung sind im ersten Jahrzehnt des neunzehnten Jahrhunderts an Cooley und Morton erteilt worden.^[116] Erste Patente zum Spinnen von Polymerfasern wurden 1934 beschrieben, jedoch dauerte es bis zum Anfang der neunziger Jahre bis dieses Verfahren erstmals kommerziell zur Herstellung von Membranen genutzt wurde.

Im Prozess wird eine Flüssigkeit (Polymer/Lösemittelgemisch oder geschmolzenes Polymer) durch eine Kapillare, die gleichzeitig als Elektrode fungiert und an der ein elektrisches Feld von $100-500 \text{ kVm}^{-1}$ anliegt, gepumpt. Die Distanz zur Gegenelektrode beträgt bei Stromflüssen im Bereich von Nano- bis Mikroampere 10-25 cm. Die Substrate zum Auffangen der hierbei gesponnenen Drähte sind in der Regel mit der Gegenelektrode verbunden. Die anliegende Spannung führt zu einer kegelartigen Verformung (Taylor-Kegel) des Tropfens, wobei der Taylor-Konus ab einer bestimmten kritischen Feldstärke instabil wird und einen Flüssigkeitsfaden an der Spitze des Kegels (auch Jet genannt) bildet. Auf dem Weg zur Gegenelektrode verdunstet das Lösemittel bzw. erstarrt die Schmelze und man erhält feste Fäden auf dem Substrat. Der Durchmesser der gesponnenen Fasern kann über einen weiten Bereich von einigen Mikrometern bis zu wenigen Nanometern variiert werden.

Dies klingt sehr trivial, jedoch ist die Morphologie der entstehenden Struktur von vielen Faktoren abhängig. Hierzu zählen polymerspezifische Parameter (Molekulargewicht, Glasübergangstemperatur und Löslichkeit), Polymerlösungseigenschaften (Viskosität, Viskoelastizität, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit, Konzentration und Dampfdruck des Lösemittels), Flussrate der Lösung, Feldstärke und Geometrie der verwendeten Elektroden.

Anorganische Strukturen lassen sich durch diese Methode über unterschiedliche Wege erzeugen. Einerseits bietet es sich an Kompositmaterialien unterschiedlichster Zusammensetzung zu synthetisieren, die beispielsweise Wirkstoffe durch zeitlich gesteuerte Degradation freigegeben bzw. bereits vorsynthetisierte Nanopartikel enthalten. Eine Reihe von Kompositdrähten wurde durch Kombination von Elektrosponnen mit dem Sol-Gel-Prozess hergestellt. Metallorganische Vorstufen werden hierbei in dem Polymer gelöst und mit der Polymerlösung gesponnen.^[117] In manchen Fällen ist ein Zusatz von stabilisierender Essigsäure von Vorteil, welche in situ einen Metall-Acetat-Komplex bildet und somit hydrolysestabiler ist. Metalloxiddrähte werden durch Kalzinieren der gesponnenen Polymerkompositfasern erzeugt. Dieses Verfahren ist recht universal einsetzbar und liefert polykristalline Oxide und Sulfide.^[118] Nanotubes wurden durch Kombination von zwei unabhängig voneinander betriebenen Quellen hergestellt, wobei eine Düse die andere umgibt und eine Interdiffusion verhindert werden muss. Somit können sowohl Kern-Schale-Strukturen unterschiedlicher Polymere als auch anorganische Nanoröhren, beispielsweise TiO_2 , durch Verwendung eines Mineralöls erzeugt werden.^[119]

1.5.4 Solid-Liquid-Solid- (SLS) und Supercritical-Fluid-Liquid-Solid-Mechanismus (SFLS)

Mit Hilfe eines Metallpartikels lassen sich in Lösung unter bestimmten Umständen eindimensionale Nanostrukturen herstellen. Die Unterscheidung zwischen dem Solid-Liquid-Solid-(SLS)- und dem Supercritical-Fluid-Liquid-Solid-(SFLS)-Mechanismus liegt hauptsächlich in den physikalischen Begebenheiten während des Wachstums. Beim SLS wird in einem organischen Lösemittel ein aus einem bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Metall (z.B. Bi, Sn, In) bestehender Partikel verflüssigt. Dabei wird der Metallkatalysator aktiv und agiert als Wachstumskeim für das bei der erhöhten Temperatur entstehende Produkt. Das meist als Vorstufe verwendete Metallalkyl zersetzt sich und bildet das Festkörpermaterial, welches an dem geschmolzenen Metallpartikel nukleiert. So war es möglich III/V- und II/VI-Halbleiter bei sehr geringen Temperaturen ($< 300 \text{ }^\circ\text{C}$) herzustellen.^[120] Diese Drähte können sehr dünn sein (4-10 nm), was wahrscheinlich durch die geringe

Löslichkeit des Nanodrahtmaterials im Katalysator bei niedrigen Temperaturen hervorgerufen wird.^[121]

Im Gegensatz hierzu benötigt man beim SFLS höhere Drücke (200-300 bar), die durch Autoklavieren erreicht werden, und sehr hohe Temperaturen von bis zu 500 °C (Hexan), um ein superkritisches Lösemittel zu generieren. Dieses Verfahren erlaubt die Herstellung von qualitativ hochwertigen Nanodrähten, die darüber hinaus sehr geringe radiale Abweichungen von weniger als $\pm 10\%$ aufweisen.^[21a] Die Darstellung von III/V- sowie Elementhalbleiter-Nanodrähten aus metallorganischen Vorstufen gelang unter Anwendung dieser Syntheseroute.^[21, 122]

1.5.5 Gasphasensynthesen

1.5.5.1 Vapor-Solid-(VS) Wachstum

Eine Möglichkeit die Bildung von eindimensionalen Strukturen aus der Gasphase zu erklären, bietet das Vapor-Solid-Modell. Hierbei geht man davon aus, dass die anisotropen Strukturen aus thermodynamischen und kinetischen Gründen in Abwesenheit von metallischen Katalysatoren entstehen. Bei einem anisotropen Wachstumsmodus nimmt man an, dass die gasförmigen Spezies bevorzugt an speziellen Kristallfacetten reagieren und sich dort anlagern (kinetisch und thermodynamisch) und das System darüber hinaus versucht, die Oberflächenenergie zu minimieren (thermodynamisch). Gasförmige Spezies adsorbieren dabei auf der Oberfläche und bilden den zum Wachstum nötigen Keim. Bei binären bzw. komplexeren Systemen müssen sich diese molekularen Kation-Anion-Fragmente so anordnen, dass die lokale Ladungshomogenität und strukturelle kristallgitterabhängige Anordnung gewährleistet sind. Weitere Abscheidung führt zu einem Wachstum der Keime, wobei Kristallflächen mit niedriger Oberflächenenergie bevorzugt gebildet werden, um die Gesamtenergie auf einen minimalen Wert zu reduzieren. Bei hohen Synthesetemperaturen bilden sich glatte Oberflächen, da die adsorbierten Fragmente genügend Mobilität besitzen, um an energetisch begünstigte Bereiche, wie Stufen und Versetzungen, zu diffundieren. Eine abgerundete Wachstumsfront lässt auf diesen Mechanismus schließen, da die Rundung durch atomare Defekte hervorgerufen wird.^[123] Nach Frank besteht die Möglichkeit eines defekt-induzierten Wachstumsmodells, wobei spezifische Defekte, wie beispielsweise Schraubenversetzungen, bekanntermaßen einen höheren Sticking-Koeffizient (vermehrte Abscheiderate) für gasförmige Spezies aufweisen.^[124] Dies geht mit einer erhöhten Reaktivität und Wachstumsrate an diesen Defekten einher. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass oxid-unterstützte Synthesen eindimensionaler Strukturen möglich sind, die einen

Vapor-Solid-Mechanismus vermuten lassen.^[16d, 125]

1.5.5.2 Vapor-Liquid-Solid (VLS) Mechanismus

Bereits in den frühen 60-er Jahren wurde von Ellis und Wagner die Synthese von Silizium-Whiskern (konusähnlich) im Mikrometermaßstab beschrieben.^[14d+e] Auf Basis dieser Entdeckungen wurde der so genannte „Vapor-Liquid-Solid“ Mechanismus postuliert. Als katalytisch aktiver Metallkeim wird meist Gold verwendet, jedoch wurde die Aktivität von anderen Metallen (Ag, Cu, Pt, Ga, In, Al, Pt, Co, Ni, Ni/Co, Fe/Co, Si/Fe, Ge/Fe) ebenfalls schon von Wagner und später von weiteren Gruppen beschrieben.^[14d+e, 126] Der Katalysator kann entweder durch Aufdampfen einer dünnen Schicht (1-5 nm) oder durch Aufbringen von Kolloidpartikeln definierter Größe erfolgen. Die so vorbereiteten Substrate werden aufgeheizt, so dass flüssige Tröpfchen entstehen, wobei die benötigte Temperatur durch Bildung eines eutektischen Gemisches reduziert werden kann (Si: 1414 °C; Au: 1064 °C; Si/Au: 363 °C).^[14p, 16, 127]

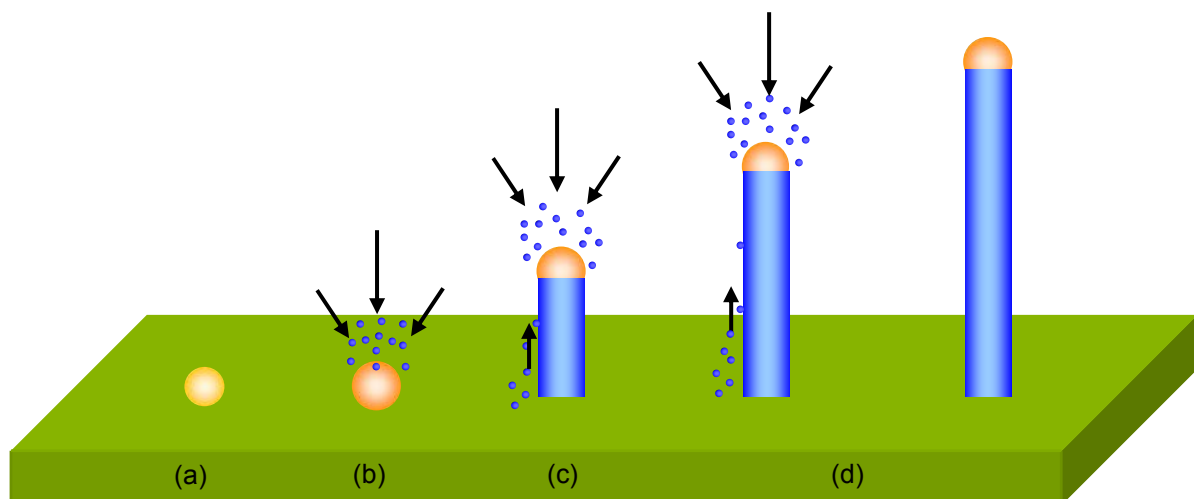


Abbildung 4: Skizze der unterschiedlichen Wachstumsschritte während eines VLS-Wachstums. Katalysatorpartikel (a) bildet eine flüssige Legierung / Schmelze (b), welche bei Übersättigung, mit der abgeschiedenen Spezies zur Nukleation eines Drahtes (c) führt. (d) Dieser Draht wächst solange die Versorgung mit gasförmigem Material gewährleistet ist.

In der Regel werden, abhängig vom binären Phasendiagramm des Metalls und Halbleitermaterials, Temperaturen im Bereich von 300-1000 °C verwendet. Im eigentlichen Wachstumsschritt strömt das gasförmige Nanodrahtmaterial oder eine Vorstufe in den Reaktionsraum. Durch einen weithin bekannten höheren Sticking-Koeffizient des flüssigen Tropfens ist die Abscheidung an dieser Stelle begünstigt. Dies führt zur Bildung einer

eutektischen Legierung bzw. Schmelze mit geringem Schmelzpunkt, die durch voranschreitende Einlagerung des Halbleitermaterials ab einem bestimmten Punkt übersättigt ist. Dabei wird das Halbleitermaterial an der Fest-Flüssig-Phasengrenzfläche in Form eines Kristalls ausgeschieden. Der flüssige Wachstumskeim bleibt hierbei an der Spitze der anisotropen Struktur und wirkt weiterhin als bevorzugte Wachstumsstelle des Drahtes (Abb. 4). Diese einzelnen Wachstumsschritte wurden für Ge bzw. Si NW-Bildung mittels in-situ TEM-Untersuchungen nachgewiesen.^[128]

Die radiale Ausdehnung korreliert, in der Regel, mit der vorgegebenen Größe der Katalysatorpartikel, jedoch wird zumeist beschrieben, dass die entstehenden Strukturen aufgrund des größeren Volumens des legierten Wachstumskeims einen etwas größeren Durchmesser als die eigentlichen Kolloide aufweisen.^[1a+b, 40b] Dieser mechanistische Vorschlag zur Bildung von Drähten mittels eines Katalysatortropfens ist sicherlich für Elementhalbleiter (Si und Ge) plausibel, jedoch müssen komplexere Interaktionen für binäre Systeme angenommen werden, da hierbei die Bildung einer flüssigen Legierung bzw. eines Komposits nicht zweifelsfrei nachgewiesen ist. Selbst Einkomponentensysteme von Germanium und Silizium sind darüber hinaus nicht trivial. So wurde durch in-situ TEM nachgewiesen, dass eine Verjüngung mit zunehmender Wachstumsdauer nicht, wie auf ein zuvor angedachtes konkurrierendes 2D Wachstum zurückzuführen ist, sondern auf eine Diffusion des Goldkatalysatorpartikels innerhalb einer das gesamte Substrat bedeckenden Gold-Monolage. Dies hat zur Folge, dass sich manche Drähte mit zunehmender Dauer verjüngen und andere auf deren Kosten ihren Durchmesser erhöhen.^[14k, 129] Die Diffusion kann durch Zufuhr einer sehr geringen Menge Sauerstoff auf ein Minimum reduziert werden.^[130] Für das binäre GaAs-System wurde ein kombinierter Wachstumsmodus beschrieben. Gallium löst sich in dem vorgegebenen Goldtropfen, wobei keine Durchmischung mit Arsen eintritt. Dieses migriert auf der Oberfläche zur Wachstumsfront an der sich ein einkristalliner GaAs-Draht bildet. Der hierbei vorliegende Wachstumsverlauf wird auch als Vapor-Solid-Solid (VSS) Mechanismus bezeichnet. Aus der Gasphase bildet sich ein Feststoff, welcher auf der Oberfläche diffundieren kann und an einer Fest-Flüssig-Phasengrenze zum Wachstum eines Einkristalls führt.^[31a] Jedoch wurde gezeigt, dass InAs NWs auf einem InAs Substrat lediglich solange wachsen, wie der Katalysatorpartikel im festen Zustand ist. Das Nanodrahtwachstum kann durch eine Diffusion der materialbildenden Spezies zu einer energetisch begünstigten Wachstumszone eintreten, welche sich an der Phasengrenze zwischen Au/In-Legierung und anorganischem Substrat- bzw. Nanodrahtmaterial befindet.^[131] Darüber hinaus wurde für InAs und InGaAs eine Oberflächendiffusion beschrieben, welche zur Nanodrahtlänge und chemischer

Zusammensetzung beiträgt. In-Spezies haben eine höhere Mobilität auf GaAs Oberflächen und diffundieren somit viel weiter als Ga-Fragmente, was sich auf die Zusammensetzung der entstehenden Drähte auswirkt. Im Einzelnen wurde die Abhängigkeit der Diffusion von verfügbarer Diffusionsfläche pro Draht, III/V-Mischungsverhältnis der Precursoren und Einfluss von Dotierelementen eingehend untersucht.^[132] Abschließend sollte die Beobachtung der Abhängigkeit von Fest- und Flüssigphase des Katalysators erwähnt werden. Ge Nanodrähte wachsen wie vorab beschrieben nach dem VLS Mechanismus oberhalb einer gewissen Temperatur. Abkühlen während des Wachstumsprozesses enthüllt verschiedene einflussreiche Parameter, welche bestimmen, ob das Wachstum tatsächlich durch einen flüssigen Katalysator verursacht wird. Hierbei wurde gezeigt, dass Katalysatoren von Drähten geringen Durchmessers viel schneller verfestigen als größere, wobei die Verflüssigung ebenfalls durch höheren Partialdruck des Precursors erfolgen kann. Man beobachtet bei festem und flüssigem Katalysator ein NW-Wachstum, jedoch ist die Geschwindigkeit bei einem geschmolzenen Tropfen viel höher.^[133]

1.6 Materialtransport in der Gasphase

1.6.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die wohl bekannteste und industriell am häufigsten angewendete Sputtertechnik wird hierbei nicht näher behandelt, da diese für die Erzeugung eindimensionaler Strukturen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Nanowires und Nanobelts können durch eine Sublimationsreaktion, also einen rein *physikalischen Transport*, bei höheren Temperaturen hergestellt werden.

Hierzu wird das Zielmaterial innerhalb der heißesten Zone eines Hochtemperaturofens, meist ein Röhrenofen, in einem Aluminiumoxidschiffchen vorgelegt und mittels eines Gasstromes zu einer Kondensationsregion transportiert, wobei die Morphologie des entstehenden Kondensationsprodukts stark von variablen Parametern, wie Temperatur, Druck, Substrat, Gasphasenzusammensetzung und Abscheidedauer abhängig ist. Illustriert findet man eine schematische Skizze in Abbildung 5. Der maximal erreichbare Enddruck bei diesen Systemen ist meist in der Region von $\sim 10^{-3}$ mbar, was durch die verwendeten Drehschieberpumpen vorgegeben ist. Dieser Druck wird oftmals durch den Einsatz eines Trägergasgemischs zur Erzeugung der 1D-Struktur nicht erreicht. Mehrere Substrate befinden sich stromabwärts in Regionen geringerer Temperatur, welche zum „Aufsammeln“ der Reaktionsprodukte dienen. Darüber hinaus ist auf die Stabilität des

eingesetzten Materials zu achten, da Nebenreaktionen wie eine ungewünschte Reduktion bzw. Zersetzung eintreten kann und somit kein rein physikalischer Transport möglich ist.^[134]

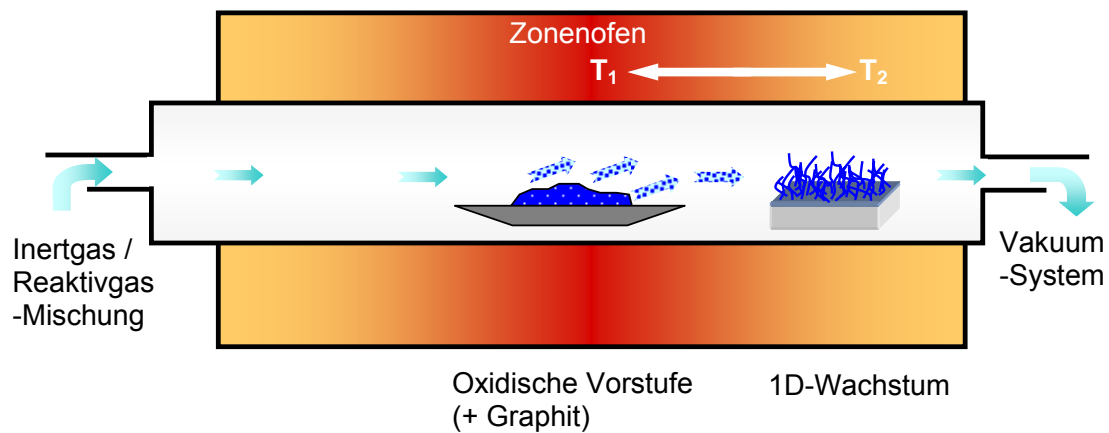


Abbildung 5: Schematischer Aufbau zur Hochtemperatursublimation bzw. Carbothermalsynthese eindimensionaler Strukturen.

Ein Musterbeispiel für diesen Sachverhalt bietet das Zinnoxidsystem, worauf in einem späteren Kapitel explizit eingegangen wird. Die Disproportionierung von SiO kann analog zur Synthese von Si Nanodrähten verwendet werden.^[135] Die benötigte Temperatur richtet sich hauptsächlich nach dem verwendeten Precursormaterial und ist gewöhnlich etwas niedriger als die angegebene Schmelztemperatur. Die Flüchtigkeit der Vorstufe wird entweder durch Verdampfungsrate oder Druckmessung bestimmt.

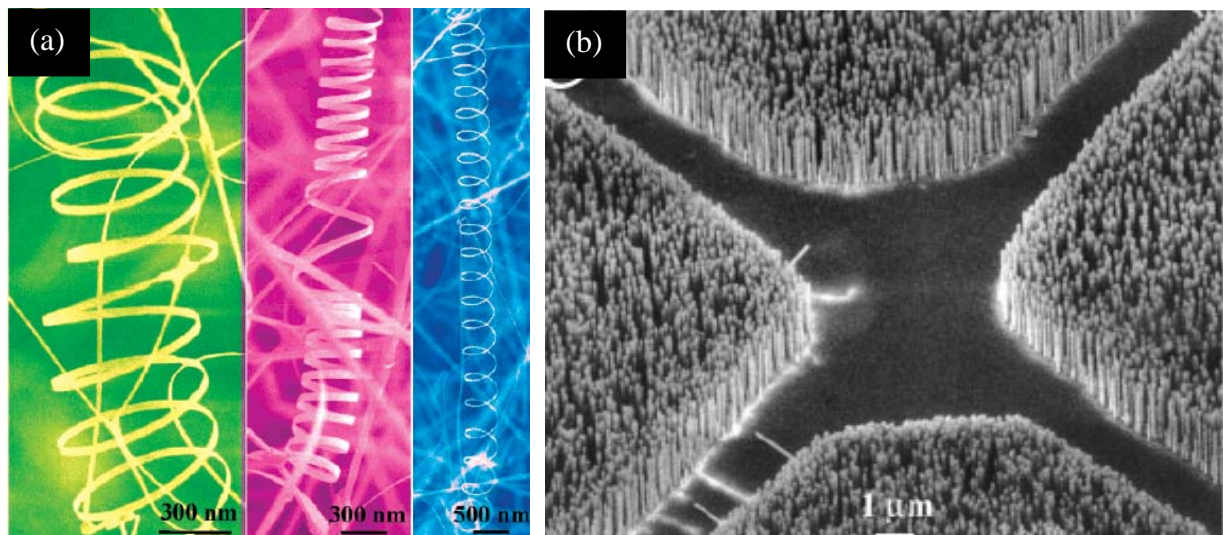


Abbildung 6: (a) Gasphasentransport-Synthese von Nanohelices aus ZnO-Nanobelts^[65a] und (b) gerichtete ZnO-Nanodrähte^[10c], die durch Carbothermalsynthese hergestellt wurden.

Die Temperatur ist bei einzonig beheizbaren Röhrenöfen stark von der Entfernung zum

Mittelpunkt der Heizzone, in der sich das zu verdampfende Material befindet, abhängig und fällt zum Rande hin ab. Das Temperaturprofil kann zudem durch Einbringen eines Kühlfingers bzw. durch Verwendung eines Mehrzonenofens variiert werden. Die Verdampfungszeit ist ebenfalls ein wichtiger Faktor, da sich nicht nur die Menge des Produkts, sondern auch die Morphologie mit der Zeit ändern kann. Darüber hinaus ist das thermische Verdampfen sowie die Zusammensetzung der synthetisierten Strukturen stark von der Sauerstoffkonzentration abhängig.^[123, 136]

Die *Carbothermal-Synthese* hingegen nutzt die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs, der zu Kohlenmonoxid oxidiert wird. Die hierbei entstehenden metallischen Spezies bzw. Suboxide werden in der Gasphase transportiert und bilden mit dem in der gasförmigen Atmosphäre befindlichen Reaktivgas das Festkörpermaterial.^[137]

1.6.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bottom-Up-Synthesen unterschiedlichster Materialien können mittels *chemischer Gasphasenabscheidung (CVD)* erfolgen. Der Vorteil gegenüber den physikalischen Methoden ist die Möglichkeit, komplexe Substratgeometrien gleichmäßig zu beschichten. Hierbei wird ein Feststoff durch eine zugrunde liegende chemische Reaktion in der Gasphase auf eine beheizte Oberfläche aufgebracht. Chemische Reaktionen, die beim CVD-Prozess auftreten, umfassen thermische Zersetzung (Thermolyse), Hydrolyse, Oxidation, Reduktion, Disproportionierung, Nitrierung und Carborierung. Diese Prozesse können entweder getrennt voneinander oder in Kombinationen zur Festphasenabscheidung verwendet werden. Des Weiteren müssen unterschiedliche Einflüsse während des Verfahrens berücksichtigt werden. Hierbei sind chemische, thermodynamische und kinetische Einflüsse, Flussdynamik und gegebenenfalls Plasmaphysik in einem Prozess involviert und müssen beachtet werden. Die wichtigsten Reaktionsinitiatoren sind thermische, photolytische und plasma-induzierte Aktivierung. Die zugeführten Energiebeiträge (Substrattemperatur gegebenenfalls Photonen- bzw. Plasmaenergie) sollten in der Summe zur Überwindung der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion ausreichen. Als Vorstufen werden hauptsächlich Metallhalogenide, Hydride und metallorganische Verbindungen verwendet. Die Voraussetzungen für geeignete Vorstufen sind ein hinreichend hoher Dampfdruck bei moderaten Temperaturen, adäquate Abscheideraten, ein kontrollierbarer Zersetzungsprozess, geringe Toxizität und einfache Handhabung des Precursors sowie der Nebenprodukte, niedrige Herstellungskosten und Zersetzungstemperaturen.^[138] Der eigentliche CVD-Prozess ist sehr stark von der vorliegenden Flussdynamik der gasförmigen Komponenten abhängig. Die Reaktorgeometrie gibt gewisse

dynamische Flussprofile vor, die durch genaue Berechnungen und Reaktordesign gesteuert werden können.

Die Abfolge der bei einem CVD-Prozess ablaufenden Verlaufsschritte umfasst das Eintreten der gasförmigen Spezies in den Reaktionsraum durch erzwungenen Fluss, Gasdiffusion durch die Grenzschicht, Gaskontakt mit der Oberfläche, Abscheide- bzw. Zersetzungsreaktion auf der Substratoberfläche und Wegdiffusion der gasförmigen Nebenprodukte durch die Grenzschicht. Die Dicke der Grenzschicht ist abhängig von der Flussgeschwindigkeit und dem Prozessdruck während des Abscheidenvorganges. Bei hohen Drücken bzw. Temperaturen ist die Grenzschicht dicker als bei niedrigen. Bei einer Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Anzahl der Moleküle die durch die Grenzschicht diffundieren spricht man von einem Massetransport limitierten Prozess, da alle Precursormoleküle bei höheren Temperaturen sofort auf dem Substrat zersetzt werden und die Diffusion der reaktionsbestimmende Schritt ist. Bei niedrigen Temperaturen wird der Prozess durch kinetische Einflüsse nahe bzw. auf der Oberfläche kontrolliert.

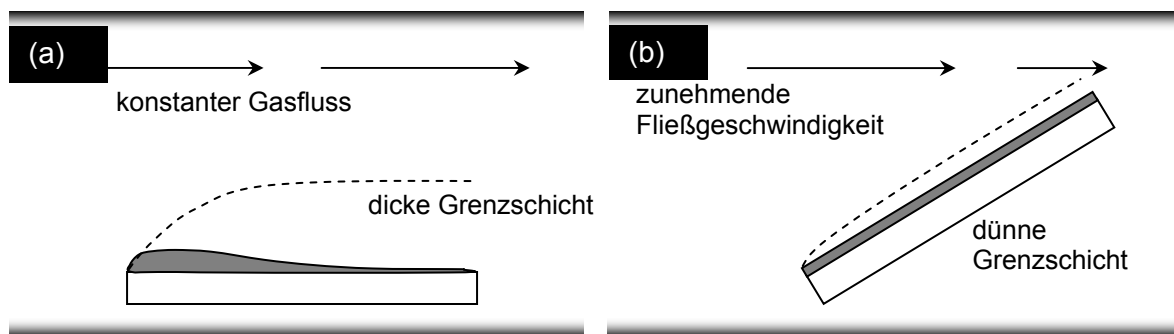


Abbildung 7: Schichtdickenevolution in einem tubularen Reaktor mit dem Substrat (a) parallel zum Gasfluss und (b) gekippt zur Flussrichtung.

Diese Effekte der Bildung einer Grenzschicht und diffusionsbedingte Einschränkungen der Abscheiderate sind bei niedrigen Prozessdrücken nicht so ausgeprägt, da das Diffusionsvermögen eines Gases umgekehrt proportional zu dem herrschenden Druck ist. Der zuvor beschriebene Sachverhalt kann durch die Bildung einer Schicht in einem röhrenförmigen Rezipienten verdeutlicht werden. Liegt das Substrat planar waagrecht zur Flussrichtung wird eine inhomogene Schichtdicke erzielt, was hauptsächlich durch das Anwachsen der Dicke einer Grenzschicht verursacht wird (Abb. 7). Dreht man jedoch das Substrat so, dass es in einem bestimmten Winkel zur Gasflussrichtung steht, wird die Geschwindigkeit des Gasstromes durch die Engstelle erhöht, die Grenzschichtdicke verringert und somit kann eine homogenere Schichtdicke erhalten werden.^[139] Diese Konfiguration wird aufgrund der vorab beschriebenen Sachverhalte in der vorliegenden Arbeit verwendet.

1.7 Ortsselektive Synthese von Nanodrähten

Die Positionskontrolle von Nanostrukturen kann durch Gasphasenreaktionen unter Mithilfe eines Katalysators erreicht werden. Die hierbei resultierende Nanostrukturierung ist keinesfalls auf die zeit- und kostenintensive Elektronenstrahl-Lithographie beschränkt, da kommerzielle Gesichtspunkte ebenso bei der Entwicklung von Zukunftstechnologien in Betracht gezogen werden müssen. Die Position des katalytisch aktiven Metalls kann durch unterschiedliche mehr oder minder akkurate Methoden vorgegeben werden.^[140] Nanowires werden nur an vordefinierten Stellen via VLS-Mechanismus oder eng verwandten katalysatorbasierten Bildungsmodi aufgewachsen. Des Weiteren wird das vorgegebene Katalysatormuster repliziert, wobei der Durchmesser der entstehenden Nanostrukturen in der Regel mit der Größe des Katalysatorpartikels korreliert.

1.7.1 Nanokristall-Anordnung aus Kolloidlösungen (Nanoimprint-Lithographie)

Im Labormaßstab synthetisierte bzw. kommerziell erhältliche Lösungen beinhalten Metallpartikel, deren Durchmesser sehr gut kontrollierbar ist (2-50 nm) und eine sehr geringe Größenverteilung aufweist. Der Einsatz solcher Kolloide bietet eine einfache Möglichkeit, Wachstumskeime in der Größenordnung von wenigen Nanometern ohne Elektronenstrahl-Lithographie herzustellen. Dies erlaubt eine durchmesserkontrollierte Nanodrahtsynthese bei ansonsten gleichen Wachstumsparametern, deren areale Dichte durch die Konzentration der Kolloidlösung gesteuert werden kann. Wichtige Faktoren, welche die homogene Verteilung auf einem Substrat beeinflussen, sind dessen Oberflächenbenetzbarkeit (hydrophil oder hydrophob) und die Beschaffenheit des Lösungsmittels, welches eine Agglomeration während des Trocknungsvorgangs verhindern sollte. Eine Ortsselektivität wird mittels einer Zwischenschicht erreicht, die die Oberflächenladung der Metallpartikel zur elektrostatischen Anbindung nutzt. Hierfür eignet sich beispielsweise Poly-L-Lysin, das aufgrund seiner positiven Ladungen in der Lage ist negativ geladene Goldkolloide auf der Oberfläche zu binden.^[14a]

Die gezielte Auftragung des Linkers kann beispielsweise durch *Nanoimprint-Lithographie* erfolgen. Diese Methode stellt eine kostengünstige Alternative zur im Folgenden besprochenen Elektronenstrahl-Lithographie dar. Der hierfür notwendige Stempel wird mittels eines Polymers, in der Regel Polydimethylsiloxan (PDMS), aus einem vorstrukturierten Master hergestellt und im nächsten Prozessschritt mit dem zu druckenden Material benetzt. Der so erhaltene Stempel fungiert als Substanzüberträger auf das eigentliche Substrat. Beim Drucken sollte das zu übertragende Material bessere Haftung auf

dem Substrat als auf dem PDMS-Träger besitzen bzw. dessen Bedeckung sollte mehr als eine Monolage betragen. Entweder wird das gedruckte Muster nun als spätere Opferschicht, welche wiederum entfernt wird, genutzt oder es enthält das Strukturmaterial bzw. eine Haftvermittlerschicht für eine nachträgliche Immobilisierung, z.B. das vorher angesprochene Poly-L-Lysin. So können Drähte gleichen Durchmessers an selektiv vorbestimmte Stellen aufgewachsen werden, was von großem Interesse für die im Folgenden besprochenen Anwendungen ist.^[141]

Nanoimprint-Lithographie kann weiterhin verwendet werden, um sukzessive Monolagen von selbstorganisierten Partikelschichten zu entfernen und somit die Oberflächen zu strukturieren.^[142] Ebenso können selbstorganisierende Monolagen strukturiert und mit bestimmten funktionellen Eigenschaften adressiert werden.^[143] Die areale Dichte der Au-Keime wurde für InP NWs ebenfalls durch eine Druckmaske beeinflusst und die Konkurrenzfähigkeit zur folgenden Elektronenstrahl-Lithographie gezeigt.^[144] ZnO NWs bis zu einem Durchmesser von 12 nm konnten so in linienförmiger Anordnung erhalten werden.^[145] Konkurrenzfähig zur linienförmigen Anordnung durch die druckbare Lithographie kann ebenso ein auf Monolagen von Partikeln beruhendes Verfahren eingesetzt werden. Das Substrat wird in das von Kolloiden benetzte Wasser eingetaucht und langsam schrittweise herausgezogen, wobei sich die Partikel linienförmig aufgrund der wechselnden Zuggeschwindigkeit anordnen. Der Wasser-Substrat-Benetzungswinkel ist hierfür ausschlaggebend und kann durch Zugabe von Polymeren eingestellt werden. Das Wachstum von wohl definierten Si-Nanowire-Linienstrukturen belegt die Tauglichkeit des Anordnungsschemas in der Praxis.^[146]

1.7.2 Gasphasenabscheidung von Katalysatoren durch vorgegebene Masken

Metallkatalysatoren lassen sich ebenso durch Gasphasenprozesse auf erwünschte Substrate aufbringen. Die Metalle werden in der Regel durch sputtern (Anlegen einer Hochspannung zwischen zwei Elektroden in einer Argonatmosphäre) eines vorgegebenen Metalltargets in die Gasphase gebracht und scheiden sich auf den umgebenen Flächen ab. Dies ist nicht selektiv und bedarf der Verwendung von Masken, welche einzelne Bereiche des Substrats abschirmen. Diese Maskierung kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen, die sich in ihrer Präzision und dem Herstellungsaufwand stark unterscheiden.

Die so genannte *Nanosphere-Lithographie* basiert auf der selbstorganisierten Anordnung von Partikelmonolagen (SAM) mit Durchmessern im Submikrometer-Bereich. Gewöhnlich werden entweder kommerziell erhältliche Siliziumoxid- oder Polystyrolkugeln (PS) mit geringer Teilchengrößenverteilung verwendet. Eine Monolage erzeugt nach dem

Aufdampfen ein hexagonales Muster aus dreieckigen Metallflächen auf dem Substrat, deren Fläche und Abstand mit der verwendeten Partikelgröße korreliert. Ebenso kann die Strukturierung durch eine zweite Monolage variiert werden, wodurch bei gleicher Partikelgröße hexagonale Spots erzeugt werden, die darüber hinaus kleinere Flächen bedecken.^[147]

Weiterhin lässt sich diese Technik mit metallinduziertem Ätzen verbinden, wodurch man geordnete Nanodrahtstrukturen aus dem Substratmaterial erhält.^[148] Aufdampfen der Metallschicht und Belegung mit einer Oktadekanthiol selbstorganisierten Monolage (SAM), die teilweise durch Polystyrolkugeln geschützt wird, kann ebenfalls als inverse Strategie zur Erzeugung eines Musters dienen. Die PS-Kugeln werden etwas angeschmolzen, wodurch sie ihre Größe verringern und auf der Oberfläche besser haften, bevor die Oktadekanthiolschicht im Sauerstoffplasma entfernt wird. Die im nächsten Prozessschritt im Ultraschallbad entfernten PS-Kugeln schützen hierbei die Thiolschicht, welche ihrerseits wiederum in einer nasschemischen Ätzprozedur das darunter befindliche Gold schützt und so Goldinseln erzeugt werden, auf denen Nanodrähte wachsen können.^[149]

Die schwierige Erzeugung von Partikel-SAMs auf hydrophoben Oberflächen, wie beispielsweise GaN, kann mit einer SAM-Maskenvordefinition auf einer hydrophilen Oberfläche umgangen werden. Die so entstandene selbstorganisierte Schicht wird mit Gold bedampft, was eine partikelbasierte Membran erzeugt, die in Wasser abgelöst und mit dem zu strukturierenden Substrat "herausgefischt" wird. Ein weiteres Sputtern liefert anschließend wiederum eine hexagonale Katalysatorfläche, die jedoch aus Au-Inseln geringerer Fläche (≥ 30 nm) besteht, da das bei der Erzeugung der Membran benötigte Metall die Lücken verkleinert.^[150]

Anodisierte-Aluminiumoxid-Membranen, wie vorab bei den Wachstumsmodi beschrieben, werden ebenfalls erfolgreich als strukturdirigierendes Templat eingesetzt. Vorab werden die Membranen verdünnt und die Poren geöffnet, durch die eine Metallabscheidung erfolgen kann. Große Gebiete können durch dieses Verfahren mit Partikeln dekoriert werden, jedoch sind Inhomogenitäten in der Porenanordnung auf größeren Flächen durch den Herstellungsprozess der Membran vorgegeben.^[17b, 151] Nanodrähte, die mit Metallkatalysatoren mittels dieser Maskentechnik erzeugt werden, haben eine viel geringere Durchmesservariation als solche, die durch einfache Metallfilmabscheidung vor dem Wachstum entstehen.^[152]

Metallmembranen sind im Vergleich zu den zuvor besprochenen AAO-Analoga weniger anfällig gegenüber Brüchen. Sie können durch Metallabscheidung auf die Aluminiumoxidmaster, elektrochemische Bedeckung der Porenwände und nachfolgendes

Auflösen des Oxids in konzentrierter Lauge hergestellt werden. Der Porendurchmesser und die damit verbundene Ausdehnung der aufgedampften Metallflächen kann durch die Menge des elektrochemisch abgeschiedenen Goldes an den Porenwänden vorbestimmt werden.^[62f, 153]

1.7.3 Strahlungs-basierte Lithographietechniken

Die wahrscheinlich bekannteste Form der Lithographie zur Nanostrukturierung ist die *Elektronenstrahl-Lithographie*. Hierbei wird ein Photolack auf eine Oberfläche aufgebracht und selektiv belichtet bzw. entwickelt, wodurch sich seine Löslichkeit ortsselektiv verändert und bestimmte Bereiche aufgelöst werden können. Die erhaltene strukturierte Lackschicht kann entweder dazu dienen an den lacklosen Positionen einen darunter befindlichen Metallfilm durch Ätzprozesse zu entfernen oder sie dient als Schablone zur Abscheidung einer Metallschicht. Im letzten Schritt wird der Rest des Photolacks entfernt. Im Falle des Aufdampfprozesses löst sich die unerwünschte Metallschicht mit dem Photolack von der Oberfläche. Strukturen bis in den Bereich von bis zu 10-30 nm können durch diese Technik realisiert werden. Ebenso können Ätzprozesse dazu verwendet werden, sehr homogene Nanodrähte des Substratmaterials durch diese Schablonen zu erzeugen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass man eine 2. Schutzschicht ätzt, beispielsweise SiO₂, und in den verbleibenden Mustern ein Material abscheidet, welches durch Auflösen des SiO₂ freistehend auf der Substratoberfläche verbleibt.^[29, 154] Die Elektronenstrahl-Lithographie ist aufgrund des notwendigen apparativen Aufwands, der zeitintensiven Herstellung (geringer Durchsatz) und des nicht langzeitstabilen Elektronenstrahls nur limitiert für den industriellen Einsatz geeignet.

Ebenso sind *Photo-Lithographie* und *Laserinterferenz-Lithographie* zur Herstellung strukturierter Substrate geeignet, aber aufgrund ihrer Ähnlichkeiten zur Elektronenstrahl-Lithographie wird hierauf nicht explizit eingegangen.^[155]

1.7.4 Weitere Katalysatorpositionierungsmethoden

Einzelne Goldpartikel können ebenfalls auf einer Oberfläche manipuliert und positioniert werden. So können Partikel aus einem Gold-Aerosol auf einer Oberfläche mittels einer AFM Spitze an gewünschte Orte verschoben werden. Die Positionierung ist zwar sehr akkurat, aber die Wirtschaftlichkeit ist sehr gering. Sie ermöglicht jedoch grundlagenorientierte Studien der Nanodrahtevolution ausgehend von ausgewählten Wachstumskeimen.^[156] Ebenso können Aerosolpartikel an schon vorhandenen Nanodrähten abgeschieden werden,

indem vorab ein Polymer auf die Oberfläche aufgebracht wird und dadurch die Nanowirebasis und ein Teil des Drahtes selbst nicht mit den Goldkeimen bedeckt werden. So tritt das Wachstum von einer zweiten Generation von Nanodrähten erst ab einer bestimmten Höhe an den Drähten der ersten Generation ein.^[157] Dicht angeordnete eindimensionale Kern-Schale-Strukturen, deren Schale durch selektives Ätzen entfernt wird, können ebenfalls als Schablone verwendet werden. Hierbei bleibt nur an der Grenzfläche zwischen Substrat und Nanodrahtkern ein Schalenrest bestehen. Die weggeätzten Bereiche bilden linienförmige Schablonen. Durch Aufdampfen wird der Katalysator aufgebracht, wobei der Abstand der entstehenden Linien mit der vorgegebenen Nanodrahtdicke korreliert.^[158]

1.8 Komplexe 1D Nanostrukturen

Die Gasphasensynthese bietet gute Möglichkeiten radiale (Kern-Schale) und axiale (segmentierte) Heterostrukturen unterschiedlicher Materialien mit scharf definierten Grenzflächen darzustellen.^[159] Diese 1D-Strukturen sind interessante Elemente für diverse Anwendungen, die im späteren Verlauf näher beschrieben werden. Darüber hinaus können ebenso hierarchische Heterostrukturen undefinierter Orientierung und epitaktisch gewachsene komplexe Anordnungen realisiert werden (Abb. 9).

1.8.1 Axiale Heterostrukturen

Das katalysatorunterstützte Wachstum ist die beste Möglichkeit einkristalline Heterostrukturen darzustellen. Nanodrähte aus Membranen sind meist polykristallin und darüber hinaus ist eine definierte Anordnung einzelner Strukturen auf Substraten nicht realisierbar. CVD mittels metallorganischer Vorstufen ist für diese Zwecke das geeignetste Verfahren. Für axiale Heterodrähte ist eine große Divergenz im Durchmesser nicht erwünscht, was voraussetzt, dass die verschiedenen materialbildenden Spezies entweder annähernd gleiche Löslichkeiten im Katalysatortropfen aufweisen, oder zumindest der gleiche Wachstumsmechanismus vorliegt. Weiterhin sollten die beiden Komponenten unter Verwendung des identischen Katalysators bei gleichen Abscheidebedingungen wachsen.

Durch unterschiedliche Gasphasenkomposition kann die Zusammensetzung im Festkörpermaterial gesteuert und somit durch variierende Abscheidezeiten und Wachstumsraten die Zonendicke exakt vorherbestimmt werden. Der Übergang zwischen den einzelnen Segmenten ist oft nicht atomar scharf bzw. die elementare Zusammensetzung weist einen Gradienten auf, der sich über einen Bereich von mehreren Nanometern

erstrecken kann.^[161a] Diese Kompositionsvariation kann dafür verantwortlich sein, dass Materialkombinationen mit sehr unterschiedlichen Gitterparametern, wie GaAs/GaP, trotzdem als segmentierte Einkristalle erhalten werden können, da sich Spannungen durch den Übergang (Gitteraufweitung) abbauen und somit keine Kristallfehler auftreten. Wiederholen der Abscheidefolgen führt zu Überstrukturen mit definierter Abfolge der monokristallinen Bereiche. Unterschiedlichste Materialien können mit diesem Verfahren erzeugt werden, jedoch müssen für vollkommen geordnete Strukturen die Gittervoraussetzungen, wie gleiches Kristallsystem und annähernd gleiche Gitterparameter, gegeben sein. Nanodrähte, die mit exzellenter Kontrolle hergestellt werden können, umfassen hauptsächlich Materialkombinationen von Si-Ge-, Si-III/V und III/V-III/V-Halbleitern.^[14], 160, 161]

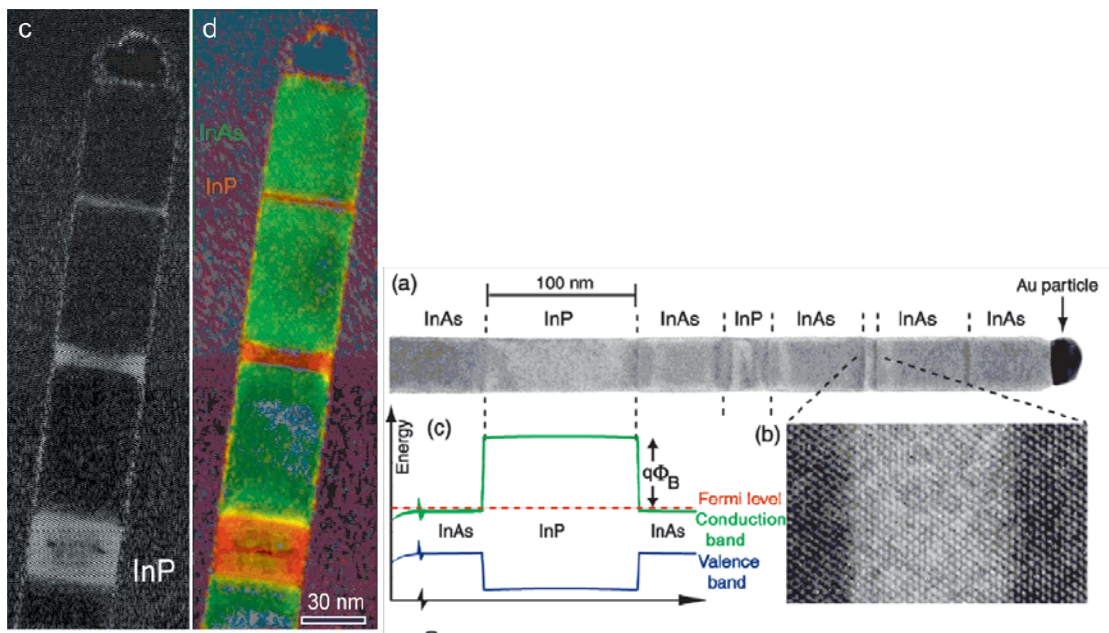


Abbildung 8: InAs-InP-Nanowire-Heterostrukturen von Samuelson et al..^[161b]

Dip-Pen-Lithographie mittels Rasterkraftmikroskopie erlaubt die chemische Konvertierung eines nitridischen in einen oxidischen Halbleiter mit wohldefinierten Abständen der Segmente.^[162] Metall-Halbleiter-Strukturen sind durch einen anderen Ansatz synthetisiert worden. Vorab gebildete Si NWs bilden nach einem Temperprozess mit selektiv aufgedampftem Nickel atomar-scharf segmentierte Si-NiSi-Si-Drähte, die durch eine Reaktion der beiden Elemente entstehen und einkristalline NiSi-Bereiche ausbilden.^[163]

Heterostrukturen von Si NWs mit CNTs wurden bereits 1999 beschrieben und zeigen die Bandbreite der zu kombinierenden Materialien, wenn kein struktureller Zusammenhang der Segmente angestrebt wird.^[164] Des Weiteren können eine Vielzahl von Heterostrukturen

mittels elektrolytischer Abscheidung in Membranen erzeugt werden, welche jedoch meist auf Metalle beschränkt sind oder polykristalline Segmente liefern, die direkt abgeschieden oder durch nachträgliche chemische Reaktion in das gewünschte Material konvertiert werden.^[165]

1.8.2 Radiale Heterostrukturen

Radial-segmentierte Nanodrähte entstehen meist in zwei Wachstumsschritten und werden aufgrund ihres Aufbaus auch als Kern-Schale-Strukturen beschrieben. Der erste Schritt ist das Wachstum des Kerns, welcher, unter Vernachlässigung der Schalendicke, die Länge der gesamten Struktur vorgibt. Im Folgenden wird, analog zur Erzeugung von Schichten auf planaren Substraten, auf der gesamten Oberfläche Material abgeschieden. Bei hoher Kristallinität der Nanowireoberfläche können unter kontrollierten Bedingungen epitaktische Schalen aufgewachsen werden, jedoch werden in der Regel polykristalline Schalen erzeugt. Im Vergleich zu „reinen“ Nanodrähten können elektrische und optische Eigenschaften durch Bandstrukturbeeinflussung gesteuert werden. In diesem Zusammenhang ändern sich beispielsweise die Charakteristika, wie Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und elektrischen Leitfähigkeit, von Elementhalbleiter-Feldeffekt-Transistoren, wenn eine epitaktische Hülle aufgewachsen wird.^[166] Kern-Multischalen-Anordnungen von III/V-Halbleitern konnten in einer Abfolge von unterschiedlichen Schalenzusammensetzungen so abgestimmt werden, dass variable Lichtemissionen im Wellenlängenbereich von 365-600 nm resultieren.^[167] Durch Spannungen kann die Bandstruktur beeinflusst werden, welche durch Feintuning der Schalenzusammensetzung erreicht wird.^[168] Epitaktische II/VI-III/V (ZnO/GaN) Heterostrukturen sind ebenfalls durch einen Zweistufenprozess herzustellen.^[169] Materialkombinationen sind hierbei nicht vorgegeben, so dass beispielsweise annähernd jedes Material via Gasphasenmethoden auf einen existierenden Kern aufgebracht werden kann. Nanoröhren können durch Auflösen des Kerns einer Kern-Schale Struktur erzeugt werden, wie exemplarisch für Si/SiO₂ bzw. MgO-Kern und unterschiedlich epitaktisch gewachsene Schalenmaterialien YBa₂Cu₃O_{6,66}, PbZr_{0,58}Ti_{0,42}O₃, La_{0,67}Ca_{0,23}MnO₃ sowie Fe₃O₄ beschrieben wird.^[141, 170] Weitere Kombinationen, wie beispielsweise Ga₂O₃/TiO₂, CdS/Si und ZnO/Al₂O₃ beinhalten polykristalline oder amorphe Schalen, welche durch physikalische Abscheidung erzeugt und teilweise in Einkristalle konvertiert werden können.^[171] Die Zersetzung einer einzelnen chemischen Verbindung wird ebenfalls erfolgreich zur Synthese von Ge/Si-N-C via CVD Methoden verwendet.^[172] Elektrochemische Abscheidungen erlauben die Herstellung von Metall-Halbleiter-Kern-Schale-Strukturen in Membranen, wobei eine halbleitende Schale durch Oberflächenoxidation einer Metallstruktur erzeugt wird.^[173]

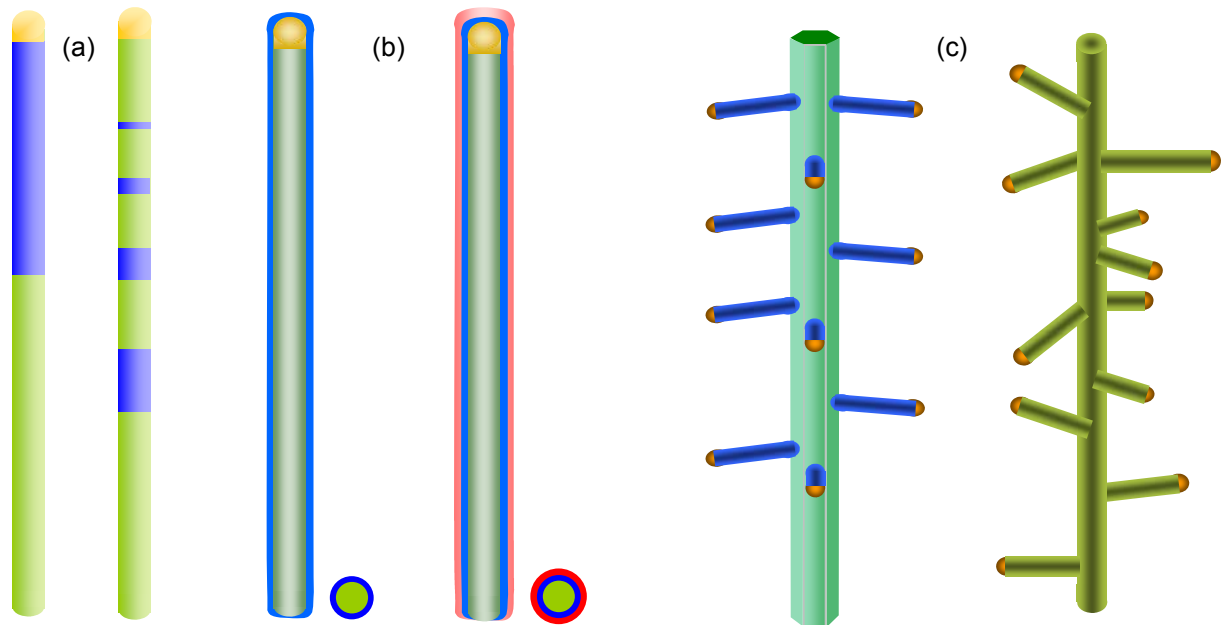


Abbildung 9: Schematische Darstellung komplexer eindimensionaler Strukturen, mit (a) axialen und (b) radialen Heterostrukturen sowie (c) gerichteten bzw. ungeordneten hierarchischen Strukturen.

1.8.3 Hierarchische Strukturen

Unter hierarchischen Strukturen versteht man komplexe Geometrien, welche sich von den vorab genannten radialen und axialen Heterostrukturen unterscheiden. So können beispielsweise Nano-Bäume, -Kämme oder auch -Bürsten erzeugt werden, welche einen großen Nanodraht als Basis besitzen, worauf wiederum 1D-Strukturen aufgewachsen werden. Dieser Prozess kann in-situ durch Zufuhr von katalysator-erzeugenden metallorganischen Spezies oder Disproportionierungsreaktionen erfolgen, wobei Verzweigungen auftreten.^[174] Ein VLS-basierter Mehrstufenprozess beinhaltet das Aufbringen von Wachstumskeimen nach der Synthese der Mutterstruktur. Hierbei kann eine Durchmesserkontrolle der zweiten 1D-Struktur durch die Größe des Katalysatorpartikels vordefiniert werden.^[175] Maskieren von vertikal gewachsenen Nanodrähten durch Aufbringen eines Polymers im Bereich der Drahtbasis ermöglicht eine Vorgabe der Entfernung zum Substrat ab der Verzweigungen auftreten können.^[176] Positionskontrolle der vorab synthetisierten NWs auf einem adäquaten Einkristallsubstrat erlaubt bei epitaktisch wachsenden Strukturen ein Überbrücken der Distanz zwischen den Drähten und einkristallinen Verknüpfung, was zur Bildung von 3D Netzwerken führt.^[177]

Selbstanordnung von hierarchischen 1D-Strukturen aus unterschiedlichen Materialien, bei denen ein VS-Wachstum vorliegt bzw. die zweite Generation aus einer Lösung erzeugt wird,

sind sehr häufig vom Kristallgitter der ersten Generation abhängig, so dass das zweite Material gerichtet auf dem vorgegebenen Draht aufwachsen kann.^[178]

Ungeordnete hierarchische Materialien können beispielsweise durch Verfahren wie Elektrosponning mit anschließendem Kalzinieren ($\text{TiO}/\text{V}_2\text{O}_5$) oder katalysatorunterstützte Disproportionierung synthetisiert werden (Si/SiO_2).^[179]

1.9 Post-Wachstums-Anordnung eindimensionaler Strukturen

Die vorab beschriebene selektive NW-Synthese bezieht sich lediglich darauf, dass Nanodrähte an Positionen aufgewachsen werden können, an denen sich ein Katalysator befindet. Jedoch gibt es Möglichkeiten die Positionen von eindimensionalen Nanostrukturen nach dem Wachstum zu beeinflussen, um ihre Charakterisierung und Integration in Schaltkreise bzw. Bauteile zu verwirklichen. Die Anordnung kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen zwei vordefinierten Elektroden, die mit einem Nanostruktur-Suspensions-Tropfen überschichtet sind und durch elongierte Kristalle verbrückt werden sollen, erreicht werden. Die Dielektrophorese wird bei hohen Frequenzen durchgeführt, wobei die Anzahl der verbrückenden Strukturen durch die Konzentration der Nanostrukturen in der Flüssigkeit beeinflusst wird.^[180]

Ein weiterer interessanter Ansatz ist die Verwendung einer Technik, die an das Herstellen von kontrollierten Seifenblasen angelehnt ist.^[181] Polymer-Lösemittel-Nanostruktur-Mischungen definierter Viskosität werden durch einen Gasstrom aufgeblasen. Die entstehende Hülle der Gasblase wird an einen Ring angedockt und mit bestimmter Geschwindigkeit in eine vordefinierte Richtung gezogen. Die Substrate sind in Positionen angebracht, welche die Blase ab einer gewissen Größe erreicht. Die Polymerblase wird solange vergrößert bis sie das gesamte Substrat bedeckt und man einen Polymer-Nanodrahtfilm auf diesem erhält, der ausgerichtete 1D-Strukturen zeigt, deren areale Dichte mit der Konzentration in der Ausgangslösung korreliert. Die Ausrichtung erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach aufgrund der wirkenden Scherkräfte bei der Expansion der Polymerblase. Substratmaterialien, die hierbei verwendet werden können sind beliebig und umfassen sogar offene Strukturen. Jedoch muss zum Freilegen der reinen Nanomaterialien die Epoxidmatrix entfernt werden.^[181]

Die Langmuir-Blodgett-Technik basiert auf einem uniaxialen Zusammenpressen einer Nanowire-Tensid-Monolage auf einer wässrigen Lösung, wobei sich die Nanodrähte ausrichten. Im nächsten Schritt werden die 1D-Strukturen auf ein Substrat übertragen, was auf seinen hydrophoben Charakter zurückzuführen ist. Netzwerke aus unterschiedlichen

Nanowires können durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorganges unter Drehung des Substrats erzeugt werden.^[182]

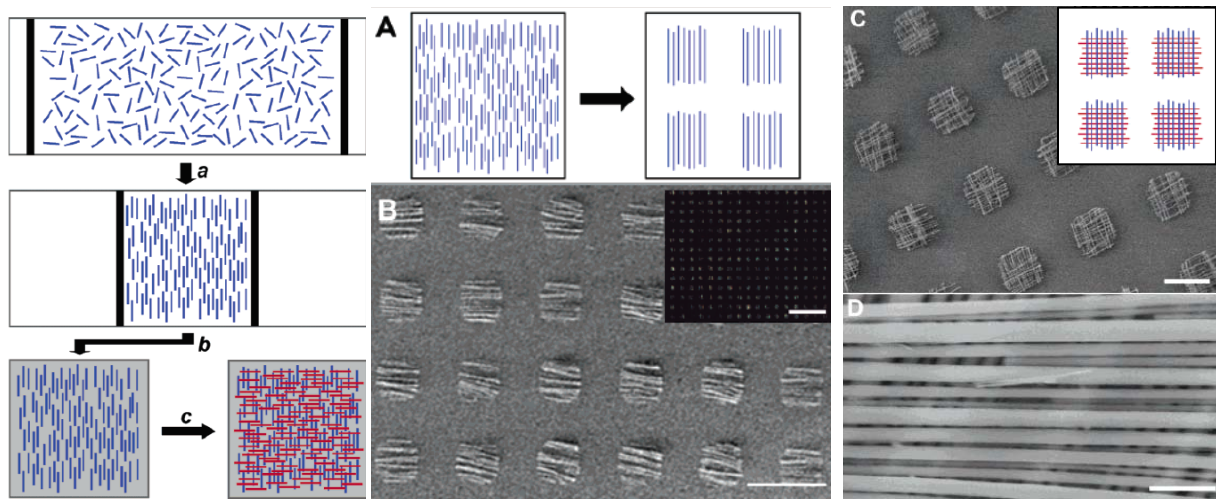


Abbildung 10: Anordnung nach der Langmuir-Blodgett-Technik und selektiver Aufbau von Si-Nanodraht-Netzwerken.^[182]

Der Abstand der Drähte untereinander kann unterdessen mit der Kettenlänge des Tensids eingestellt werden.^[183] Selektives Entfernen von unerwünschten Drähten kann durch Photolithographie und anschließender Ultraschallbehandlung realisiert werden.^[184] Des Weiteren kann eine Suspensionsflusstechnik zur Anordnung von Nanodrähten entlang eines Kanals auf einem Substrat in Flussrichtung angewendet werden.^[185] Selektives Ätzen eines Substratmaterials durch vorgegebene Muster ermöglicht die Erzeugung von Nanowires, welche in der Folge durch einen PDMS-Stempel abgehoben werden. Die Strukturen werden auf die erwünschten Substrate mittels Anbinden der eindimensionalen Struktur durch Belichten von zuvor aufgetragenen Monomeren und Formen von Polymeren (Polyurethane oder Epoxide) aufgestempelt.^[186] Nanodrahtbasierte Hybridstrukturen erhält man so in sehr kontrollierter Weise.^[187] Wird auf ein gedehntes Polymersubstrat gestempelt, das aktivierte Bereiche aufweist, bilden sich wellenartige Strukturen, die gegenüber elastischen Verformungen sehr resistent sind.^[188]

1.10 Anwendungen und Bauteile basierend auf 1D-Nanostrukturen

Die zunehmende Miniaturisierung und räumliche Leistungsdichte von Bauteilen und deren Komponenten setzt eine rasche Abfolge von fortschrittlichen Methoden zur Herstellung voraus. Herkömmliche Verfahren stoßen hierbei in naher Zukunft an die Grenzen der bislang verwendeten Methodik. Daher ist es notwendig, neuartige Synthese- und Handlingtechniken industriell zugänglich zu machen, um leistungsfähige Produkte zu gewährleisten. Im Folgenden wird auf potentielle Anwendungen der Nanodrähte näher eingegangen.

1.10.1 Nanoskalige elektronische Bauteile

Die am häufigsten verwendeten Bauteile in der Halbleiterindustrie sind Feldeffekt-Transistoren (FET). Ein großes Einsatzgebiet von Nanodrähten liegt in der Verwendung als Bulkmaterial. Entweder werden durch Lösungsmethoden auf einem Substrat verteilte, horizontal liegende oder vordefiniert gewachsene vertikale Nanodrähte eingesetzt. Diese beiden Anordnungen unterscheiden, ob eine horizontale oder ein vertikale FET-Geometrie entsteht (Abb. 11). Die auf einem stark dotierten Siliziumsubstrat, das als Gate eines horizontalen FET dient, liegenden Drähte werden an den Enden mittels Elektronenstrahl- oder Photolithographietechniken zum Aufbringen der Source- und Drain-Kontakte mit einer leitenden Schicht bedeckt.^[189] Beide Kontakte bestehen meist aus Metallen, was zum Entstehen von Schottky-Kontakten führt, die das Verhalten der Transistoren stark beeinflussen.^[190] Die zweite Variante setzt eine Vorgabe von strukturdefinierenden Templaten und Substraten voraus, jedoch ist bei dieser Anordnung die parallele Messung von Strukturen und diesbezüglich eine statistische Erfassung möglich.^[191]

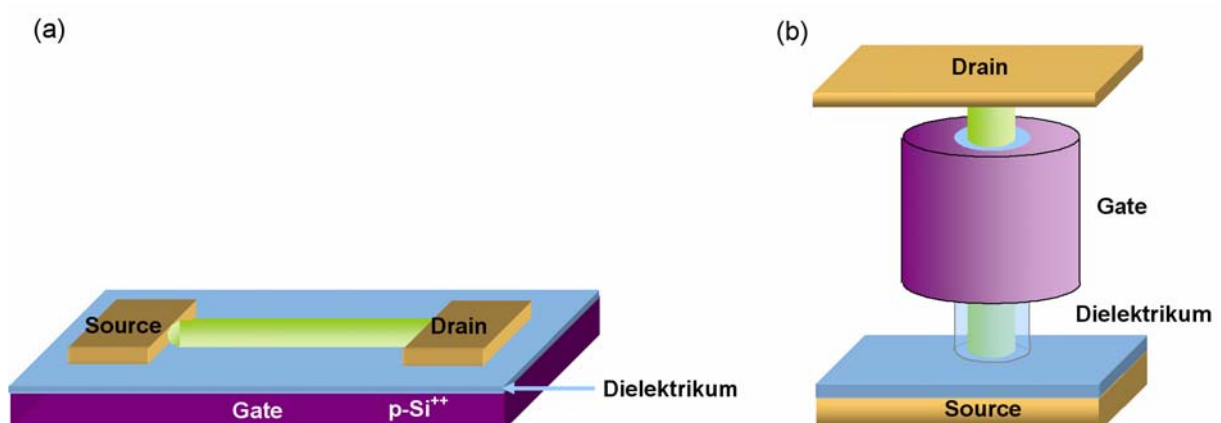


Abbildung 11: (a) horizontaler und (b) vertikaler Feldeffekt-Transistor.

Solche VFETs wurden bisher für unterschiedliche Materialien beschrieben und umfassen In_2O_3 -^[192], Si- und ZnO-Nanodrahtmaterialien.^[193] Si-Nanodraht-FETs können durch Lift-Off-Techniken, wie die zuvor beschriebene Nanoimprint-Lithographie, auf flexible Substrate aufgebracht werden, wobei die resultierenden Bauteile vergleichbare Ergebnisse zu traditionell hergestellten FETs zeigen.^[192] Auf der Oberfläche von In_2O_3 NWs adsorbierte organische Moleküle mit einem redoxaktiven Metallzentrum können, aufgrund ihrer veränderten Leitfähigkeitscharakteristika, dazu verwendet werden, Daten für eine gewisse Zeit zu speichern. Die reduzierte bzw. oxidierte Spezies trägt dazu bei, dass Ladungen auf der Oberfläche gebunden werden und durch elektrisches Auslesen kann zwischen beiden Zuständen unterschieden werden.^[194]

Basierend auf Nanodraht-Netzwerken können komplexe FETs durch Kreuzen von unterschiedlichen Nanowires erzeugt werden, wobei eine dünne dielektrische SiO_2 -Schicht die Drähte, von denen einer als Gate geschaltet ist, separiert.^[195] Kombinationen von bis zu vier NWs parallel zueinander zeigen, dass es möglich ist, durch spezifische Oberflächenmodifikation an den NW-Gate-Kreuzungspunkten, eine gezielte Ansteuerung der FETs zu erreichen. Die Signale können ohne Hilfe eines externen Verstärkers ausgelesen werden und verdeutlichen, dass das Konzept von NW-basierten logischen Schaltkreisen verwirklicht werden kann.^[196] Kern-Schale-Strukturen von Ge/Si-Drähten zeigen 3-4-fache Signalintensitäten für Gegenwertleitwert und Stromfluss eines planaren MOSFETs neuester Generation und darüber hinaus schnellere Schaltmöglichkeiten.^[166]

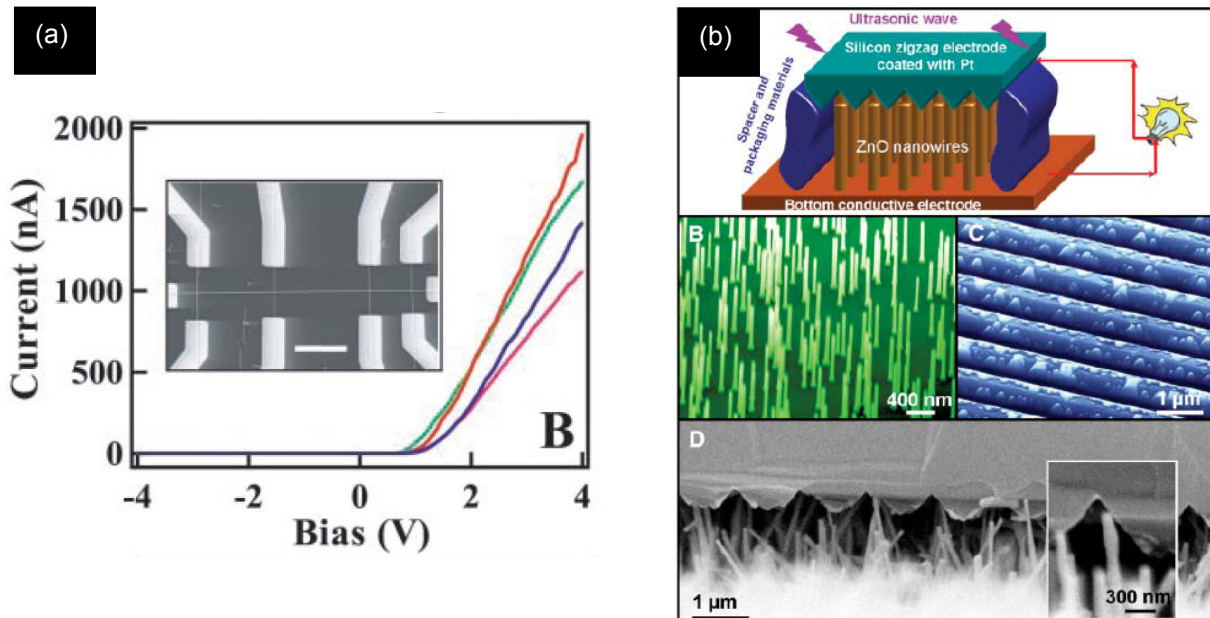


Abbildung 12: (a) Logischer Schaltkreis von Si-Nanodrähten^[196] und (b) Nano-Piezo-Generator basierend auf Stromproduktion durch Ultraschallwellen mittels Bauteilen aus ZnO-Nanodrähten.^[197b]

Stromerzeugung mittels Nanodrähten wurde von Z. L. Wang beschrieben und beinhaltet die Verwendung piezoelektrischer ZnO-Nanodrähte als Piezo-Nanogeneratoren.^[197] Mechanische Verformung führt zu einer Ladungsseparation, wobei nur im Falle eines vorwärts konfigurierten Schottkykontakts eine Leitfähigkeit eintritt. Dies wurde vorab in AFM-Biegeexperimenten gezeigt und im Anschluss zum Design spezieller, gewinkelter Elektroden verwendet, die es erlauben mittels ultraschallinduzierten Bewegungen der Elektroden einen kontinuierlichen Stromfluss im Nanoamperebereich zu erzeugen. Diese kleinen Generatoren könnten in Zukunft Batterien in Bereichen ersetzen, in denen ohnehin lediglich geringste Leistungsaufnahmen zur Gewährleistung des Gerätebetriebs ausreichen.^[197]

Zinkoxidnanobelts kann man ebenso zur Messung von Nanoverformungskräften verwenden, denn abhängig von der Biegung eines ZnO Nanodrahtes ändert sich seine Leitfähigkeit, da die deformationsabhängige Ladungsseparation wie das Gate eines FET wirkt.^[198]

1.10.2 Photonen-generierende oder -detektierende Anwendungen

Nanowire-Dioden lassen sich durch Anordnung von eindimensionalen Nanostrukturen mit Berührungspunkten oder durch Kern-Schale-Heterostrukturen realisieren. Die Kontaktierung bei Kern-Schale-Anordnungen muss separat erfolgen, so dass beim Betrieb eine Potentialdifferenz zwischen den Materialien vorliegt.^[171b] Für die Herstellung verwendet man Materialien, die sich in ihren Eigenschaften bezüglich der Dotierung und dementsprechend in der Art der Ladungsträger (Elektronen bei n-Halbleitern bzw. Löcher bei p-Halbleitern) unterscheiden. Legt man eine Spannung zwischen den gekreuzten Nanodrähten an, so kann es ab einer bestimmten materialabhängigen Schwellenspannung zur Emission von Photonen durch Ladungsträger-Rekombination (*Elektrolumineszenz*) im n-dotierten Halbleiter kommen (Abb. 13a). Die Emissionswellenlänge entspricht der Bandlücke des Materials, wodurch verschiedenfarbige lichtemittierende Dioden (LEDs) realisiert werden können. Die Lichtemission ist regional begrenzt und tritt lediglich am p-n-Übergang auf. Wird ein Nanowire als Gate in FET-Geometrie zwischengeschaltet (Abb. 13b), so kann in einem kleineren Spannungsbereich, und dadurch schneller, zwischen Ein- und Aus-Zustand gewechselt werden.^[185a] Weiterhin wird eine sehr hohe Sensitivität zur Detektion sehr geringer Strahlungsintensitäten von weniger als hundert Photonen beschrieben, welche durch eine kreuzförmige Anordnung von p-Si/N-CdS Nanodrähten registriert werden können. Diese Diodenanordnung erlaubt eine berechnete Verstärkung von 10^5 im Vergleich zur Signalauswertung mittels reinen Photodetektoren bestehend aus den identischen Materialien.^[185a] Ein InP-Nanodraht zeigt eine in hohem Maße anisotrop polarisierte Photo-

lumineszenz, die eine maximale Intensität bei Anregung parallel zum Draht aufweist und minimales Ansprechverhalten bei senkrechter Einstrahlung der Anregungsquelle zeigt.^[199]

CdSe-Nanobelt-Photodetektoren können bis zu Frequenzen von 300 Hz mit großen Leitfähigkeitsänderungen geschaltet werden, jedoch vergrößert eine Siliziumoxidhülle die Photoleitfähigkeit und vermindert simultan die Geschwindigkeit der Ladungsträger-Rekombination durch Deaktivierung von Defekten sowie einem effektiven Verhindern der Adsorption gasförmiger Spezies auf der Oberfläche des aktiven Materials.^[200] Das Verhalten gegenüber oberflächenadsorbierenden Spezies wird im folgenden Abschnitt eingehend besprochen.

Neben der Verwendung als LED können 1D-Strukturen aufgrund ihrer definierten Seitenfacetten und Zusammensetzung (hohen Brechungsindizes ≥ 2) bei größeren Durchmessern als *Wellenleiter* genutzt werden. Die aktive Wellenleitung lässt sich unter identischen Versuchsaufbauten und Bedingungen der in Abb. 13b gezeigten Geometrie illustrieren, wobei die größte Intensität nicht am p-n-Übergang sondern an der Spitze von CdS-Nanowires ($\varnothing > 80$ nm) emittiert wird. Durch Laserbestrahlung eines Nanodrahtes ergibt sich ebenfalls eine Hauptemission an den Spitzen des elongierten Kristalls, welche jedoch durch eine dazu planar angeordnete Kapazität geregelt werden kann.^[201] Bringt man einen ZnO- und GaN-Nanodraht in Kontakt mit einem SnO₂-Nanobeltende und regt sie zur Laseremission an, so können am gegenüberliegenden Ende des SnO₂-Belts beide Emissionsmoden der injektierenden Materialien aufgelöst detektiert werden. Darüber hinaus werden Farbstoffe in Lösungstropfen angeregt, wobei man eine Abschwächung des detektierbaren Lichts bei den Energien beobachtet, welche notwendig sind, um die in der Flüssigkeit befindlichen Spezies anzuregen.^[202]

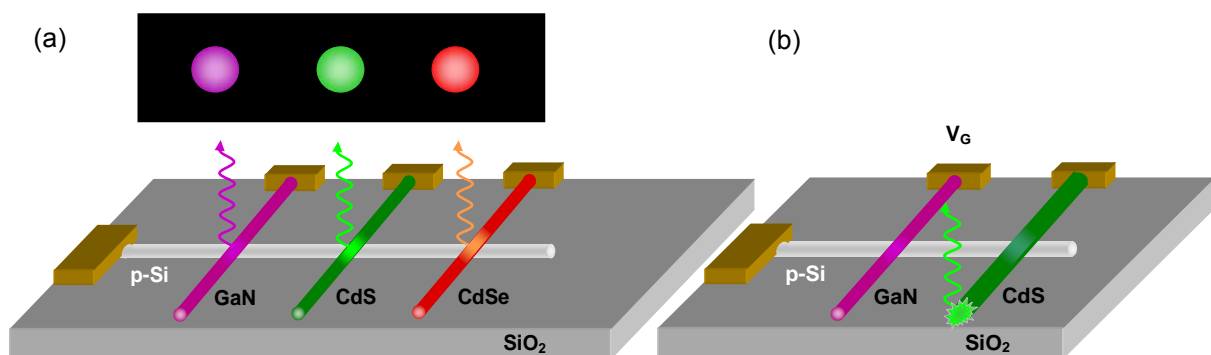


Abbildung 13: (a) p-n-Übergang bei Nanodraht-Arrangements für Nano-LEDs und (b) nanodrahtbasierte FET-Anordnung mit Elektrolumineszenz am NW-Ende aufgrund von Wellenleitereigenschaften.

Nanodrahtlaser können entweder elektrisch oder optisch gepumpt werden. Aufgrund des

hohen Brechungsindex und der glatten Nanodrahtendfacetten resultieren Reflektivitäten, die für ein effektives Photonen-Confinement ausreichen, welches für qualitativ hochwertiges Lasing notwendig ist.^[203] Ähnlich zum Aufbau einer vorab beschriebenen Diode lassen sich Laser als schichtartige Hybridstrukturen aus hochdotiertem p-Silizium, n-Typ-Nanodrahtmaterial, elektrisch nicht leitendem Spacer (Al_2O_3 , PMMA) und Metallelektrode herstellen. Elektroneninjektion via Metallelektrode kann durch die sehr dünne Seitenbeschichtung des Nanodrahtes während der nicht formgetreuen physikalischen Gasphasenabscheidung des Spacers erfolgen und eine effektive Lochinjektion geschieht durch direkten Kontakt mit dem Siliziumsubstrat.^[204] Weniger energetische Anregung führt auch in dieser Anordnung zu Elektrolumineszenz, wodurch die Verwendung als LEDs ermöglicht wird.^[205]

1D-Heterostrukturen finden ebenfalls Anwendungen als LED oder photonen-emittierende Quellen. Selektive Kontaktierung einerseits bei radialen Strukturen von Kern und Schale und andererseits bei axialen, wie oben bereits beschrieben, an den Enden der Struktur führen zum Auftreten von p-n-Übergängen, welche zur Emission angeregt werden. Axiale Heterostrukturen von GaAs/GaP können somit durch Photolumineszenz einen Nanobarcode emittieren.^[206] LEDs aus vertikal gewachsenen mehrfach axial-segmentierten InGaN/GaN-Nanorods zeigen hohe Leuchtkraft bei geringer Leistungsaufnahme und können durch die gleiche Technik wie flächenbasierte LEDs hergestellt werden, was eine interessante Zukunftsperspektive aufzeigt.^[207]

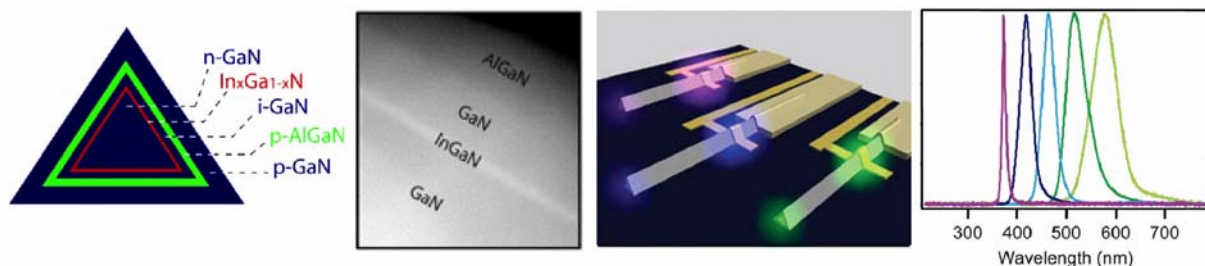


Abbildung 14: Kern-Multischalen-Nanodrähte erlauben ein Emissionsspektrentuning innerhalb eines breiten Bereichs.^[167a]

Multi-Kern-Schale-Strukturen ermöglichen es, durch Veränderung der Zusammensetzung und damit der Bandlücke einer dünnen Schicht aus $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ zwischen einem n-GaN-Kern und einer äußeren p-GaN-Schale, ein sehr breites Spektrum des visuellen Lichts abzudecken, welches durch diese Diodenanordnung abgestrahlt wird (Abb. 14). Geschickte Wahl der Zusammensetzung der Schalenabfolge hat zusätzlich eine effektive Wellenleitung und Emission an den Drahtenden zur Folge.^[167a+b]

1.10.3 Nanowire-Sensoren

Sensorik mittels nanodraht-basierten Bauteilen beruht meist auf Änderung der elektrischen Eigenschaften (Widerstand) durch Adsorptionsprozesse an der Materialoberfläche oder einer Variation der optischen Eigenschaften. Im Vergleich zu 2D-Strukturen wird durch den geringen Durchmesser und damit verbundenen geringen Bulk-Anteil die elektronische Struktur des 1D-Nanomaterials komplett verändert, wogegen bei Schichten lediglich regionale Unterschiede der Ladungsträgerdichte auftreten. Aus diesem Grunde können halbleitende 1D-Materialien als aktive direkt auslesbare widerstandsvariierende Nanodraht-Bauteile in elektrischen Schaltungen zur Indizierung von adsorbierenden Stoffen genutzt werden. Das sehr große Oberflächen-Volumen-Verhältnis ermöglicht hohe Sensitivitäten und schnelle Ansprechzeiten, was jedoch speziell bei Gasdetektionen mit einer geringen Selektivität einhergeht. In Lösung kann hingegen durch Oberflächenfunktionalisierung eindeutig zwischen Spezies unterschieden werden. Die Anbindung der funktionellen Gruppen erfolgt entweder kovalent oder durch andersartige Wechselwirkungen, wie hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften der Oberfläche. Zur Bildung kovalenter Bindungen können unterschiedliche Funktionalitäten, wie beispielsweise Silane, Phosphate, Amine oder Säuregruppen, verwendet werden, die mit den für die Detektion notwendigen organischen Molekülen chemisch verlinkt sind. Hierbei kann durch chemische Prozeduren während der Anbindung die Oberfläche des anorganischen Materials, wie beispielsweise Silizium durch Oxidation, verändert werden. Alternativ-synthesen wie eine photoinduzierte Polymerisationsreaktion und anschließende Anbindung des Biomoleküls erlauben in diesen Fällen die Oberflächenfunktionalisierung des 1D-Materials ohne Bildung einer weiteren anorganischen Hülle.^[208] Eine passive Anbindung eines Linkers an einzelne Siliziumnanodrähte wird durch eine Sequenz von Biotinyl-p-Nitrophenylester/Dimethylaminopyridin-Inkubation in Pyridin, Avidin-Anbindung und schlussendlich biotinyl-verlinkte Peptid-Nukleinsäure-Behandlung erreicht. Eine Detektion von femto-molaren Lösungen eines DNA-Wildtyps wird somit möglich, während die mutierte DNA-Sequenz dabei keine Signale liefert, was auf eine selektive Erkennung der gewünschten Spezies schließen lässt.^[209] Ein CMOS-kompatibles Top-Down-Verfahren zu unmittelbar angeordneten Si-NW-Arrays liefert ähnliche Ergebnisse und zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Signalintensität sowie eindeutige Anzeichen für eine Hybridisierung (Kombination von Einzelsträngen) der DNA.^[210] Wichtige Hinweise auf eine das Detektionslimit senkende Oberflächenchemie von Elementhalbleiter-Nanodrähten wird für die Detektion von DNA an Poly-L-Lysin behandelte bzw. aminfunktionalisierte Si-Nanodrähte beschrieben, wobei ein Entfernen der oberflächlich entstandenen SiO₂-Hülle einen Nachweis von einem hundertstel

der Konzentration der Kern-Schale-Struktur erlaubt.^[211]

Oxidische nanoskalige 1D-Objekte können zur Detektion von Gasen und organischen Spezies verwendet werden. So zeigen SnO₂ Nanobelts eine gute Sensitivität gegenüber CO, NO₂, Ethanol und Sauerstoff im Konzentrationsbereich von wenigen ppm.^[212] Einzelne Zinnoxid-Nanodrähte erlauben ebenfalls die Detektion von Ammoniak, Feuchtigkeit und den zuvor beschriebenen gasförmigen Spezies in geringen Konzentrationen.^[213] Die Elektronendichte des Nanodrahtes und damit die katalytische Aktivität der CO-Oxidation kann in FET-Geometrie durch die Gate-Spannung beeinflusst werden. Dabei wird die chemische Reaktivität und Selektivität der Oberfläche beeinflusst.^[214] Oberflächenmodifikation durch Abscheidung katalytisch aktiver Materialien, wie Platin, erhöht die Sensitivität gegenüber Sauerstoff bzw. Wasserstoff des SnO₂ in hohem Maße, da vermehrte Dissoziation der adsorbierten Gase an der Edelmetalloberfläche und erhöhte Diffusion atomarer Spezies auf die Oxidoberfläche auftritt.^[215] SnO₂/CdS Kern-Schale-Strukturen zeigen eine erhöhte Sensitivität gegenüber Ethanol aufgrund der Wirksamkeit des CdS als zusätzliche Elektronenquelle.^[216] Ethanol- und CO-Detektion mittels reinem und Ti-dotiertem β-Ga₂O₃ wird ebenfalls beschrieben, wobei Ansprechzeiten von 2,5 s für Ethanolkonzentrationen von 0-6000 ppm erreicht werden.^[217] Eine verlässliche Feuchtigkeitsmessung kann mittels ZnO und SnO₂ Nanodrähten bei Raumtemperatur erfolgen.^[218] In₂O₃-Transistoren in Einzeldraht und Multidraht-Konfiguration können geringe NO₂-Konzentrationen bei RT erfassen. Bauteile mit mehreren kontaktierten Drähten ermöglichen die Detektion von lediglich 5 ppb Stickstoffdioxid, wobei das untere Limit für Einzeldrähte bei 20 ppb liegt. Dies ist mit Abstand die geringste Konzentration, die für Sensoren basierend auf Metalloxid-Filmen oder -Drähten beschrieben ist.^[79b] Kombinationen unterschiedlicher Drähte, SnO₂, TiO₂, SnO₂:Ni sowie In₂O₃, sind analog der elektronischen Nase in der Lage zwischen Gasspezies zu differenzieren. So gelingt in einer Mischung die Unterscheidung zwischen H₂ und CO durch Vergleich der unterschiedlichen Ansprechverhalten der Drähte während der Gasexposition.^[219] Darüber hinaus ist bei einer Kombination mehrerer sensorisch aktiver Messanordnungen auf einem Chip der Temperaturgradient über die Sensorplattform sowie die Morphologie (Durchmesser und Länge der Nanodrähte) des Sensormaterials entscheidend für die Sensitivität und Selektivität einer solchen elektronischen Mikronase.^[219b]

1.11 Metallorganische Vorstufen zur Synthese nanoskaliger Materialien

Die Motivation zur Synthese neuartiger organometallischer Moleküle ist zweigeteilt. Grundlagenorientiert möchte man Koordinationsgeometrien, Ligand-Metall-Wechselwirkungen und Bindungsverhältnisse studieren, wobei die Verwendung dieser molekularen Verbindungen in der Materialsynthese eine interessante Alternative darstellt. Molekülbasierte Verfahren zur Herstellung von Funktionswerkstoffen haben eine lange Tradition im Bereich der Sol-Gel- und CVD-Prozesse.^[4, 220] Anorganische Festkörper werden hierbei durch atomare oder molekulare Spezies nach dem Bottom-Up-Prinzip aufgebaut, wie beispielsweise Metal-organic Frameworks (MOFs) als supramolekulare Aggregate kleiner Moleküle. Der schrittweise Aufbau von Materialien hat nicht nur zur Entwicklung neuartiger Materialien gedient, sondern ermöglicht ebenso einen Einblick in den Bildungsmechanismus während der Synthese. Dies erlaubt eine optimierte Synthesestrategie zur Herstellung maßgeschneiderter Festkörper.^[221]

Vorteile der Verwendung von molekularen Vorstufen sind (i) geringe Reaktions- bzw. Kristallisationstemperaturen, (ii) hohe Reinheit (Zusammensetzung und Phase) der Materialien, (iii) hohe Reaktionsgeschwindigkeit durch Verringerung von Diffusionsdistanzen und (iv) Zugang zu metastabilen Materialien. Metallorganische Vorstufen, die die strukturbildenden Elemente in einem Molekül beinhalten, werden allgemein als molekulare Vorstufen oder Single-Source-Precursoren (SSP) bezeichnet (z.B. $[\text{Zr}(\text{OR})_4]$ für ZrO_2 , $[\text{MgAl}_2(\text{OR})_8]$ für MgAl_2O_4).^[3i, 222] Durch die vorgeformten chemischen Bindungen M-X (M = Metall; X = O, S, N, C, Se, As ...) zwischen Metall und Ligand kann, im Vergleich zur konventionellen Synthese, ein kristallines Festkörpermaterial bei geringeren Temperaturen hergestellt werden. Die Aktivierungsenergie zur Keimbildung und dessen Wachstum wird durch die Anordnung der Atome innerhalb des Precursors und Intermediats (z.B. Xerogel) verringert, denn der innere Kern enthält kovalente Bindungen zwischen den festkörperbildenden Elementen und eine vergleichsweise geringe Energie reicht aus, um die organischen Anteile abzuspalten oder zu substituieren.^[223] Man erkennt das Potential der SSP-Syntheseroute anhand von Materialien, welche auf natürlichem bzw. konventionellem Wege nicht zugänglich sind.^[224] So wird die phasenreine Dotierung von bis zu drei Prozent Neodym in Yttrium-Aluminium-Granat mittels molekularer Vorstufen beschrieben, wogegen mittels Czochralski-Methoden bzw. herkömmlicher Sol-Gel-Techniken lediglich 1,5 Mol-% der Lanthanidionen in die YAG-Matrix eingebaut werden kann.^[225]

CVD des Galliumsulfid-Precursors, $[\text{BuGaS}]_4$, mit Kuban-Struktur ermöglicht die

Darstellung einer kinetisch stabilen kubischen GaS-Phase, welche weder durch alternative Synthesestrategien noch durch Verwendung anderer Vorstufen erzielt werden kann. Die strukturelle Beschaffenheit des Moleküls bestimmt hierbei im Vorfeld die intrinsische Anordnung der Atome auf definierten Positionen des entstehenden GaS-Kristallgitters. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Zersetzung der binären Komponente, $[(^t\text{Bu})_2\text{GaS}^t\text{Bu}]_2$, lediglich thermodynamisch stabiles hexagonales GaS.^[226] Hetero-Cubane, $[\text{M}_{4-x}\text{M}'_x(\text{LH})_4](\text{OAc})_{4-x}(\text{ClO}_4)_x]$ mit LH = einfach deprotoniertes Dipyridyldiol, zur Darstellung von Oxiden erlauben, neben der Konvertierung in monometallische Festkörper, die gezielte Mischung bzw. Erzeugung einer festen Lösung zweier Oxide (NiO und ZnO), welche bei konventioneller Syntheseführung zu einer Phasensegregation führen.^[227]

Des Weiteren kann in einigen Fällen durch die Verwendung von molekularen Precursoren die Toxizität und Reaktivität der zur Erzeugung des Materials notwendigen Edukte herabgesetzt werden. Im Vergleich zu der Kombination von Dimethyl-Cadmium und Trimethylsilyl-Selenid ist die molekulare Vorstufe $[\text{Cd}(\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$ weniger giftig und darüber hinaus ist die Teilchengrößenverteilung der entstehenden CdSe-Partikel sehr viel geringer.^[228] Hydrolyse und Kondensationsvorgänge während des Sol-Gel-Prozesses von $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ sowie Intermediaten, die durch Substitution eines bzw. zweier Isopropoxy- durch Acetylacetonat-Liganden entstehen, führen zu unterschiedlichen Endprodukten. Das reine Titan-Isopropoxid bildet TiO_2 -Partikel von 10-20 nm. Die monosubstituierte Komponente liefert kleinere Partikel (5 nm), was durch die kontrollierter verlaufende und verlangsamte Hydrolyse gesteuert wird. Der Chelatligand bewirkt einen erschwerten nukleophilen Angriff auf das Titanzentrum. Dies führt bei zweifacher Substitution zur Bildung polymerer Ketten, wobei eine weitere Quervernetzung weitgehend verhindert wird.^[229]

Durch Einsatz der metallorganischen Vorstufen in Mikroemulsionstechniken können Partikel produziert werden, deren Größe durch die Mizellen, die als definierte Reaktionsräume (Mikro- / Nanoreaktoren) angesehen werden können, vorbestimmt wird. Mit dieser Technik wurden beispielsweise phasenreine, nanoskalige Cobaltaluminat-Partikel aus einem Heterometall-Alkoxid, $[\text{CoAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$, hergestellt.^[230] Verminderte Sintertemperaturen oxidischer Materialien durch homogene Mischung der phasenbildenden Elemente werden in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben und können beispielsweise an der auf 600 °C reduzierten Kristallisationstemperatur von BaZrO_3 verdeutlicht werden.^[223, 231] Dagegen benötigen konventionelle Festkörperreaktionen hohe Temperaturen (> 1000 °C), die mit Korngrößenwachstum einhergehen. Darüber hinaus ist eine Synthese von kleinen Partikeln geringer Teilchengrößenverteilung sowie das gezielte Dotieren mittels konventioneller Methoden sehr schwierig.^[232]

Siliziumcarbide können mittels Zersetzung Si-C-haltiger Polymere bei erhöhter Temperatur erzeugt werden, wobei die Stöchiometrie der erhaltenen Keramik stark von der Zusammensetzung des Ausgangspolymeren abhängt und entweder kohlenstoffreiches oder phasenreines SiC liefert.^[233]

Die konzeptionelle Stärke von Einkomponentenprecursoren zeigt sich darüber hinaus in der Synthese von komplexem Strontiumbismuthtantalat, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, dessen Darstellung aus Mischungen individueller Alkoxide bzw. $[\text{SrTa}_2(\text{OEt})_{12}]$ und Trimethyl-Bismuth jeweils bismutharme Oxide liefert, die nur durch 20-30-prozentigen Überschuss der Bismuthkomponente kompensiert werden können.^[234] Jedoch erlaubt ein ternäres Alkoxid, $[\text{SrBi}_2\text{Ta}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{18}]$, die direkte Synthese dieses ferroelektrischen Materials, da vorgeformte chemische Bindungen existieren. Daher werden zur Kristallisation keine höheren Temperaturen benötigt, die bei anderen Syntheserouten hauptsächlich für den Bismuthverlust (Phasensegregation) verantwortlich sind.^[235]

Jedoch sollten Anwendungsgrenzen von metallorganischen Single-Source-Precursoren ebenso in Betracht gezogen werden. Ein repräsentatives Beispiel hierfür ist die Synthese von reinem Galliumnitrid für optische Anwendungen. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe potentieller Vorstufen getestet, die jedoch heutzutage keine Rolle in der industriellen Produktion von Galliumnitrid spielen. Die Gründe hierfür sind zu hohe Kohlenstoffverunreinigungen, schlechte Flüchtigkeit oder schwierige Handhabung. Gallium-Imide, -Amide und -Dihydrogenamide liefern unstöchiometrisches, galliumreiches Galliumnitrid.^[236] Ist der Stickstoff azidisch an das Galliumatom gebunden, kann zwar Galliumnitrid erhalten werden, jedoch besteht hierbei aufgrund der geringen zur Zersetzung notwendigen Aktivierungsenergie, Detonationsgefahr.^[237] Das Dichlorogalliumazid ist weniger reaktiv aber thermodynamisch nicht langzeitstabil, was in einer Zersetzungsreaktion zu Galliumtrichlorid resultiert und daher nicht-stöchiometrische Materialien liefert. Diese Reaktion kann durch die Substitution eines Chloro-Liganden durch hydridischen Wasserstoff verhindert werden.^[238] Werden hingegen beide Chloro-Liganden substituiert, erhält man das Dihydridogalliumazid, das zwar stöchiometrisches GaN liefert, aber die Handhabung des Precursors aufgrund seiner hohen Reaktivität wiederum sehr erschwert.^[239] Diese Reaktivität kann durch zusätzliche Donoren abgeschwächt werden. Exemplarisch ist das Diethylgalliumazid-Methylhydrazin-Addukt, $[\text{Et}_2\text{GaN}_3 \cdot \text{MeHNNH}_2]$, zu nennen, das es ermöglicht reine GaN-Schichten via Niederdruck-CVD zu erzeugen.^[240] Dennoch ist die Synthese mittels Trimethylgallium und Ammoniak unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, trotz der Toxizität des Ammoniak, noch immer erste Wahl.

Diese Beispiele zeigen, dass ein intelligentes Precursordesign zu sehr reinen Materialien

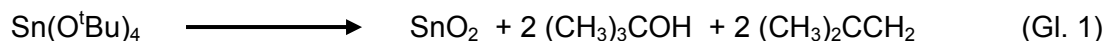
führen kann. Die physikalischen Eigenschaften der Vorstufen lassen sich durch chemische Modifikationen steuern und bedürfen besonderer Beachtung, da ein Einsatz in der chemischen Materialsynthese ebenfalls von Risikofaktoren abhängig ist. Trotz intensiver Vorarbeiten^[241] besteht weiterhin Forschungsbedarf zur Darstellung adäquater Vorläufermoleküle Variation bzw. Verbesserung bereits bestehender Prozesse, um darüber hinaus Materialien herzustellen, die auf herkömmlichem Wege nicht zugänglich sind. Die Einstellung des kinetischen Gleichgewichts kann durch geringe Kristallisations-temperaturen gezielt beeinflusst werden, denn hierdurch wird die Diffusion von Ionen im Festkörper effektiv unterdrückt und es können neuartige Verbindungen realisiert werden, welche in einem konventionellen Phasendiagramm nicht enthalten sind.

2 Ergebnisse und Diskussion

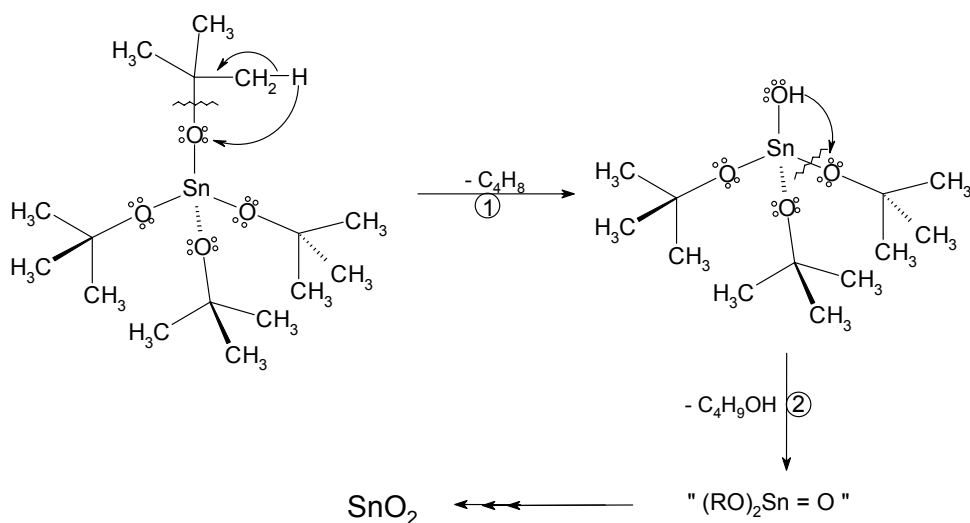
2.1 Zinnoxid-Nanodrahtsynthese, Charakterisierung, Bauteile und Sensorik

2.1.1 Zinnoxid-Nanostrukturen via MO-CVD

Die metallorganische Gasphasenabscheidung von reinen SnO_2 -Filmen erfolgt durch die Zersetzung eines homoleptischen Alkoxids, $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$, welches anhand einer etwas abgewandelten Syntheseroute der von Hampden-Smith beschriebenen Variante synthetisiert werden kann.^[242] Hierbei wird Zinntetrachlorid mittels Diethylamin in das entsprechende Amid überführt, das in einem zweiten Schritt durch Alkohololyse zum Zinnalkoxid reagiert. Wird dieses in einem Niederdruck-CVD-Verfahren eingesetzt, so entsteht auf der beheizten Substratoberfläche reines Zinndioxid, SnO_2 , wobei lediglich *tert.*-Butanol und Isobuten als Hauptbestandteile der gasförmigen Nebenprodukte entstehen (Gl. 1).^[243]



Hierbei tritt wahrscheinlich eine β -Hydrid-Eliminierung auf, wobei intermediär eine Hydroxo-Verbindung entsteht, welche umgehend unter Abspaltung eines *tert.*-Butanol-Moleküls zur Metall-Oxo-Verbindung führt (Schema 1).



Schema 2. Mögliche Zersetzungsreaktion des $[\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ während des CVD-Prozesses.

Röntgenographische Untersuchungen an unterschiedlichen Schichten zeigen lediglich tetragonales SnO_2 als kristalline Bestandteile (Abb. 15). Es wurde in keinem Fall das Auftreten von metallischem Zinn oder SnO beobachtet. Dies ist ein Indiz für die erfolgreiche Umwandlung der metallorganischen Vorstufe in das erwünschte oxidische Festkörpermateriale ohne die Notwendigkeit einer weiteren Sauerstoffquelle. Hierbei können die Schichten auf den unterschiedlichsten anorganischen Materialien (Silizium, Aluminiumoxid, Glas, Quarzglas, Graphit, uvm.) erzeugt werden, die als Grundvoraussetzung lediglich eine gewisse Temperaturbeständigkeit ($> 500\text{ °C}$) aufweisen müssen.

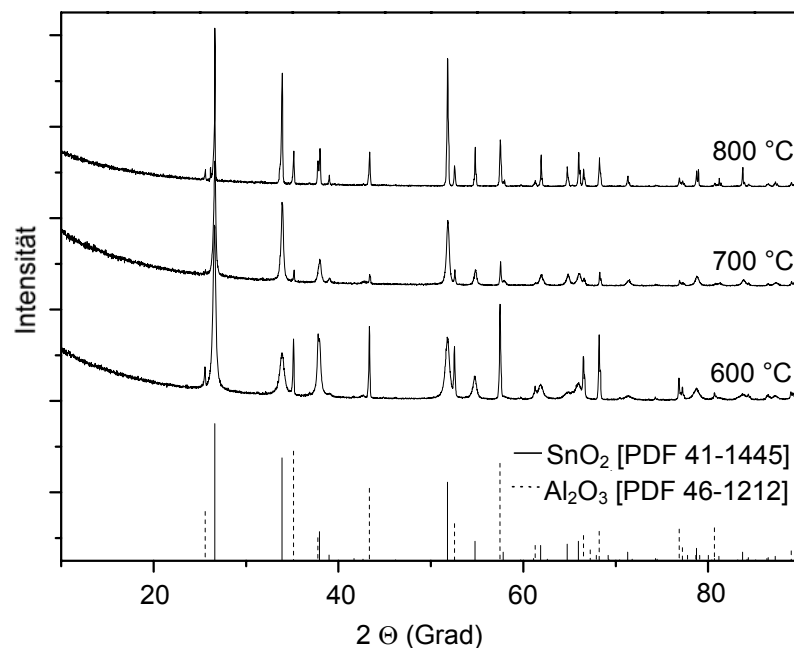


Abbildung 15: Röntgendiffraktogramm von SnO_2 -Beschichtungen bei Substrattemperaturen zwischen 600 – 800 °C auf polykristallinen Al_2O_3 -Substraten.

Die Schichterzeugung erfolgt in einem Niederdruck-CVD-Reaktor, der explizit im experimentellen Teil beschrieben wird. Die Substrate werden auf einem vorgegebenen Graphitblock indirekt durch ein Hochfrequenzwechselfeld auf die benötigten Temperaturen erhitzt. Die Morphologien können durch temperaturabhängige Abscheideraten, Kristallisations- und Diffusionsenergien beeinflusst werden. In allen Fällen tritt ein erwartetes Inselwachstum auf, was auf die nicht zur Epitaxie geeigneten Substrate zurückzuführen ist. Bei geringen Temperaturen von 550 °C entstehen recht glatte Oberflächen aus partikulären Arrangements, die das beschichtete Material replizieren.

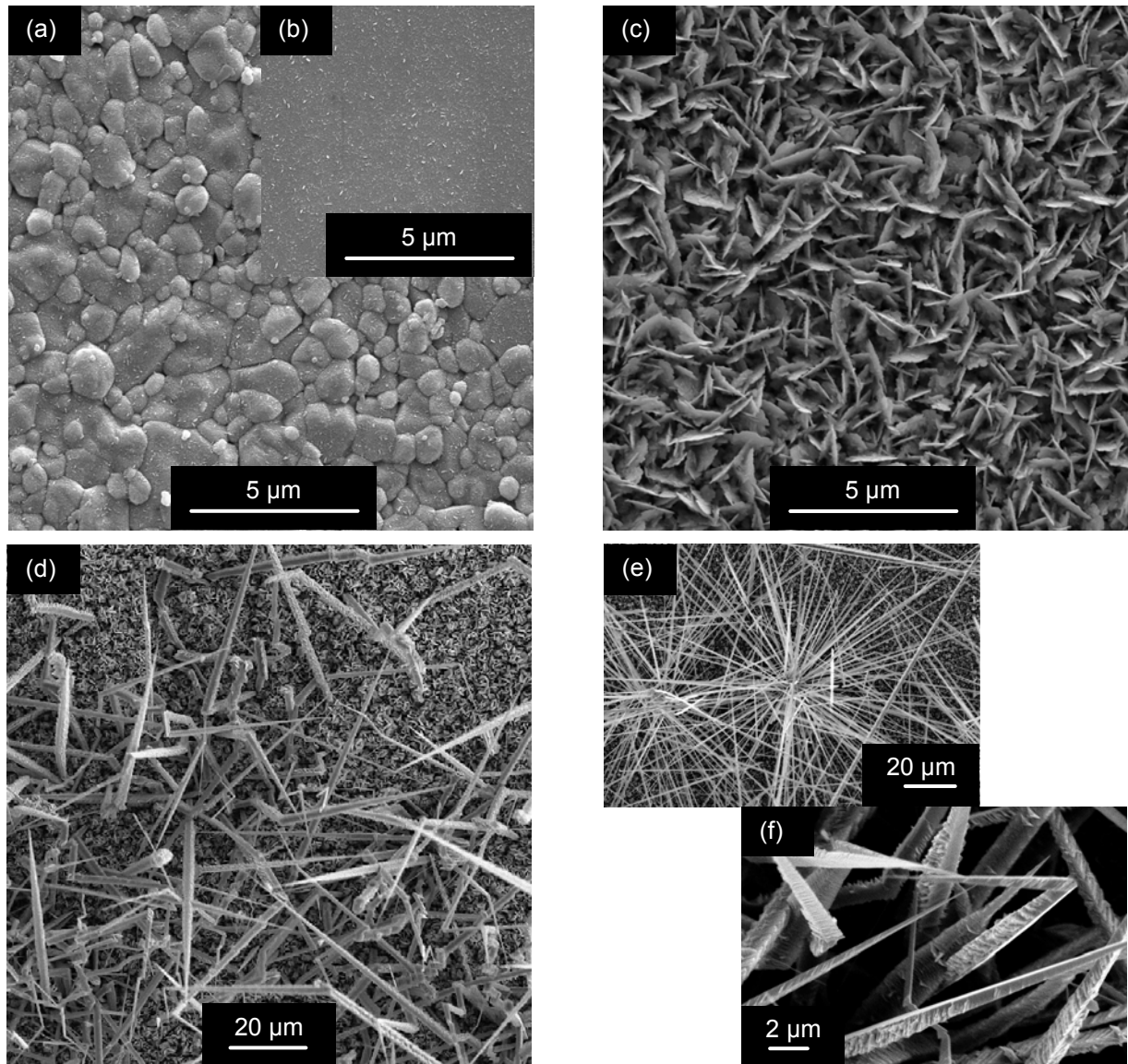


Abbildung 16: Zinndioxid-Morphologien bei Substrattemperaturen von 550 °C (a+b), 650 °C (c) und 700 °C (d-f) auf polykristalliner Al₂O₃-Keramik und (0001)-orientierten Einkristallen (b).

Aus diesem Grunde erkennt man deutliche Unterschiede in den REM-Aufnahmen auf polykristallinem Aluminiumoxid und einem entsprechenden (0001)-Saphir-Einkristall in Abbildungen 16a und 16b. Wird die Temperatur auf 650 °C erhöht, entstehen sehr grob strukturierte, aus einzelnen Plättchen bestehende, SnO₂-Schichten (Abb. 16c), die interessante Eigenschaften bezüglich der Detektion von gasförmigen Spezies aufweisen.^[244] Weitere Temperaturerhöhung führt in einigen Fällen zur Bildung eindimensionaler Zinnoxidstrukturen (Abb. 16d). Diese sind weder selektiv noch ist deren Dicke, die sich im Bereich von Mikrometern bewegt, eindeutig zu kontrollieren. Teilweise wachsen die eindimensionalen Mikrodrähte, von einer Art Kristallisationskeim ausgehend, sternförmig in hoher arealer Dichte (Abb. 16e). Der Durchmesser wird in Richtung der Spitze geringer,

wodurch eine keilförmige Morphologie entsteht, deren Oberfläche nanostrukturiert ist (Abb. 16f).

Wahrscheinlich erfolgt die Nukleation der Mikrostäbe an Oberflächendefekten, die erhöhte Wachstumsraten initiieren. Der experimentelle Beweis war nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit, da eine gezielte Nanowiresynthese nach heutigem Kenntnisstand nicht durch ein einfaches Aufwachsen aus der Gasphase erzielt werden kann. Die defektinduzierte Wachstumstheorie konnte nicht durch vorhergehende mechanische Erzeugung von Defekten (Kratzer) manifestiert werden, da dies bei SnO_2 -Materialien im Gegensatz zu in der Literatur beschriebenen Erzeugung von Germanium-Nanodrähten^[22a] nicht zur Erhöhung der Mikrodrahtdichte führt. Aus diesem Grunde wurde eine gezielte Synthese durch Verwendung von katalytisch aktiven Goldpartikeln entwickelt.

2.1.2 Gold-katalysierte SnO_2 -NWs

Die Nanodrahtsynthese mittels katalytisch aktiver flüssiger Metallpartikel wurde bereits in Abschnitt 1.3.5.2 im Bezug auf den VLS-Mechanismus beschrieben. Aufgrund fehlender Daten eines Phasendiagramms des Au- SnO_2 -Systems kann eine eutektische Schmelze nicht mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden, jedoch ist diese Tatsache in dem vorgestellten Syntheseprozess unwahrscheinlich, denn im Gegensatz zu anderen Synthesen wird in dem präsentierten Ansatz eine Sn^{IV} -O-Spezies mit vorgeformten Zinn-Sauerstoff-Bindungen zur Konvertierung in das erwünschte Oxid verwendet.

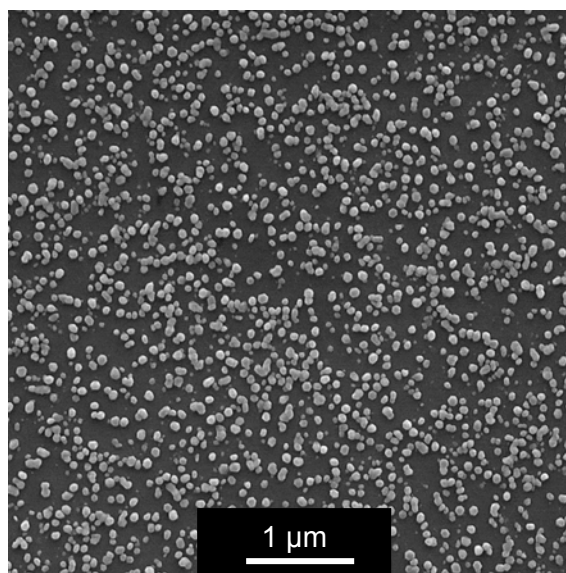


Abbildung 17: REM-Aufnahme einer mit Au-Partikeln bedeckten Siliziumoxid-Oberfläche.

Ungeachtet dessen können Drähte mit Hilfe von Gold-Partikeln mittels des verwendeten

LP-CVD-Verfahrens erzeugt werden. Hierzu werden dünne Goldschichten (2-10 nm) auf die Oberfläche des Substrats aufgedampft und bei erhöhter Temperatur ($\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Vakuum vorbehandelt. Durch Selbstorganisation bilden sich hierbei kleine Goldtröpfchen, die eine relativ regelmäßige Größe aufweisen (Abb. 17).

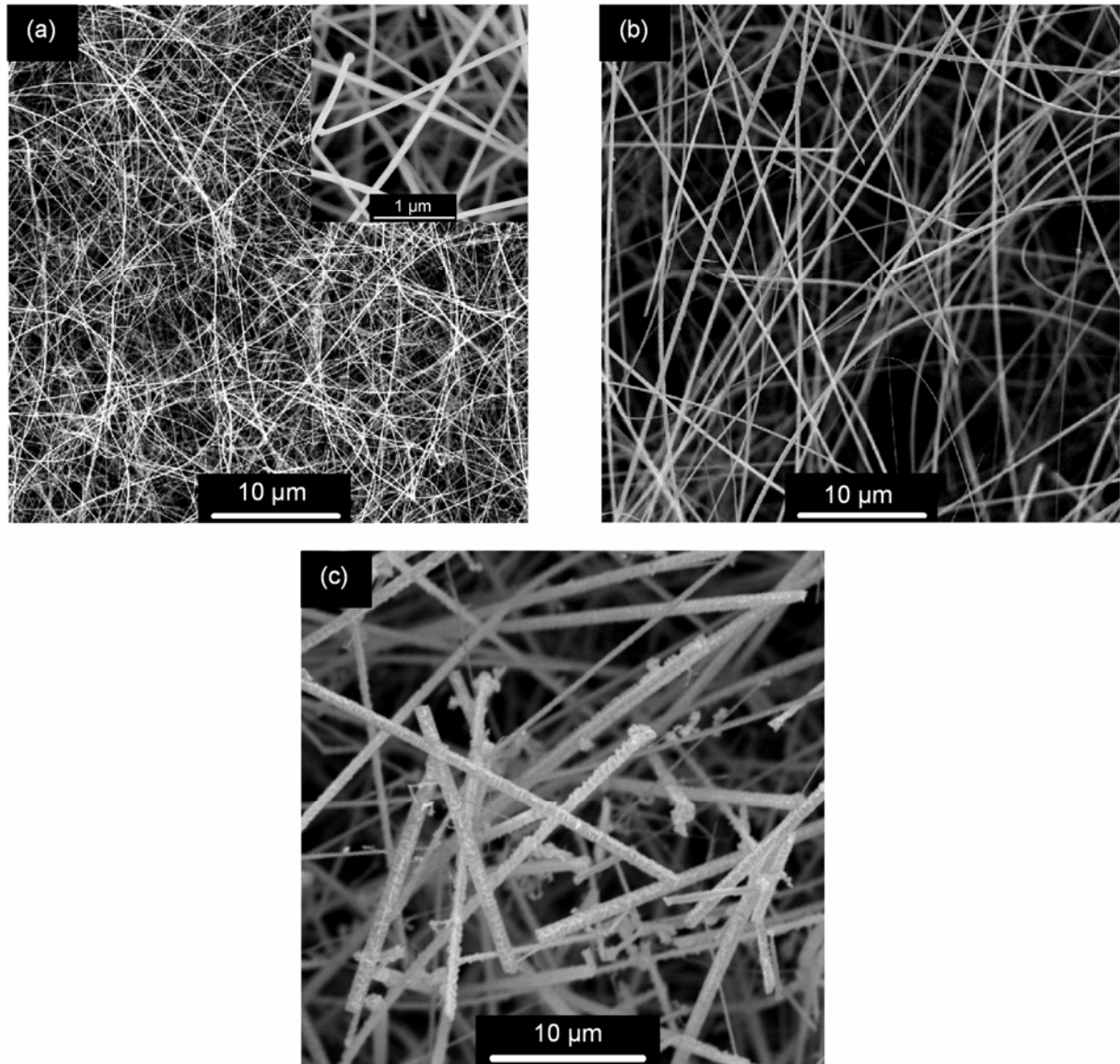


Abbildung 18: REM-Aufnahmen von SnO_2 -Nanodrähten mit nominellem Durchmesser von (a) 70 nm, (b) 500 nm und 900 nm, synthetisiert bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Thermische Zersetzung des $[\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4]$ auf diesen gold-dekorierten Substraten ermöglicht die Herstellung von Nanodrähten definierten Durchmessers bei vergleichsweise geringeren Temperaturen ($550\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) als die literaturbekannten Gasphasensynthesen von Nanodrähten und Nanobelts, die im Temperaturbereich $700\text{-}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgen.^[56, 57b, 82, 86] Die radialen Abmessungen lassen sich durch die Substrattemperatur, die Katalysatorgröße

sowie den Stofftransport (Precursor) steuern.

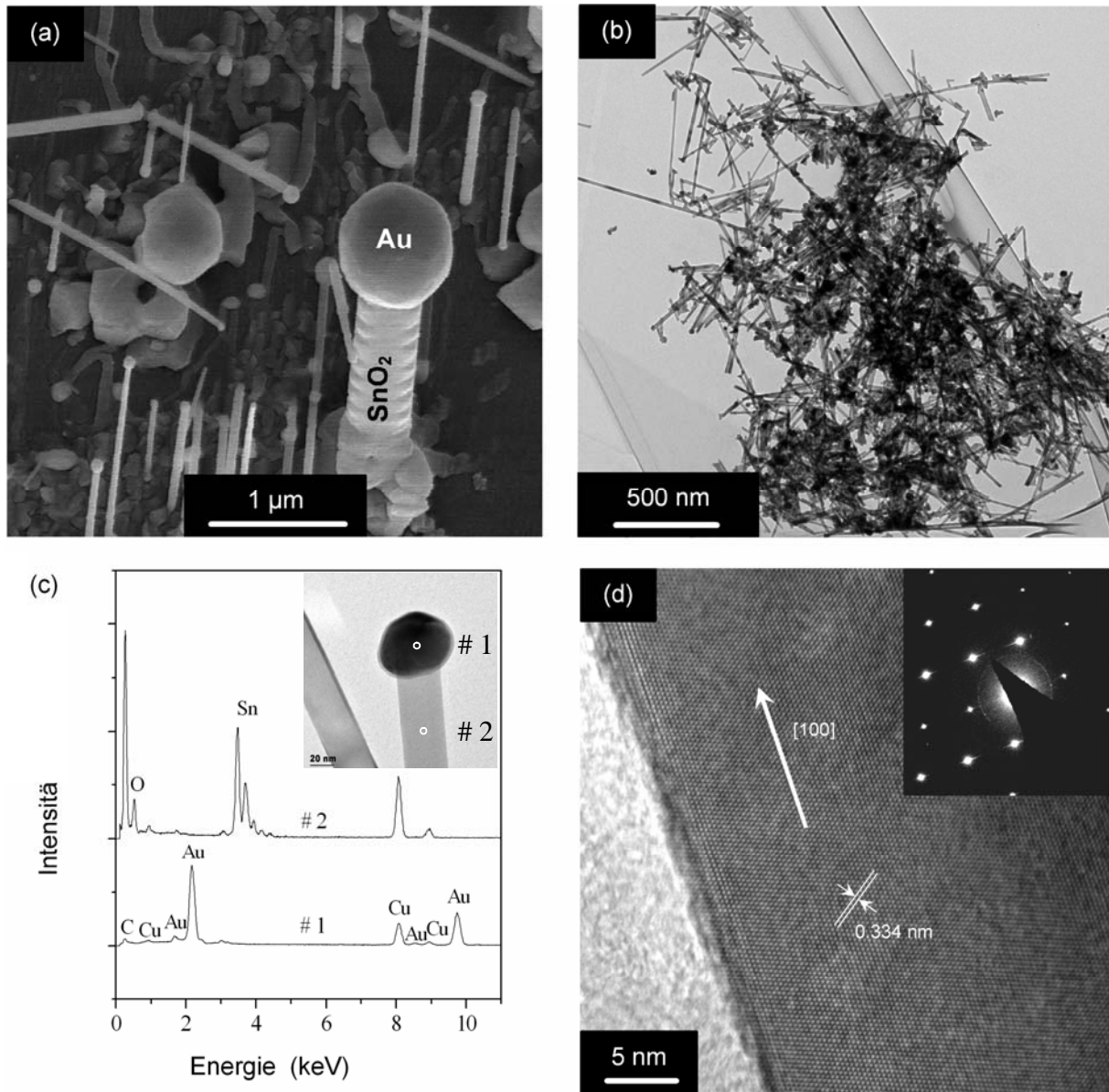


Abbildung 19: (a) REM-Aufnahme von SnO_2 -NWs unterschiedlichen Durchmessers und (b) hohe areale Dichte von Zinnoxid-Nanodrähten geringer Durchmesservarianz auf einem TEM-Netz. (c) Nano-Punkt-EDX-Spektrum von globularem Partikel und Nanodrahtmaterial mit zugehörigem TEM-Bild (Einsatz). Das HR-TEM-Bild erlaubt mit dem entsprechenden SAED die Bestimmung der Wachstumsrichtung und enthüllt die Einkristallinität der Nanostruktur (d).

Der Hauptfaktor für qualitativ hochwertige Nanodrähte ist eine exakt eingestellte Konzentration der Vorstufe und Menge des Katalysators auf der Oberfläche. Der Massefluss wird durch die Menge des Zinn-Alkoxids (100-500 mg) und dessen Temperatur (20-45 °C) vorbestimmt, wodurch eine konstante Verdampfungsrate eingestellt wird und es somit keiner

expliziten Kontrolle durch einen Massefluss-Controller bedarf.

Durch moderate Mengen des Precursors in der Gasphase und geringe Dicke der aufgedampften Goldschicht werden kleine Durchmesser der Nanodrähte realisiert. Variationen der Prozessparameter erlaubten im Rahmen dieser Arbeit die Synthese von Nanodrähten im Bereich von 20-900 nm. Abbildung 18 zeigt Nanowires verschiedenen Durchmessers, die durch molekülbasierte Synthese hergestellt wurden.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen, beispielsweise unterschiedlicher Größe des Katalysatorpartikels, kann die Dicke des Drahtes, wie vorab beschrieben, beeinflusst werden (Abb. 19a). Ebenfalls geht aus dem REM-Bild hervor, dass jeder Draht mit einem globularen Partikel abschließt, was die Vermutung eines VLS-ähnlichen Wachstums nahe legt. Der Nachweis eines Au-katalysierten Bildungsmechanismus kann durch TEM-Untersuchungen untermauert werden. Eine Aufnahme bei geringer Vergrößerung belegt, dass bei konstanten Syntheseparametern, Nanodrähte homogenen Durchmessers erhalten werden können (Abb. 19b). Punkt-EDX-Messungen zeigen, dass der Partikel am Ende des Drahtes aus reinem Gold besteht und dass der Nanodraht lediglich aus Zinn und Sauerstoff aufgebaut ist. Die unterschiedliche Materialzusammensetzung ist darüber hinaus durch den Streukontrast in der TEM-Abbildung zu erkennen (Abb. 19c). Hochauflösende TEM-Aufnahmen erlauben mit Hilfe der Elektronenbeugungsmuster die Bestimmung der Hauptwachstumsrichtung der Drähte, die hauptsächlich entlang der $\langle 100 \rangle$ -Achse verläuft. Des Weiteren zeigen die HR-TEM-Bilder, dass es sich um einkristalline Nanostrukturen mit glatter Oberfläche handelt, die keine Anzeichen für größere Fehlordnung aufweisen (Abb. 19d). Die Netzebenenabstände von 0,334 nm, die aus den TEM-Untersuchungen bestimmt werden konnten stimmen sehr gut mit den in der PDF-Datenbank hinterlegten Daten für den Abstand der [110]-Ebenen überein (0,335 nm; PDF 41-1445).

2.1.3 Orts-selektives NW-Wachstum und gerichtete Nanodrähte

Die Kontrolle über das selektive Wachstum ist eine andauernde Herausforderung bei der Erzeugung von Nanostrukturen auf Oberflächen. Diesbezüglich ist eine Vordefinition von Nanodrähten wünschenswert und kann durch spezifisches Aufbringen des benötigten Katalysators erfolgen. Wird während des Aufdampfens des Goldes eine Schablone verwendet, so kann deren Muster in Form von Nanodrahtoberflächen repliziert werden. Abbildung 20a zeigt das selektive Zinnoxid-Nanodrahtwachstum in hexagonalen Feldern, die durch dunkle Bereiche voneinander getrennt sind. Die Flächen, die die Sechsecke begrenzen, sind von einer partikel-basierten Schicht bedeckt. Abbildung 20b zeigt ein

anderes Muster und darüber hinaus in dem eingelassenen Bild den Übergang zwischen Nanodrahtbereich und nanokristalliner Schicht.

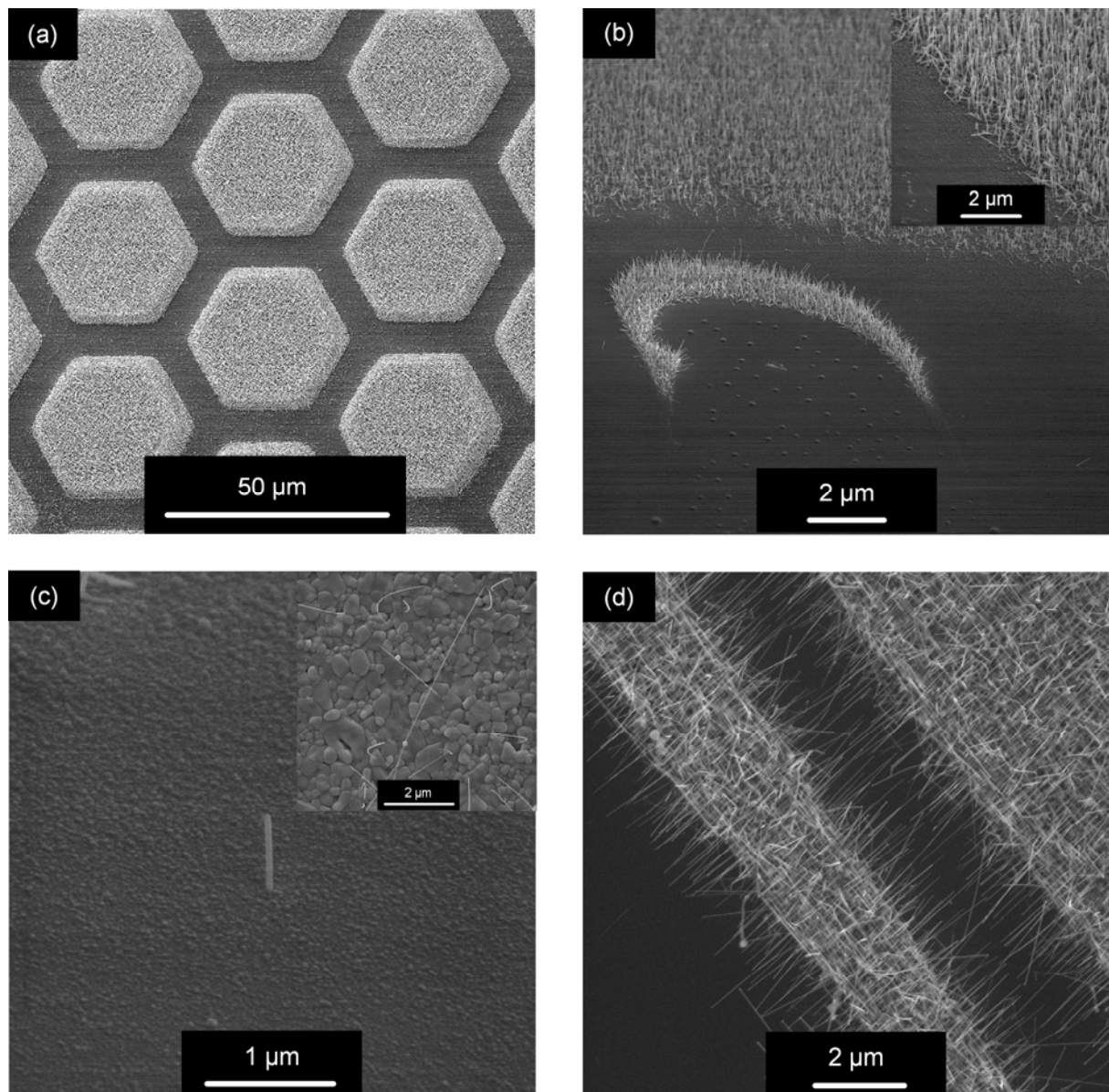


Abbildung 20: (a + b) Selektives NW-Wachstum durch Aufdampfen von Katalysatormaterial mit Hilfe von Schablonen und durch Aufbringen von Partikeln aus einer Kolloidlösung ohne (c) sowie mit Poly-L-Lysin als Linker (d) bei $T_S = 700\text{ °C}$ und $T_P = 20\text{ °C}$. (b) und großes Bild in (c) sind unter einem Winkel von 30° aufgenommen.

Eine weitere Möglichkeit den Nukleationsort einzelner Drähte vorzudefinieren ist die Positionierung von Katalysatorpartikeln auf der Substratoberfläche. Einzelne auf dem Substrat verteilte Metallpartikel können durch Spin-Coating verdünnter Kolloidlösungen erhalten werden. So entstehen separierte NWs auf unterschiedlichen Oberflächen, wie Rutil-Einkristallen oder polykristallinem Aluminiumoxid (Abb. 20c, kleines Bild), die von nano-

kristallinen 2D Schichten umgeben sind (Abb. 20c). Dies zeigt die simultan vorliegenden konkurrierenden Wachstumsmodi, wobei die eindimensionalen Nanostrukturen viel schneller wachsen als die im gleichen Zeitabschnitt gebildeten Schichten. Es ist weitläufig bekannt, dass eine flüssige Phase eine bevorzugte Abscheideregion für gasförmige Spezies darstellt. Darüber hinaus kann eine Oberflächendiffusion zur energetisch bevorzugten Fest-Flüssig-Phasengrenze auftreten, was wiederum eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit des Nanodrahtes zur Folge hat.^[132]

Des Weiteren müssen unterschiedliche Energiebeiträge bei der katalytischen Nukleation von Nanodrähten berücksichtigt werden. Für Si-NWs wurde beschrieben, dass zur Betrachtung der Gesamtenergiebilanz die Beträge der Oberflächenenergie des Substrats, der Bulkenergie des Nanodrahtmaterials und des flüssigen Katalysatortropfens, der Grenzflächenspannung an der Flüssig-Fest-Phasengrenze und der Dreiphasengrenzlinie (Gas-Katalysator-Oxid) sowie der Oberflächenenergie des Katalysators und des Nanodrahtes berücksichtigt werden müssen.^[245] Eine höhere areale Dichte von Katalysatorpartikeln und damit verbunden die Dichte an Nanodrähten kann erreicht werden, indem man einen herkömmlichen Gummistempel mit Poly-L-Lysin vorbehandelt und nach dem Antrocknen das Polymer auf das leicht erhitzte Substrat (~ 80 °C) überträgt.^[14b, 141, 246] Eintauchen in eine Kolloidlösung und anschließendes Abspülen mit destilliertem Wasser erlaubt das selektive Aufbringen der Kolloide. Jedoch konnte keine vollständige Aktivierung der Goldkolloide erfolgen. In dieser Arbeit konnten lediglich 30-70 % der Partikel zum Wachstum von Drähten verwendet werden (siehe ebenso Abb. 21b). Dies könnte beispielsweise durch die an der Oberfläche der Metallpartikel gebundene Citrathülle, welche nicht in einer oxidierenden Atmosphäre entfernt wurde, oder durch eine Agglomeration der Metallpartikel, die die Aktivität und den Schmelzpunkt verändern könnte, verursacht werden. Ähnliche Beobachtungen werden von Woodruff et al. beim Wachstum von Ge NWs auf Siliziumsubstraten beschrieben.^[221] Zukünftig ist geplant, Kolloide aus der Gasphase selektiv aufzubringen, was beispielsweise für die großflächige Erzeugung von einzelnen Kohlenstoffnanoröhrchen demonstriert wurde.^[247]

Neben der Erzeugung von Nanodrähten an spezifischen Stellen auf einem Substrat ist es ebenso von großem Interesse die Orientierung der sich bildenden Nanostruktur vorzubestimmen. Dies kann beispielsweise bei CNTs durch ein Plasma geschehen oder im Falle von anorganischen Materialien durch das Substratmaterial. Das Material auf das in Gasphasensynthesen in der Regel aufgewachsen wird, sind Einkristalle mit bestimmter Orientierung. Während des Wachstums der 1D-Nanostrukturen arrangieren sich die auf der Oberfläche diffundierenden und aus der Gasphase an dem Metalltropfen adsorbierten

Spezies so auf dem Substrat, dass die größtmöglich freie Systemenergie erreicht wird.

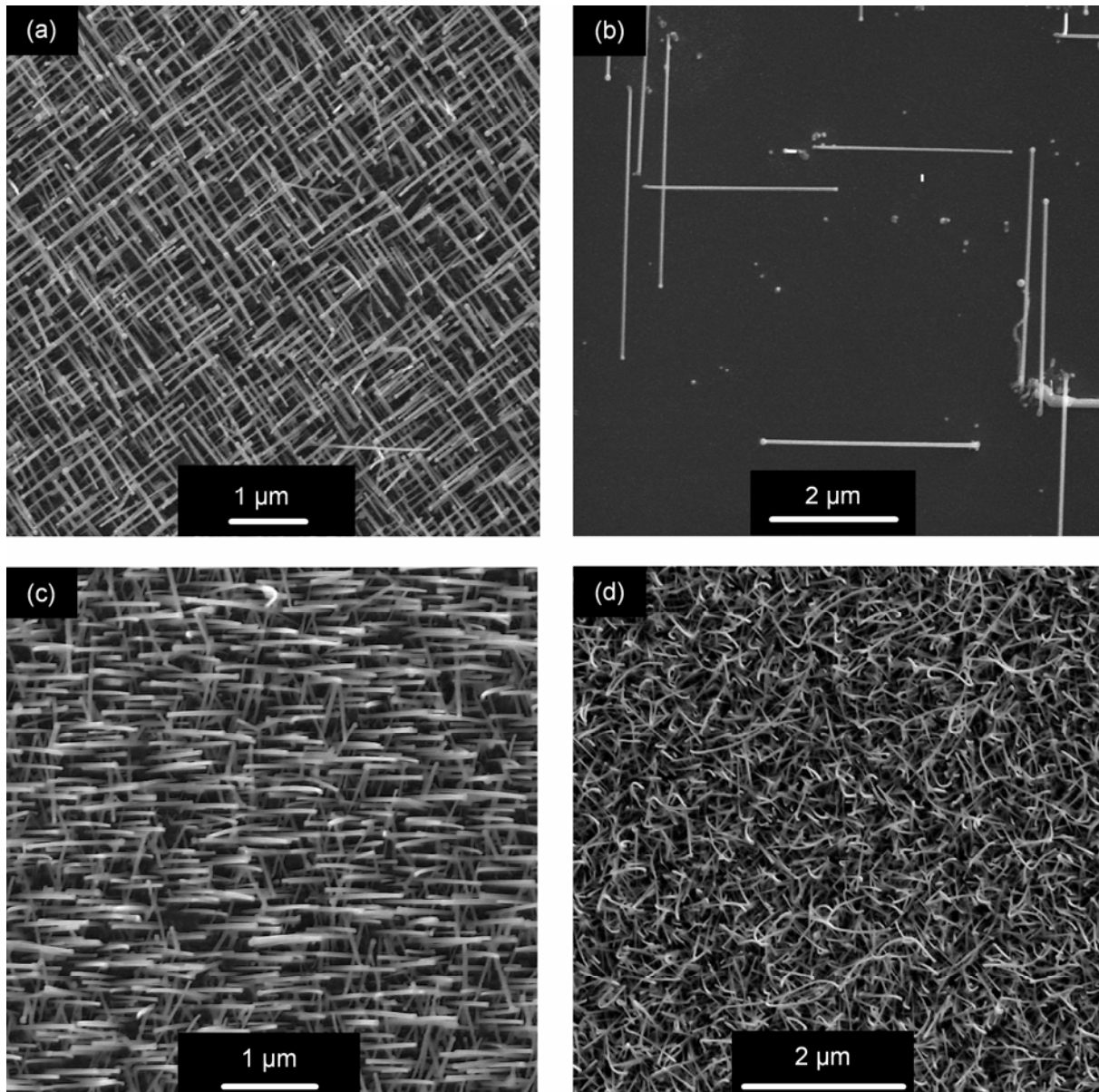


Abbildung 21: SnO₂ NWs auf Rutil-Substraten in (a + b) (001), (c) (100) und (d) (111) Orientierung bei T_S = 650 °C und T_P = 25 °C.

Stimmen die Gitterparameter des abgeschiedenen Materials mit denen des Substrats bis zu einer gewissen Toleranz überein, so kann abhängig von der Substratorientierung die Richtung des entstehenden Materials vorgegeben werden. Jedoch sind hierbei die Energiebilanz und damit die Oberflächenbeiträge insbesondere bei Nanomaterialien mit hohem Verhältnis von Oberflächen- zu Bulkatomen zu betrachten. So ist die bevorzugte Wachstumsrichtung von Silizium-NWs auf einem identischen Substrat abhängig vom Drahtdurchmesser und schwankt im numerischen Verhältnis der entstehenden Orientierungen ([110], [112] und [111]). Zum Wachstum von orientierten SnO₂-Drähten kann

das isostrukturelle Titanoxid mit Rutilstruktur verwendet werden. Die Gitterfehlpassung ($(a_{\text{SnO}_2} - a_{\text{TiO}_2}) / a_{\text{TiO}_2} = 2,6 \%$ und $(c_{\text{SnO}_2} - c_{\text{TiO}_2}) / c_{\text{TiO}_2} = 7,7 \%$) ist jedoch beträchtlich und aus diesem Grund müssen im Bereich der Phasengrenzfläche die resultierenden Spannungen ausgeglichen werden. Abbildung 21 (a+b) zeigt REM-Bilder regulär angeordneter SnO_2 -Nanowires auf einem (001)-orientierten TiO_2 -Substrat mit Drahtdurchmessern im Bereich von 15-25 nm und Längen bis zu 4 μm .

Man erkennt eine netzartige Anordnung der NWs, deren Wachstumsrichtungen unabhängig von der Katalysatorauftragung (15a: Aufdampfen, 15b: Spin-Coating einer Kolloidlösung) in der Aufsicht jeweils 90° zueinander aufweisen. Dies hängt aller Wahrscheinlichkeit mit der vierfachen Achse des Rutilgitters entlang der c-Achse zusammen, die zu vier gleichmäßig bevorzugten (symmetrisch äquivalenten) Wachstumsrichtungen führt. Wählt man andere Orientierungen des Rutils, so entfallen die Achsen geringster Fehlpassung. So sind beispielsweise bei (100)-Orientierung in Abbildung 21c lediglich zwei Hauptwachstumsrichtungen zu erkennen und bei einer (111)-Oberfläche entfällt jeglicher struktureller Zusammenhang zwischen Nanostruktur und Substrat und die Drähte wachsen, wie bei unorientierten Oberflächen üblich, völlig ungeordnet (Abb. 21d). Studien an anderen Systemen haben ebenfalls gezeigt, dass die Wahl der Substratorientierung und Wachstumstemperatur sowie die radiale Nanodrahtausdehnung einen herausragenden Einfluss auf den Grad der Anordnung und Wachstumsrichtung besitzen.^[248]

HR-TEM-Untersuchungen an orientiert, auf TiO_2 (001), gewachsenen Drähten weisen, analog zu unorientierten Drähten, eine hohe Kristallinität und glatte Oberflächen auf. Unterschiedliche Netzebenen, deren Abstand im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Literaturangaben sehr gut übereinstimmen, lassen sich ebenso indizieren (Abb. 22a). Fast-Fourier-Transformation der TEM-Aufnahme liefert ein Beugungsmuster mit identischen Informationen zur Elektronenbeugung. Die Simulation zeigt eine analoge Symmetrie (unteres kleines Bild Abb. 22a) und ermöglicht die Indizierung der Wachstumsrichtung, die im vorliegenden Fall als $\langle 0\text{-}31 \rangle$ beschrieben wurde. Aus Symmetriegründen sind vier äquivalente Richtungen ($\langle 031 \rangle$, $\langle 0\text{-}31 \rangle$, $\langle 301 \rangle$ und $\langle \text{-}301 \rangle$) möglich, die sich ohne Bezug zum Substrat nicht mehr voneinander unterscheiden lassen. Errechnet man den Winkel zwischen der bestimmten $\langle 031 \rangle$ -Achse des Drahtes und der (001)-Ebene des Substrats, so ergibt sich ein Winkel von $12,6^\circ$. Die REM-Aufnahme eines Querschnitts zeigt jedoch einen Winkel von 45° zur Oberfläche, was für eine Wachstumsrichtung von $\langle 203 \rangle$ oder $\langle 112 \rangle$ erfüllt wäre.

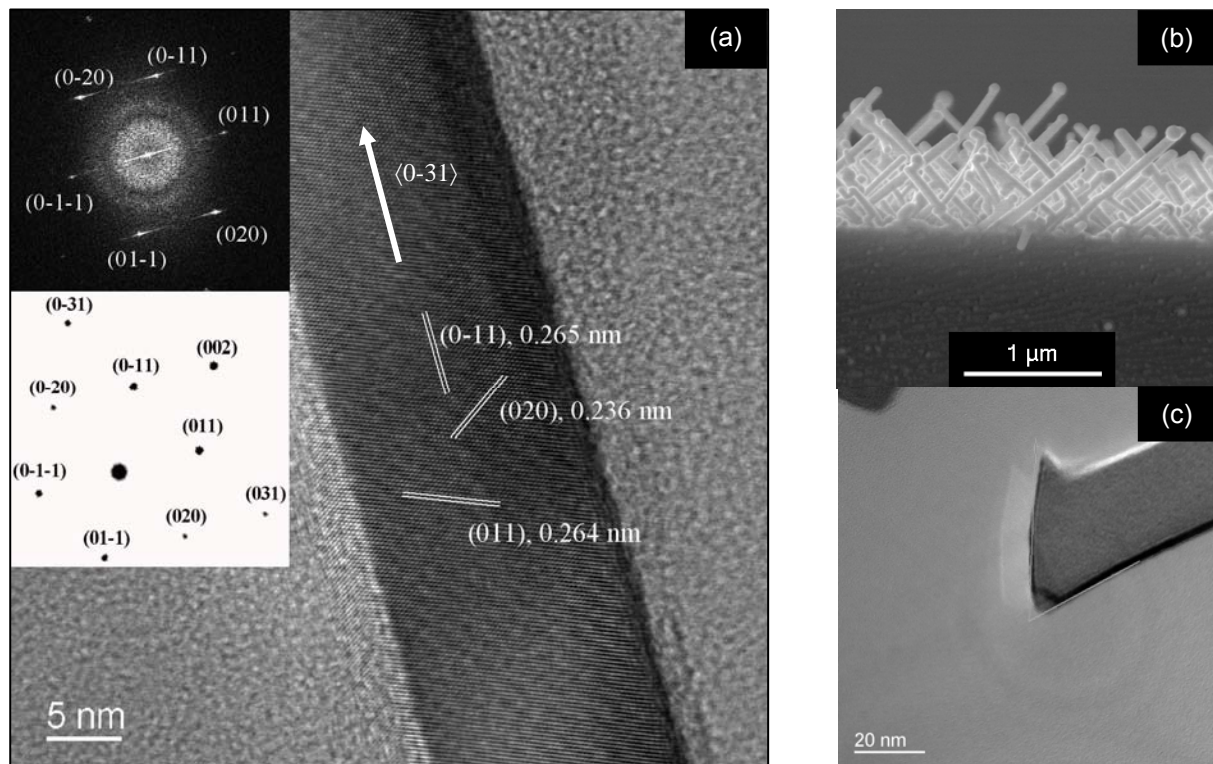


Abbildung 22: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahme mit entsprechendem FFT-Bild und Beugungssimulation eines SnO₂-NWs, gewachsen auf einer [001]-TiO₂-Oberfläche. (b) zeigt den REM-Querschnitt gerichtet gewachsener SnO₂ NWs auf einem [001]-orientierten TiO₂-Einkristall und (c) ein TEM der Nanodrahtbasis.

Ein nicht hochaufgelöstes TEM-Bild zeigt die verbreiterte Basis eines Drahtes nahe der Grenzfläche zwischen Substrat und Nanomaterial, welche zur vollständigen Aufklärung des vorliegenden Widerspruchs mittels HR-TEM-Untersuchungen führen könnte. Jedoch ist dies das **erste Beispiel gerichteter Nanodrähte aus reinem SnO₂**, was wiederum die Stärke des hier entwickelten Ansatzes der Herstellung eindimensionaler Oxide mittels molekularer Vorstufen zeigt. Parallel stattfindende Versuche mittels Carbothermalsynthese von Budak et al. lieferten im Vergleich keine eindeutige Vorzugsrichtung und geringere Reinheit der Produkte.^[82b]

2.1.4 Photonen-Zinnoxidnanodraht-Wechselwirkungen

Aufgrund der halbleitenden Eigenschaften (n-Typ) des Zinnoxids (3,6 eV) können Leitfähigkeitsänderungen durch Photonen auftreten. Zur Untersuchung dieser intrinsischen Eigenschaften werden vorgefertigte interdigitale Goldelektroden auf Quarzglas mit einem Elektrodenabstand von 2 μm durch SnO_2 -Nanodrähte verbrückt und die Leitfähigkeitsänderungen bei Bestrahlung mit UV-Photonen gemessen. Es treten zwei unterschiedliche Wechselwirkungen auf, die die Leitfähigkeit beeinflussen. Bestrahlung bewirkt eine für einen Halbleiter übliche Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband, wobei die Anzahl der effektiven Ladungsträger erhöht wird.

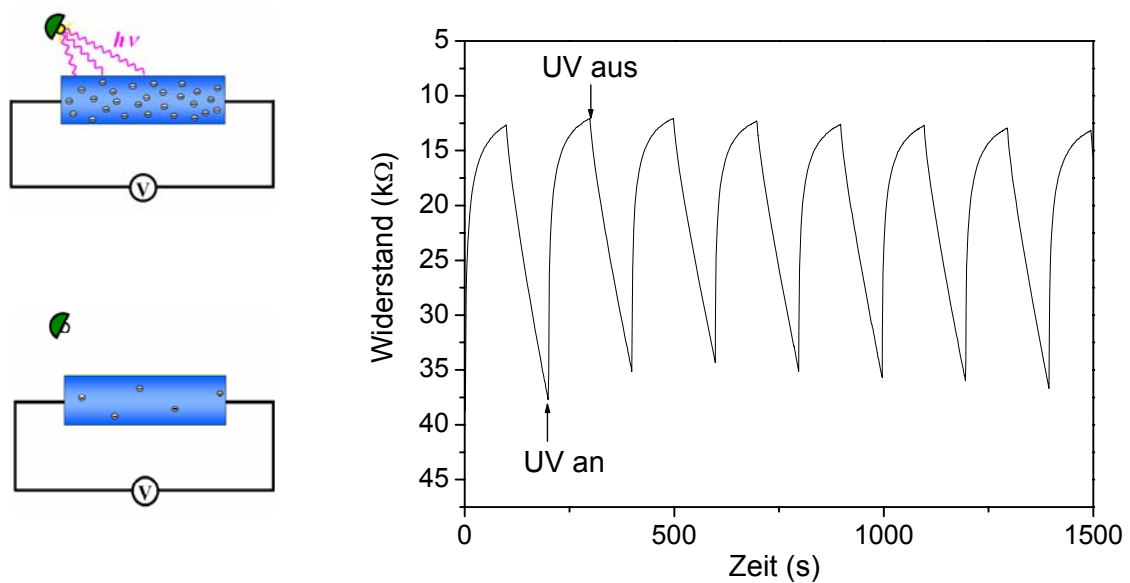


Abbildung 23: SnO_2 -Nanodraht-Photoschalter (\varnothing 900 nm) unter zyklischer Bestrahlung mit UV-Licht (370 nm).

Des Weiteren desorbieren physis- oder chemisorbierte Spezies (O_2^- , O^- , O^{2-} , NO_2^- , H_2O^- , CO_2^- , uvm.), die Elektronen gebunden hatten, welche wiederum in das Material abgegeben werden und somit die Leitfähigkeit erhöhen.^[249] Dieser Prozess kann in Zyklen erfolgen, wobei der Widerstand des Multidraht-Bauteils durch Ein- und Ausschalten der Lichtquelle zwischen hohen (off) und niedrigen (on) Werten variiert werden kann (Abb. 23). Das Prinzip eines Photo-Schalters bzw. -Detektors kann dementsprechend auch mit Nanodrähten demonstriert werden.

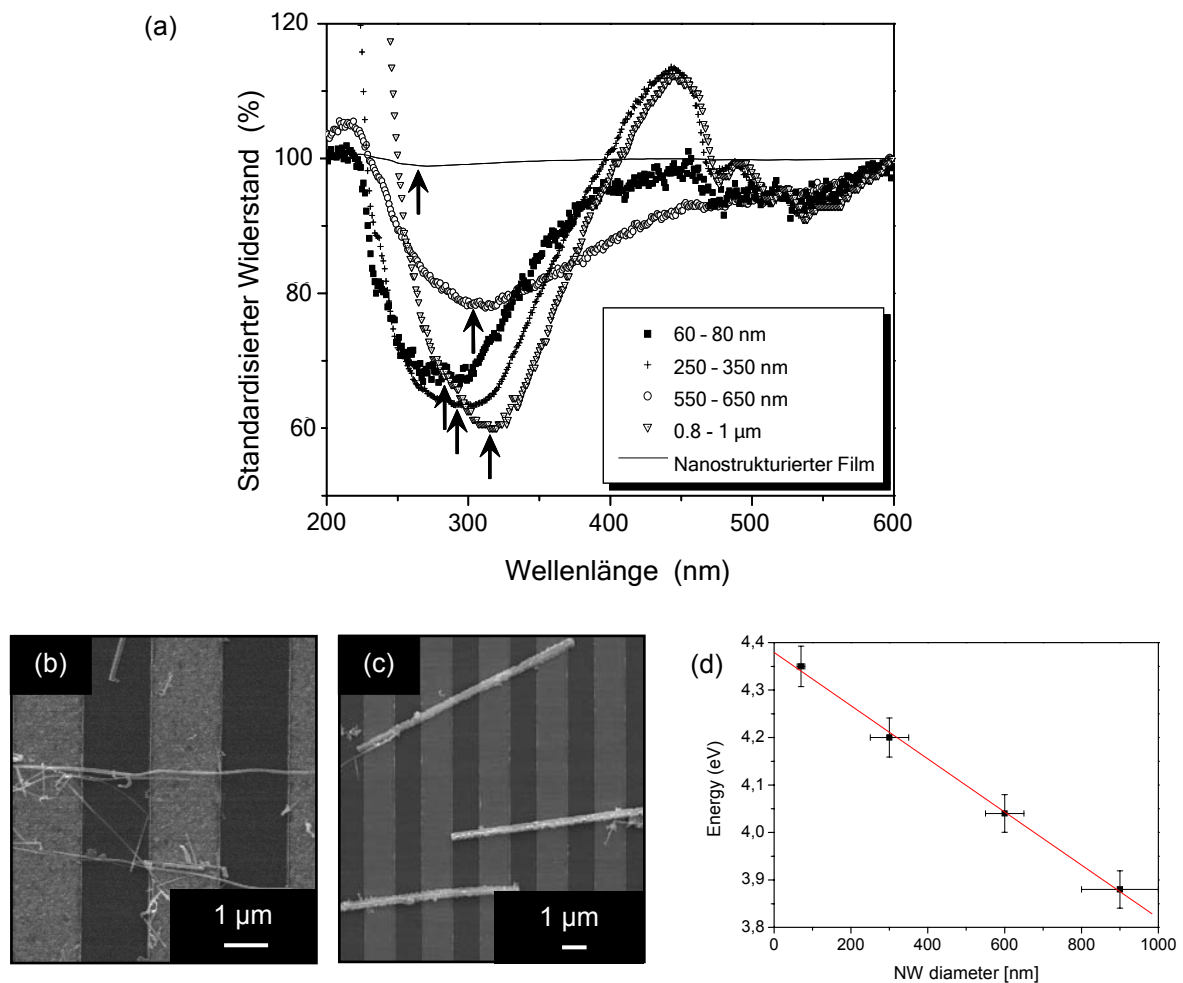


Abbildung 24: (a) Standardisiertes Photoleitfähigkeitsspektrum von SnO_2 -NWs unterschiedlicher radialer Ausdehnung. REM-Aufnahmen von Kammelektroden mit verbrückenden SnO_2 -NWs, deren durchschnittlicher Durchmesser (b) 70 nm und (c) 900 nm beträgt und (d) durchmesser-abhängige Variation der Bandlücke, welche aus den Photoleitfähigkeitskurven extrapoliert wurden.

Basierend auf der kontrollierbaren Darstellung von SnO_2 -NWs definierter radialer Dimensionen ist der Einfluss auf das Hauptabsorptionsmaximum und damit verbundener Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge untersucht worden. Zur Interpretation der Ergebnisse muss beachtet werden, dass die numerische Dichte der verbrückenden Nanodrähte Auswirkungen auf die Gesamtleitfähigkeit hat. Daher werden relative standardisierte Widerstände miteinander verglichen.

Abbildung 24a zeigt die Widerstandsevolution bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. In dieser Studie wurden Nanodrähte von nominellen Durchmessern im Bereich von 70-900 nm untersucht (Abb. 24b+c). Mit sinkendem Durchmesser der Nanodrähte beobachtet man eine Blauverschiebung des minimalen Widerstandswertes, was mit einem

“Confinement“ von Ladungsträgern in eindimensionalen Strukturen erklärt werden kann. Diese Vermutung wird durch die aus dem Diagramm errechneten mit geringerem NW-Radius anwachsenden Bandlücken bestärkt, wobei ein erstaunlich linearer Zusammenhang zwischen Energiewerten und Durchmessern besteht (Abb. 24d). Der Einfluss der Verarmungsschicht darf nicht außer Acht gelassen werden, denn an der Oberfläche von halbleitenden Metalloxiden adsorbieren molekulare Spezies, die eine Verarmungszone hervorrufen und den effektiv leitfähigen Drahtdurchmesser mitbestimmen.^[87b, 250] Im Vergleich zu nanodrahtbasierten Proben zeigt ein bei 500 °C abgeschiedener Film unter identischen experimentellen Bedingungen lediglich eine geringe Photoleitfähigkeit. Dieser Unterschied könnte aufgrund des annähernd ballistischen Transports innerhalb der einkristallinen Nanodrähte auftreten. Bei nanokristallinen Schichten hingegen treten Streuverluste an den Korngrenzen auf, die sich nachteilig auf die Leitfähigkeit auswirken können.

2.1.5 SnO₂-Einzeldraht-Sensorik

Die Photoleitfähigkeitsmessungen wurden mit Multi-Nanodraht-Bauteilen durchgeführt und liefern aufgrund der nicht näher definierten Menge an Nanodrahtbrücken nur Messergebnisse eines Kollektivs. Um die intrinsischen Eigenschaften einzelner Nanostrukturen zu untersuchen, wurden einzelne Nanodrähte in enger Zusammenarbeit mit F. Hernandez-Ramirez und Prof. A. Romano-Rodriguez (Universität Barcelona, Spanien) mittels Focused-Ion-Beam(FIB)-Techniken kontaktiert und die sensorischen Eigenschaften und physikalischen Materialparameter bestimmt. Hierzu werden einzelne Tropfen einer Isopropanol-Nanodraht-Lösung auf ein geeignetes Substrat (Si/SiO₂ oder Al₂O₃ Membranen) aufgebracht. Die Substrate enthalten vorgefertigte Gold-Mikroelektroden zur späteren Kontaktierung mittels Standard-Wafer-Bonding-Techniken. Der Kontakt zwischen den Au-Mikroelektroden, die unter dem Gold Ti/Ni Stacks zur besseren Anbindung an das SiO₂-Substrat enthalten, und den Nanodrähten wird in einem Zweistufenprozess realisiert. Der ausgewählte NW wird schonend mittels Elektronenstrahlzerlegung von Trimethylmethylcyclopentadienyl-platin, [(CH₃)₃(CH₃C₅H₅)Pt], kontaktiert und in einem zweiten Schritt erfolgt das Schreiben des Kontakts zur Gold-Mikroelektrode. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass das nanostrukturierte Material durch die Elektronenstrahlzerlegung annähernd zerstörungsfrei kontaktiert wird und keine Ionen durch den Ionenstrahl eingebaut werden. Des Weiteren kann eine Amorphisierung durch den Ionenstrahl während der Kontaktierung eintreten, wodurch die Kontakteigenschaften ebenfalls verändert werden, wie es für GaN-Nanodrähte beschrieben wird.^[251] Die übrigen Kontakte werden mit dem Ionenstrahl

„geschrieben“, da die Leitfähigkeit des entstehenden Platin-Kohlenstoff-Materials größer ist, als die des vorab entstehenden Komposits und die Fabrikationszeiten geringer.^[252]

Vorteil der Charakterisierung eines individuellen Drahtes ist die Extraktion von Beiträgen der Oberflächenreaktionen zu Leitfähigkeitsänderungen, welche bei der Messung von multidraht-basierten Bauteilen durch Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen NWs verfälscht oder überdeckt werden können. Eine wichtige Voraussetzung zur Erklärung der Detektion von gasförmigen Spezies ist das Verständnis der Wechselwirkung von Sauerstoffmolekülen mit der Metalloxydoberfläche.^[253]

Der elektrische Widerstand R_G zwischen zwei Elektroden kann allgemein als Funktion des Kontaktwiderstandes R_E an der Nanodraht-Elektroden-Grenzfläche und dem Nanodrahtwiderstand R_{NW} beschrieben werden (Gl. 2)

$$R_G = f(R_E, R_{NW}) \quad (\text{Gl. 2})$$

R_E ist abhängig von der Barrierehöhe am Elektroden-Nanodraht-Übergang und unabhängig von der umgebenden Atmosphäre.^[254] Im Gegensatz dazu ist der Wert von R_{NW} abhängig von der gasförmigen Umgebung, in der die Messung stattfindet und somit ergeben sich Informationen über Reaktionen zwischen Gasmolekülen und der Oberfläche des SnO_2 -Einkristalls.^[254d, 255] Bei Multidraht-Proben müsste darüber hinaus ein umgebungs- und probenabhängiger Widerstand zwischen den einzelnen Drähten betrachtet werden, was die Bestimmung der Oberflächenreaktion erschwert. Der Kontaktwiderstand liefert in der Regel den Hauptbeitrag bei Raumtemperatur, weshalb 4-Punkt-Messungen bevorzugt werden um diesen Beitrag zu separieren.^[254c] Bei Temperaturen über 200 °C ist der Kontaktwiderstand vernachlässigbar, und man kann 2-Punkt-Messungen zur Bestimmung von R_{NW} verwenden.

2.1.5.1 Sauerstoffdetektion mittels SnO_2 -Einzeldrähten

Zur Untersuchung der sensorischen Eigenschaften ist ein Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Metalloxydoberfläche und Sauerstoff und deren Abhängigkeit bzw. Einfluss auf die dadurch resultierende Verarmungsschicht notwendig. Der Widerstand des n-Typ-Halbleiters SnO_2 steigt in sauerstoffreicher Umgebung, was in der Regel via „Elektroneneinfang“ durch Sauerstoffspezies an der Oberfläche beschrieben wird.^[256] Die ionosorbierten Sauerstoffspezies sind hierbei molekulares O_2^- und atomar-ionisches O^- sowie O^{2-} , die durch EPR- (Electron Paramagnetic Resonance) und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.^[257] Unter 150 °C ist hauptsächlich die molekulare Form und bei höheren Temperaturen die ionische Form dominant.^[256]

Der Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffpartialdrücke auf die Leitfähigkeit einzelner SnO₂-NWs wurde durch Impedanzspektroskopie untersucht. Die experimentellen Daten konnten durch eine Parallelschaltung von reinem Widerstand R_G und bauteilspezifischer Kapazität C im Bereich von 50-200 pF gefittet werden. Die Kapazität wird durch eine dünne Isolatorschicht separierte Au-Ni-Ti-Elektrode und das Silizium-Substrat verursacht und kann durch einen planparallelen Kondensator beschrieben werden.^[258] Die Werte dieser parasitären Kapazität C sind unabhängig von angelegter Spannung (0-5 V), Arbeitstemperatur (25-400 °C) sowie gasförmiger Atmosphäre (N₂, O₂, CO und H₂O) und liegen im Bereich der literaturbekannten Werte für Messungen an CNTs.^[259]

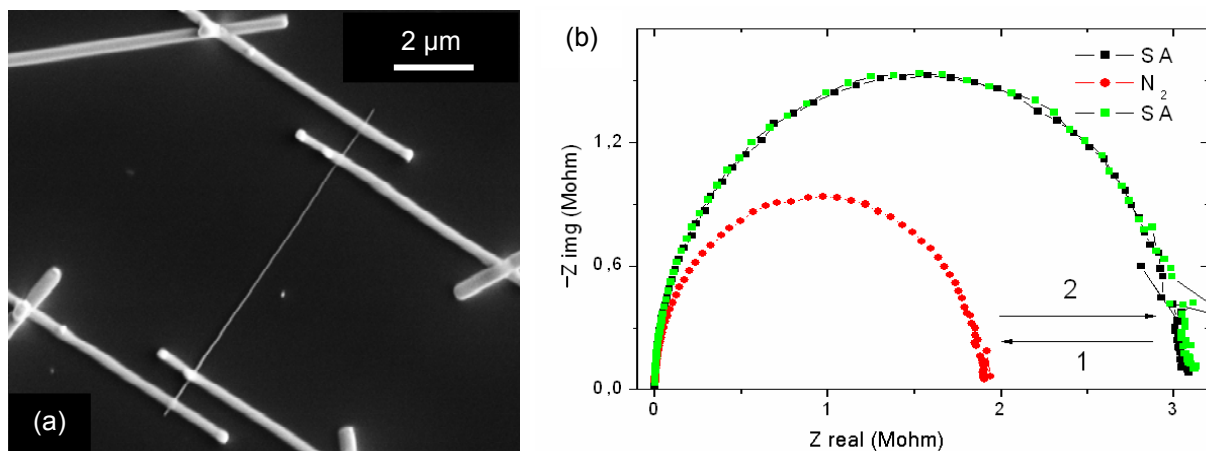


Abbildung 25: (a) Vierpunkt-Kontakte eines SnO₂-NWs und (b) reversible Impedanzabhängigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck eines SnO₂-NWs (\varnothing 50 nm) in synthetischer Luft (SA) und reinem Stickstoff (N₂).

Der Widerstand R_G hingegen ist stark abhängig von den zuvor beschriebenen Parametern. Kapazitäten, die an den Schottky-Barrieren zwischen dem halbleitenden SnO₂ und den Metallkontakten auftreten, konnten nicht detektiert werden, da diese im Femto- bis Attofarad-Bereich zu erwarten wären, also im Bereich von einigen Hundert MHz angesiedelt sind. Der Messbereich in diesen Studien wurde auf 300 kHz begrenzt.

Abbildung 25b zeigt die Abhängigkeit eines Zinnoxid-Nanodrahtes vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck, der verantwortlich ist für die Menge des an der Metalloxydoberfläche ionosorbierenden Sauerstoffs und damit der Ausdehnung der Verarmungsschicht. Wie diese Abbildung eindeutig zeigt, ist dies ein reversibler Prozess, welcher vor und nach Atmosphärenwechsel zu identischen Werten führt. Zur Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung verwendet man den Begriff der Sensitivität, die als Quotient aus der Widerstandsänderung ΔR_G und dem Ausgangswiderstand R_G des Bauteils definiert ist (Gl. 3).

$$S = \frac{\Delta R_G}{R_G} \approx \frac{\delta R_{NW}}{R_{NW}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Anwendung dieser Definition setzt voraus, dass man spezifische Widerstände misst. Die in den präsentierten Ergebnissen gemessenen Impedanzen können für Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ in erster Näherung als reiner Widerstand angesehen werden. Die im Folgenden beschriebenen Widerstände sind somit Impedanzen, welche bei sehr geringen Frequenzen von $\nu < 5$ Hz erhalten wurden. In Abbildung 26 erkennt man eindeutig eine Abhängigkeit der Sensitivität vom Nanodrahtdurchmesser gegenüber Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks (synthetische Luft \rightarrow reiner Stickstoff) bei 300 °C, was im betrachteten Radienbereich von 20-220 nm durch zwei unterschiedliche Effekte erklärt werden könnte.

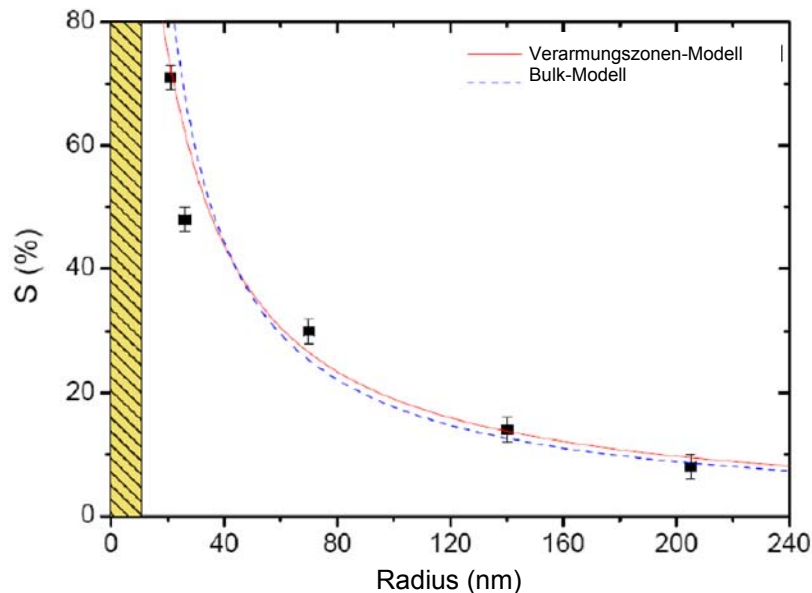


Abbildung 26: Durchmesserabhängigkeit der Sensitivität von SnO₂-Einzeldrähten bei einem Atmosphärenwechsel von synthetischer Luft zu reinem Stickstoff.

Ein Ansatzpunkt ist die Bildung einer Verarmungszone nahe der Nanodrahtoberfläche durch die Sauerstoffionosorption und damit verbundenem Ladungstransfer. Durch diesen Oberflächeneffekt wird der Kernradius des Leitungskanals verringert, was zu einer Erhöhung des Widerstandes beiträgt.^[87b, 260] Andererseits kann die Widerstandsänderung ebenso mit der Reduzierung der freien Ladungsträger N_d innerhalb des Materials beschreiben werden, d.h. als Bulkprozess.^[213b, 260] Laut Verarmungszonen-Modell ist der Widerstand des Nanodrahts R_{NW} in N₂ und SA definiert als,

$$R_{NW}^{N_2} = \frac{\rho L}{\pi r^2} \quad \text{und} \quad R_{NW}^{SA} = \frac{\rho L}{\pi (r - W)^2} \quad (\text{Gl. 4})$$

wobei ρ dem spezifischen Widerstand des SnO_2 , L der Nanodrahtlänge, r dem Nanodrahtradius und W der Dicke der Verarmungszone entspricht. Aus diesem Grunde kann man die Sensitivität in Abhängigkeit des Radius wie folgt beschreiben,

$$S(\%) = \left[\frac{R_{\text{NW}}^{\text{SA}} - R_{\text{NW}}^{\text{N}_2}}{R_{\text{NW}}^{\text{SA}}} \right] \cdot 100 = \left[\frac{r^2 - (r - W)^2}{r^2} \right] \cdot 100 \quad (\text{Gl. 5})$$

Werden die experimentellen Daten aus Abbildung 26 nach diesem Modell gefittet, so ergibt sich eine Verarmungszone von $W = 10$ nm, was sehr gut mit literaturbekannten Ergebnissen und Simulationen ($W = 15$ nm) korreliert.^[260, 261]

Laut Bulk-Modell ergibt sich, mit der freien Elektronenkonzentration $N_d^{\text{N}_2}$ in Stickstoff und N_d^{SA} in synthetischer Luft, für die Sensitivität S (in %) eines SnO_2 -Nanodrahtes gegenüber Atmosphärenwechsel,

$$S(\%) = \left[\frac{R_{\text{NW}}^{\text{SA}} - R_{\text{NW}}^{\text{N}_2}}{R_{\text{NW}}^{\text{SA}}} \right] \cdot 100 = \left[\frac{N_d^{\text{N}_2} - N_d^{\text{SA}}}{N_d^{\text{N}_2}} \right] \cdot 100 = \frac{N_d'}{N_d^{\text{N}_2}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 6})$$

N_d' wird als Differenz der Elektronenkonzentrationen definiert und ist durch eine vorgegebene Anzahl von Reaktionen limitiert, bei denen Ladungsträger übertragen werden. Bei einer gegebenen freien Ladungsträgerkonzentration von $n_d = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ^[254c] bei 300 °C kann durch Anfitzen der experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 26 die Konzentration der am Ladungstransfer beteiligten Adsorptionsstellen mit Hilfe von Gleichung 7 berechnet werden.

$$S(\%) = \frac{N_d'}{N_d^{\text{N}_2}} \cdot 100 = \frac{n_s (2 \cdot \pi \cdot r \cdot L)}{n_d (\pi \cdot r^2 \cdot L)} = \left(\frac{2 \cdot n_s}{n_d} \right) \frac{1}{r} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 7})$$

Der Wert für n_s kann zu $n_s = (4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt werden und darüber hinaus kann man postulieren, dass diese Zahl über einen Proportionalitätsfaktor θ , der dem nominellen Anteil der zur Gasdetektion beitragenden Oberflächenadsorptionsstellen entspricht, mit den insgesamt vorhandenen Adsorptionsstellen η_s an der SnO_2 -Oberfläche verknüpft ist. Theoretische Arbeiten besagen, dass pro Einheitszelle an der Oberfläche maximal eine Sauerstoffinteraktion stattfinden kann.^[262] Für die vier stabilsten Oberflächen ([100], [110], [001] und [101]) existieren Werte η_s von $3,7 \cdot 10^{14}$ - $6,6 \cdot 10^{14}$ Adsorptions-stellen / cm^2 .^[263] Mit einem Durchschnittswert von $5 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsstellen / cm^2 tragen ca. 10 % ($4,4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) zu Ladungsübertragungsprozessen bei, was wiederum mit Literaturangaben korreliert.^[213b] Aufgrund der apparativen Einschränkungen wurden keine SnO_2 -NWs kleinerer Dimensionen

als die beschriebenen Radien von 20 nm untersucht. Dieser Punkt wird in zukünftig geplanten Projekten näher beleuchtet.

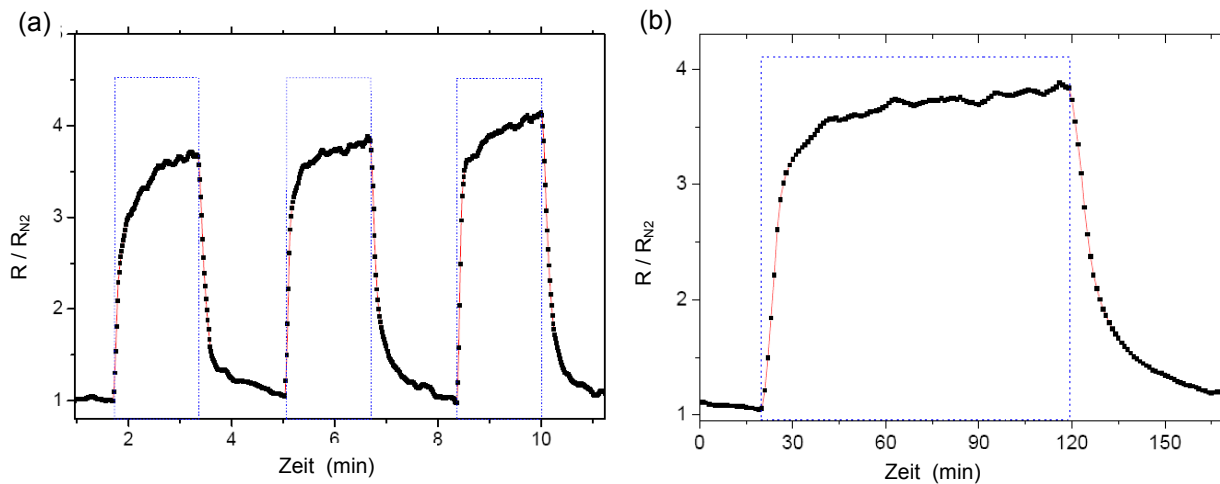


Abbildung 27: (a) Zyklisches Ansprechverhalten eines SnO₂-Nanodrahtes ($r = 20$ nm) gegenüber reinem Stickstoff und Pulsen mit synthetischer Luft (indiziert durch blaue Markierung) und (b) höhere Auflösung eines einzelnen Pulses synthetischer Luft bei 300 °C.

Ein zyklischer Atmosphärenwechsel zwischen synthetischer Luft und Stickstoff bei 300 °C wird in Abbildung 27 mit Nanodrähten geringer radialer Ausdehnung ($r = 20$ nm) demonstriert. Es handelt sich um eine reproduzierbare Reaktion mit Adsorptions- und Desorptionszeiten von $\tau_A = (21 \pm 2)$ s bzw. $\tau_D = (40 \pm 2)$ s bei 300 °C (Abb. 27b). Identische Messungen unter Raumtemperatur (25 °C) zeigen ein Vielfaches ($\tau_A = (100 \pm 10)$ min und $\tau_D = (210 \pm 20)$ min) der Adsorptions- und Desorptionszeiten bei erhöhter Temperatur. Dies kann als Indiz eines thermisch aktivierten Prozesses gewertet werden. Der zusätzliche Drift nach dem schnellen Ansprechverhalten war ausgeprägter für Nanodrähte mit größerem Durchmesser und damit verbundenem geringerem Oberflächen/Bulk-Verhältnis. Dieser Effekt könnte durch eine Sauerstoffdiffusion zu Sauerstofffehlstellen im n-dotierten Zinnoxid zurückgeführt werden, da es bei Temperaturen unter 400 °C einige Tage dauern kann bis sich das System im Gleichgewicht befindet. Diese Annahme wurde kürzlich für ZnO-Nanobelts aufgestellt.^[264] Bei dünneren Nanodrähten mit geringeren radialen Ausdehnungen als die Debye-Länge W wird erwartet, dass der Drift-Effekt verschwindet und ein konstantes Signal erhalten wird. Doch falls dies tatsächlich der Realität entspricht, würden die Defekte, die für das halbleitende Verhalten verantwortlich sind, ausheilen und somit die effektiven Widerstände sehr stark anwachsen. Dies wäre kein reversibler Prozess und die verlässliche Detektion bei vorgegebenen Strom-Spannungs-Verhältnissen nicht mehr gewährleistet.

2.1.5.2 Kohlenmonoxiddetektion mittels SnO₂-Einzeldrähten

Die Visualisierung und Messung von gesundheitsschädlichen Gasen ist eine Hauptanwendung von Metalloxid-Sensoren. N-typ halbleitendes SnO₂ ist zur Detektion von reduzierenden (CO, Ethanol, N₂, NO) und oxidierenden (NO₂, O₂, O₃) Spezies geeignet, welche die Leitfähigkeit beeinflussen. Die Sensitivität kann durch Zusatz von Edelmetallkatalysatoren (Pt, Pd, Au, uvm.) erhöht werden.^[265] In Nanomaterialien ist ein gezieltes dotieren sehr schwer zu realisieren. Die vorliegenden Untersuchungen werden aus diesem Grund mit reinen Zinnoxid-Nanodrähten durchgeführt. Auf oberflächenmodifizierende Zusätze wird verzichtet.

Kohlenmonoxid reagiert mit den auf der Metalloxidoberfläche ionosorbierten Sauerstoffspezies und wird zu Kohlendioxid oxidiert (Abb. 28a). Intermediate, wie Carbonate, können durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[266] Die zuvor durch die Sauerstoffspezies gebundenen Elektronen werden in das Material abgegeben, wobei die räumliche Ausdehnung der Verarmungszone sinkt. Durch diesen Effekt fällt der Widerstand des Zinnoxids in Abhängigkeit von der Konzentration des Kohlenmonoxids in synthetischer Luft, wobei diese Änderungen zur Detektion der gasförmigen Spezies verwendet werden kann.

Der Effekt benötigt höhere Temperaturen, da es sich um einen thermisch aktivierten Vorgang mit maximalem Ansprechverhalten der Zinnoxidmaterialien im Bereich von 200-350 °C handelt.^[266] Optimale Sensitivitäten wurden für Einzeldraht-Bauteile im Bereich von 270-300 °C erhalten, wobei bei Raumtemperatur kein elektrisches Signal beobachtet wurde. Abbildung 28b zeigt die Evolution des Quotienten aus dem Widerstand eines Zinnoxid-Einzeldraht-Bauteils mit einem NW-Durchmesser von 40 nm in synthetischer Luft und in Anwesenheit geringer Mengen Kohlenmonoxid. Diese Konzentrationen im ppm-Bereich des reduzierenden Gases bewirken eine Sensitivitätsänderung, wie in Gleichung 6 definiert, die linear von der Menge des Gases abhängt. Die Abhängigkeit des elektrischen Signals von der Konzentration des zu detektierenden Analyten wurde vorab für Partikel-Sensoren beschrieben.^[267]

Das Signal einer Gasmischung lässt sich somit einer definierten Konzentration an Kohlenmonoxid in synthetischer Luft zuordnen. Eine Volumendiffusion von Sauerstoffspezies kann ausgeschlossen werden, da ein stabiles Signal nach der schnellen Reaktion zwischen dem Drahtmaterial (\varnothing 70 nm) und 100 ppm CO erhalten wird und keine Anzeichen eines Signaldrifts auftreten (Abb. 28c).

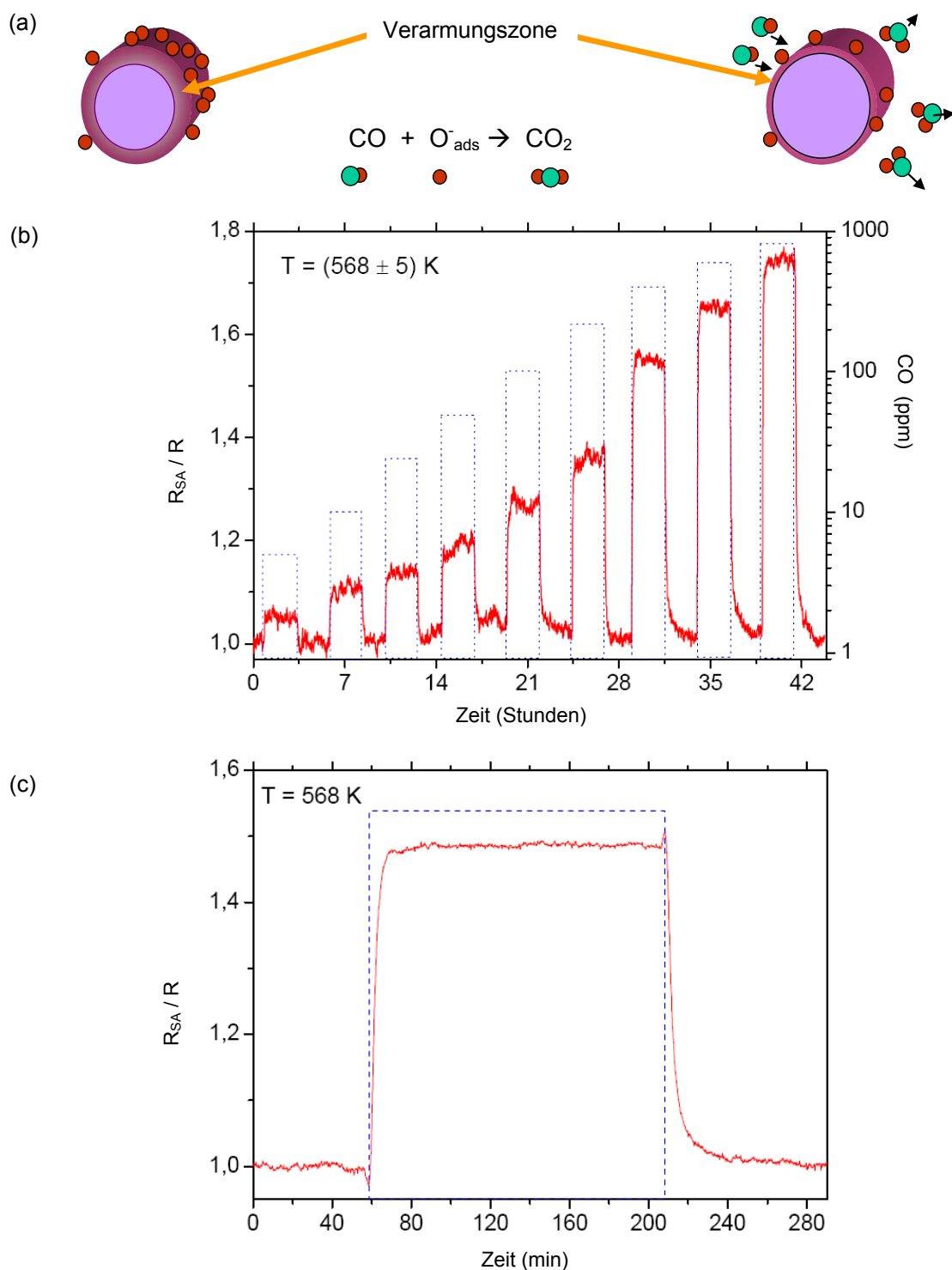


Abbildung 28: (a) Schematische Reaktion bei der Kohlenmonoxid-Oberflächenreaktion und Auswirkungen auf die Verarmungsschicht. (b) Sensitivitätsunterschiede bei der Detektion von CO-Konzentrationen in synthetischer Luft im Bereich von 5-790 ppm mittels eines SnO₂-Einzeldrahtes ($r = 21 \text{ nm}$) und (c) eines Drahtes ($r = 35 \text{ nm}$) bei einem 1000 ppm CO-Puls. Einzelne CO/SA-Pulse sind gekennzeichnet durch blaue On-Off-Rechtecke.

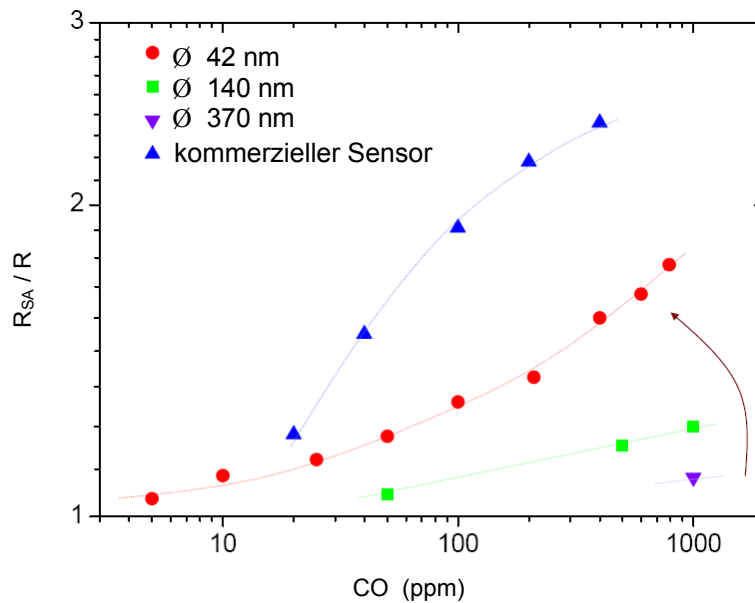


Abbildung 29: Vergleich von SnO₂-Einzeldraht-Sensoren unterschiedlichen Durchmessers und eines kommerziellen partikelbasierten Sensors.

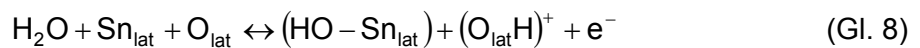
Ein entsprechendes Verhalten wird ebenso für dünne SnO₂-Filme beschrieben.^[268] Analog zu dem Verhalten der Einzeldrahtbauteile bei der Sauerstoffdetektion erhält man die höchsten Sensitivitäten bei geringeren Drahtdurchmessern, jedoch sind die Sensitivitäten im Vergleich zu einem kommerziellen SnO₂-basierten Mikrosensor deutlich geringer, da diese durch Edelmetalldotierung (Pt, Pd) erhöhte Aktivitäten aufweisen (Abb. 29).^[269]

2.1.5.3 Feuchtigkeitsdetektion mittels SnO₂-Einzeldrähten

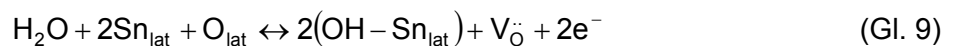
Zinnoxid-Oberflächen reagieren mit atmosphärischem Wasser in einem vollkommen reversiblen Prozess, der temporär die Leitfähigkeit erhöht, und können deshalb zu dessen Detektion genutzt werden.^[253] Mit Hilfe von FET-Messungen konnte von Z. L. Wang parallel zu diesen Studien, die Präsenz unterschiedlicher Wasserkonzentrationen nachgewiesen werden.^[270] Dabei sollte erwähnt werden, dass es sich bei dieser Kombination von Sensormaterial und Analyt nicht um die perfekte Paarung handelt. Das Hauptinteresse liegt hierbei in der Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Wasser und der Oxidoberfläche, da die Detektion weiterer Spezies durch die Präsenz von H₂O beeinflusst wird (Cross-Sensitivität). Zusammenhänge zwischen störender Feuchtigkeit der Atmosphäre bei der Detektion anderer Spezies wurden in einigen Fällen untersucht, jedoch wurde den spezifischen Wechselwirkungsmechanismen zwischen H₂O und SnO₂ wenig Aufmerksamkeit

gewidmet.^[253] In diesem Zusammenhang werden Effekte bei höheren Temperaturen betrachtet, die zur Detektion von Kohlenmonoxid notwendig sind (180-360 °C). Eine starke Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften wird für TiO₂-Oberflächen, die mit organischen Molekülen modifiziert sind, beschrieben.^[271] Ebenso hat der Einbau anderer n-typ Halbleiter (TiO₂, ZnO) nachweislich positiven Einfluss auf die Feuchtigkeitsdetektion von Polymer-Oxid-Hybridsensoren.^[272]

Leitfähigkeitsänderungen werden allgemein der Existenz von Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche des SnO₂ zugeschrieben, die sogar mittels IR-Spektroskopie bis 500 °C nachgewiesen werden können.^[273] Einige Versuche die Wechselwirkungen zwischen H₂O und SnO₂ zu beschreiben, wurden unternommen, wobei zwei von Heiland und Kohl beschriebene Szenarien als Wahrscheinlichste angenommen werden können.^[274] Zum Einen wird das Entstehen von zusätzlichen freien Ladungsträgern Elektronendonoren, den so genannten "rooted"-OH-Gruppen, die Gittersauerstoffatome O_{lat} beinhalten, zugeschrieben (Gl. 8). Ebenso sind hierbei Zinnatome Sn_{lat} aus dem SnO₂-Gitter beteiligt.



Wasser wird homolytisch gespalten und das neutrale Wasserstoffatom reagiert mit einem Sauerstoffatom bzw. -Ion aus dem Gitter und bildet die sogenannte "rooted"-Hydroxylgruppe, die geringere Elektronenaffinität aufweist und aus diesem Grunde leichter ionisiert werden kann. Diese Hydroxylgruppe gibt ein Elektron in das Leitungsband ab und bleibt ionisiert zurück (Gl. 8). Die zweite Möglichkeit beschreibt eine heterolytische Spaltung des Wassers und die Reaktion eines Protons mit einem Gittersauerstoffatom zur Bildung der "rooted"-Hydroxylgruppe. Die verbleibende Hydroxyl-Gruppe reagiert mit einem Zinnatom des Gitters. Simultan wird eine Sauerstoffleerstelle durch die Bildung einer isolierten Hydroxylgruppe aus der "rooted" generiert. In diesem Prozess werden analog Gleichung 9 freie Elektronen erzeugt.



Diese Betrachtungen vernachlässigen Effekte, die durch ionosorbierte Sauerstoff-Spezies auf der Oberfläche, verursacht werden. Henrich and Cox nehmen diesbezüglich eine Substitution des auf der Oberfläche gebundenen Sauerstoffs durch Wasserphysisorption an.^[275] Ähnlich argumentieren Caldararu et al., die ein Blockieren der Sauerstoff-adsorptionsstellen durch Wassermoleküle beschreiben.^[276]

Für die Bestimmung des Einflusses von atmosphärischem Wasser in Konzentrationen von

1500-32000 ppm in reinem Stickstoff wurden die Proben für einige Stunden bei erhöhter Temperatur (295 °C) vorbehandelt. Durch diese Prozedur wird wie in Abschnitt 2.1.5.1 beschrieben eine Desorption von ionosorbiertem Sauerstoff gewährleistet. Pulse gasförmigen Wassers führen in einem reversiblen Prozess zu schnellem Abfall des SnO₂-Nanodrahtwiderstands, dessen Wert von der Konzentration an Wassermolekülen abhängt (Abb. 30a). Die bestimmten Adsorptions- und Desorptionszeiten betragen für einen 15000 ppm Wasserpuls in Stickstoff $\tau_A = 4 \pm 1$ min und $\tau_D = 50 \pm 5$ min, wobei diese Werte unter Berücksichtigung der Desorptionsgeschwindigkeit des Wassers an den Messzellenwänden zu betrachten sind. Prozesse in Gleichung 8 und 9 erlauben die Beschreibung des detektierbaren Widerstands in Abhängigkeit vom Widerstand in reinem Stickstoff R_{N_2} und der Wasserkonzentration (in ppm) durch folgendes Potenzgesetz (Gl. 10) mit einem konstanten Parameter β .^[267]

$$R = R_{N_2} - R_{N_2} \cdot [H_2O]^\beta \quad (\text{Gl. 10})$$

Doppellogarithmische Auftragung der sensorcharakteristischen Widerstände aus Abbildung 30a zeigt in Übereinstimmung mit Gleichung 11 eine lineare Abhängigkeit und erlaubt die Bestimmung des Parameters β aus der Steigung der Geraden zu $\beta = 0,21 \pm 0,01$ (Abb. 30c).

$$\frac{R_{N_2} - R}{R_{N_2}} = [H_2O]^\beta \quad (\text{Gl. 11})$$

Die analogen Untersuchungen in synthetischer Luft ergeben ähnliche Adsorptions- und Desorptionszeiten im Bereich von einigen Minuten ($\tau_A = 3,5 \pm 1$ min, $\tau_D = 47 \pm 5$ min) bei einer Wasserkonzentration von 15000 ppm. Zyklische Pulse von synthetischer Luft und unterschiedlichen Feuchtigkeitskonzentrationen sind in Abbildung 30b dargestellt.

Dies weist auf einen in Gleichung 8 und 9 beschriebenen Mechanismus hin, wobei keine Konkurrenz zwischen den ionosorbierten Sauerstoffspezies und den Wassermolekülen um die Besetzung der gleichen Adsorptionsstellen stattfindet. Jedoch kann eine chemische Reaktion zwischen diesen Spezies nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

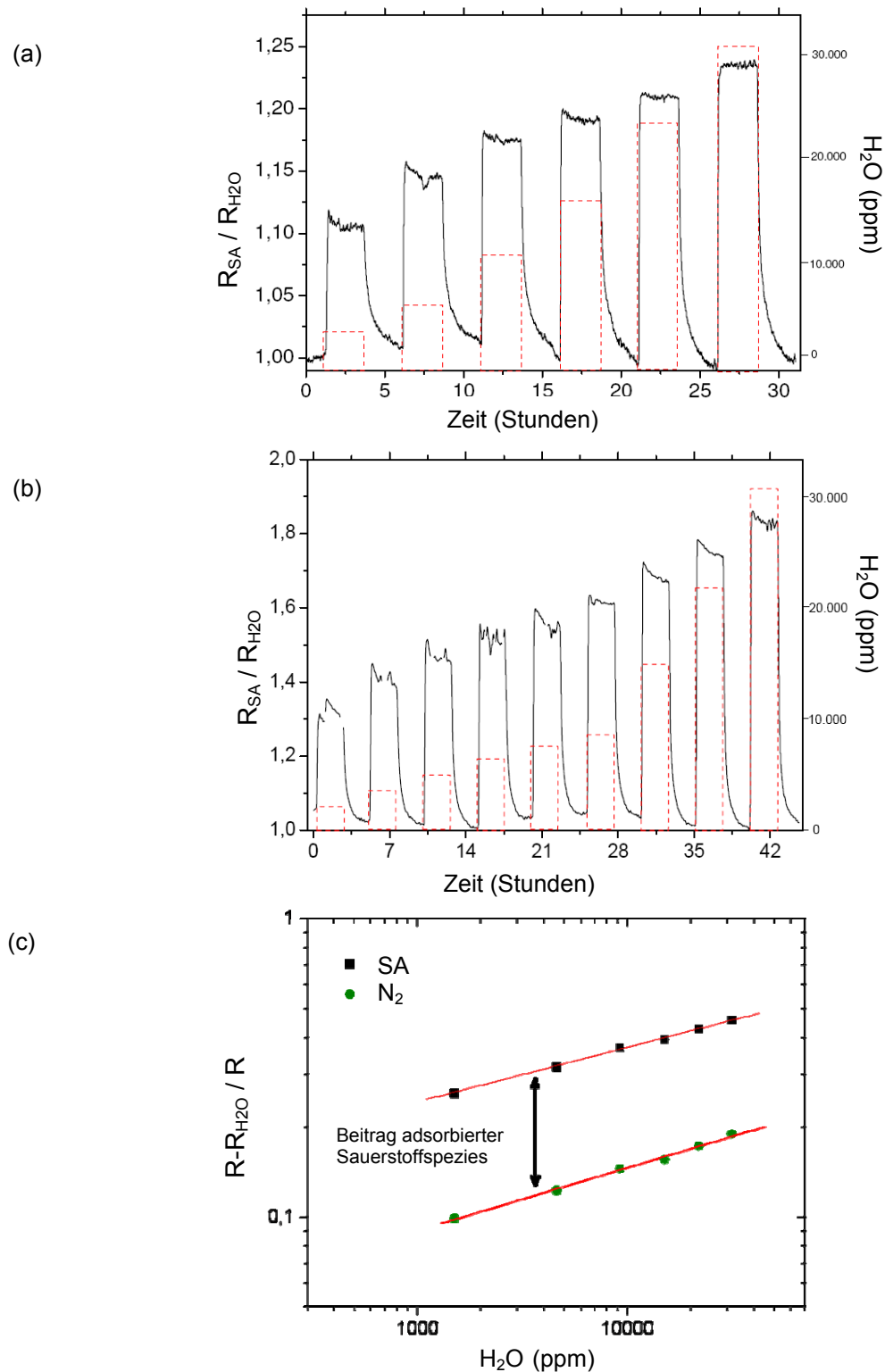


Abbildung 30: Zyklisches Ansprechverhalten eines SnO₂-Nanodrahtes ($r = 25$ nm) gegenüber unterschiedlichen H₂O-Konzentrationen in (a) reinem Stickstoff und (b) synthetischer Luft. (c) Doppel-logarithmische Auftragung der erhaltenen Sensitivitäten aus (a) und (b) in Abhängigkeit der H₂O-Konzentration, zeigt den durch Sauerstoffspezies verursachten Offset.

Bei höheren Wasserkonzentrationen (> 15000 ppm) wird ein instabiles Signal in synthetischer Luft erhalten, das im Laufe der Zeit ein wenig abnimmt. Im Gegensatz dazu erhält man in reinem Stickstoff konstante Signale. Die Sensitivitäten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sind in allen Experimenten höher. Dies deutet auf ein Zusammenwirken von voradsorbierten Sauerstoffspezies und den Wassermolekülen hin.

2.1.5.4 Störeffekte bei simultaner H_2O / CO-Detektion

Die beiden vorangehenden Kapitel haben sich der individuellen Detektion von CO und H_2O mittels SnO_2 -Einzeldrähten in unterschiedlichen Atmosphären gewidmet. Unter realen Bedingungen treten bei der Bestimmung von Gaskonzentrationen Störeffekte auf, die durch die simultane Präsenz unterschiedlicher Spezies bedingt sind.^[277] Durch komplexere Anordnungen mit unterschiedlichen Sensormaterialien und Arbeitstemperaturen, der sogenannten „elektrischen Nase“, versucht man dieses bekannte Problem von metalloxid-basierten Sensoren zu umgehen. Jedoch ist für eine folgende Generation die genaue Bestimmung der Materialeigenschaften notwendig.

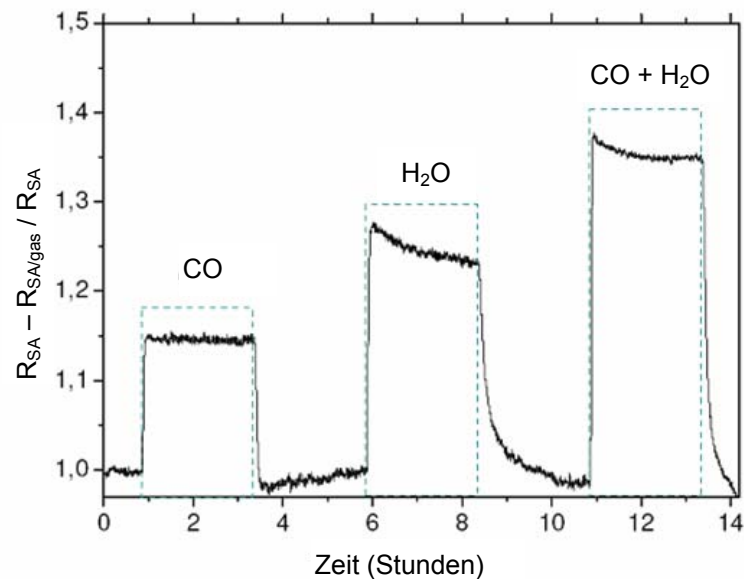


Abbildung 31: Gasdetektion unterschiedlicher Spezies mittels eines SnO_2 -Einzeldrahtbauteils in folgender Reihenfolge der Pulse: 200 ppm CO, H_2O 50 % rel. Luftfeuchte bei $25^\circ C$ und simultane Injektion gleicher Konzentrationen.

Verdeutlicht wird dieses Problem in Abbildung 31, die drei unterschiedliche Gasinjektionen und deren Auswirkungen auf die Widerstandsänderung eines SnO_2 -Einzeldrahtbauteils ($\varnothing 140$ nm) bei $265^\circ C$ zeigt. In synthetischer Luft werden in einem ersten Puls 200 ppm CO injiziert, was eine relative Widerstandsänderung von $14,5 \pm 0,5$ %

bewirkt. Nach erfolgter Stabilisierung des Widerstandes in synthetischer Luft wird eine Gasmischung mit 50 %-relativer Feuchtigkeit bei 25 °C (28000 ppm) injiziert, was kein stabiles Signal liefert. Das erhaltene Signal beträgt hierbei $27,5 \pm 0,5 \%$ und $23,3 \pm 0,5 \%$ zu Beginn bzw. am Ende des Pulses. Nach erneuter Stabilisierung erfolgt ein gekoppelter Puls, der zu Widerstandsänderungen von $37,4 \pm 0,5 \%$ und $34,3 \pm 0,5 \%$ führt, jedoch nicht der Summe der Signale der beiden Einzelpulse entspricht. Eine andere Reihenfolge der Gasinjektionen hat keinen Einfluss auf diese Ergebnisse. Dieses Resultat zeigt die Notwendigkeit eines komplexeren Aufbaus zur Detektion von Gasmischungen, da beispielsweise ein verlässlicher Sensor schwankende relative Luftfeuchten berücksichtigen sollte.

2.1.5.5 Bauteilversagen

Vorab wurde angesprochen, warum man einerseits 2- und 4-Punkt-Messmethoden zur Messung des elektrischen Signals verwendet. Das Auftreten von Schottky-Kontakten zwischen dem SnO₂-Halbleiter und den metallischen Kontakten ist ein bekanntes Problem. Hierbei können bei einem nicht konstanten genau kontrollierten Systemaufbau Spannungsspitzen auftreten, welche dazu führen, dass das Bauteil versagt. Hierbei treten die Defekte meist in der Nähe der Kontakte auf. Aufgrund eines Selbstaufheizens des Nanodrahts besonders an Schottky-Kontakten kann die Temperatur regional sehr stark von der Umgebungstemperatur abweichen. Die Verlustleistung P kann durch den regionalen Widerstand R und den Stromfluss I bzw. die anliegende Spannung U beschrieben werden (Gl. 12). Wenn diese Leistung nicht mehr durch Wärmestrahlung und Leitung abgeführt werden kann, wird im Bereich des größten Widerstandes, der in unserem System an dem in Sperrrichtung gepolten Schottky-Kontakt auftritt, eine Materialdegradation einsetzen.

$$P = I \cdot U = \frac{U^2}{R} = I^2 \cdot R \quad (\text{Gl. 12})$$

Die berechnete Leistungsdichte ist in der Kontaktregion im Vergleich zum übrigen Draht um zwei Größenordnungen höher, wobei eine Berechnung aufgrund des hohen Kohlenstoffanteils in den Platinkontakten lediglich eine grobe Abschätzung ist. Leider wird dieser Effekt bei vielen Studien der Bestimmung von Materialparametern, wie freie Ladungsträgerkonzentration n_d und Mobilität μ nicht berücksichtigt, was zu einem intrinsischen Fehler, insbesondere bei Betrachtung von Metall-Halbleiterkontakten, führt. Bei einer zu hohen Temperatur kann der im Kontakt befindliche Kohlenstoff in sauerstoffhaltiger

Atmosphäre verbrannt werden. Dies kann ebenso zu einer Separation von Draht und Kontakt führen und einen Ausfall des Bauteils nach sich ziehen. Beide Effekte sind in Abbildung 32 klar zu erkennen.

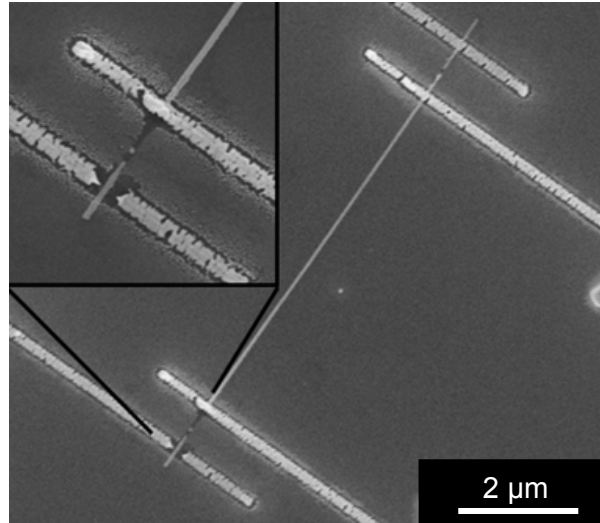


Abbildung 32: Bauteilversagen an den Kontaktflächen zwischen FIB-Leiterbahn und Nanodraht.

2.2 Zinnoxid-Nanodraht-Heterostrukturen

2.2.1 $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ -Nanostrukturen

In Kapitel 1.6 der Einleitung wurde bereits beschrieben, aus welchem Grunde Interesse an eindimensionalen Heterostrukturen besteht. Regional kann hierbei die Bandlücke des Materials verändert werden bzw. eine vorgegebene 1D-Struktur als Kristallisationskeim für eine zweite fungieren. Prinzipiell sind mannigfaltige Materialkombinationen aus Halbleitern, Metallen, Kohlenstoff und Polymeren denkbar, die interessante Grenzflächeneigenschaften aufweisen können. Die Bildung von Grenzflächen hat zu einer Reihe von interessanten Entdeckungen geführt, die die Performance von Einkomponentenmaterialien besonders in der Elektronik und Photonik bei weitem übertreffen.^[167, 207, 278] Die geringen Dimensionen erlauben eine höhere Leistungsdichte elektronischer Bauteile, was zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit und Erweiterung des Einsatzbereiches führen kann. Die Kombination der Vorteile von eindimensionalen Nanomaterialien, wie Größe, hohem Oberflächen-Bulk-Verhältnis und Confinement-Effekte können durch eine zweite Komponente eine Art Multifunktionalität oder Eigenschaftsmodifikation erlangen, die beispielsweise durch p-n-Übergänge verursacht werden. Aufgrund der geringen Dimensionen können Spannungen an Grenzflächen zwischen zwei Materialien, die große Gitterfehlpassungen haben, vermieden bzw. ausgeglichen werden, die bei der Grenzflächenbildung von Bulkproben unweigerlich zu Versetzungen und weiteren Kristallfehlern führen. Diese Kristallfehler wirken sich negativ auf die elektronischen Eigenschaften der entstandenen Materialkombination aus. In der Literatur wird ein Modell für die Bildung solcher Versetzungen an planaren Grenzflächen formuliert, das voraussagt, dass bei eindimensionalen Strukturen oberhalb kritischer Radien Kristallfehler auftreten, wogegen Heterostrukturen kleiner radialer Ausdehnungen selbst für Systeme mit großen Gitterfehlpassungen eine perfekte Kristallstruktur an der Phasengrenze aufweisen sollen.^[279]

Die Kombination von Nanopartikeln mit eindimensionalen Strukturen bietet natürlich eine Möglichkeit Heterostrukturen der unterschiedlichsten Kombinationen zu bilden. So können ZnSe auf CNTs oder MnAs Quantenpunkte auf InAs NWs aufgewachsen werden.^[207, 280] Anwendungsbezogen wurden Zinkoxid-Nanodrähte beispielsweise mittels CdSe-Nanopartikeln aktiviert, so dass die Bandlücke regional beeinflusst und dadurch der Wirkungsgrad der Solarzelle erhöht wird.^[281] In der vorliegenden Arbeit wurde auf dieses Forschungsgebiet nicht näher eingegangen, sondern der Fokus im Bereich der Heterostrukturen auf die Kombination zweier unterschiedlicher Oxide mit bekanntermaßen sehr von einander abweichender Eigenschaften gerichtet. Hierzu wurde der Ansatz eines

zweistufen katalysatorunterstützten Wachstums, wie es für einige hierarchische Einkomponenten- und Zweikomponentensysteme beschrieben wird, nicht in Betracht gezogen. In der Literatur sind beispielsweise SnO_2 ,^[282] SnO_2 -dotiertes In_2O_3 ,^[283] ZnO ,^[284] Si ,^[285] GaP und GaP/GaAsP ^[286] 1D-Strukturkombinationen beschrieben.

Der in dieser Arbeit präsentierte Ansatz versucht eine Strategie zur Herstellung einer zweiten anisotropen Struktur durch die vorgegebene Struktur eines 1D-Templats vorzubestimmen, auf das sich das zweite Oxid anordnen kann. Hierzu sollten die Gitterparameter recht stark voneinander abweichen, da ansonsten eine Bildung einer epitaktischen Kern-Schale Struktur erwartet werden kann. Wir haben zur Demonstration eine SnO_2 -Nanodraht-Struktur vorgegeben und Vanadiumoxid als zweite Komponente ausgewählt. Die Kombination erfolgte aus Gründen der Inkompatibilität der Gitter (SnO_2 : Rutil; V_2O_5 : orthorhombisch) mit vollkommen unterschiedlichen Gitterparametern. Des Weiteren unterscheiden sich die Bandlücken im Bulk für SnO_2 (3,6 eV)^[287] und V_2O_5 (2,0-2,38 eV)^[288] sehr stark voneinander. Die Variation bei der Angabe der Bandlücke des Vanadiumpentoxids ist aller Wahrscheinlichkeit auf geringe Unstöchiometrien zurückzuführen.^[288 b]

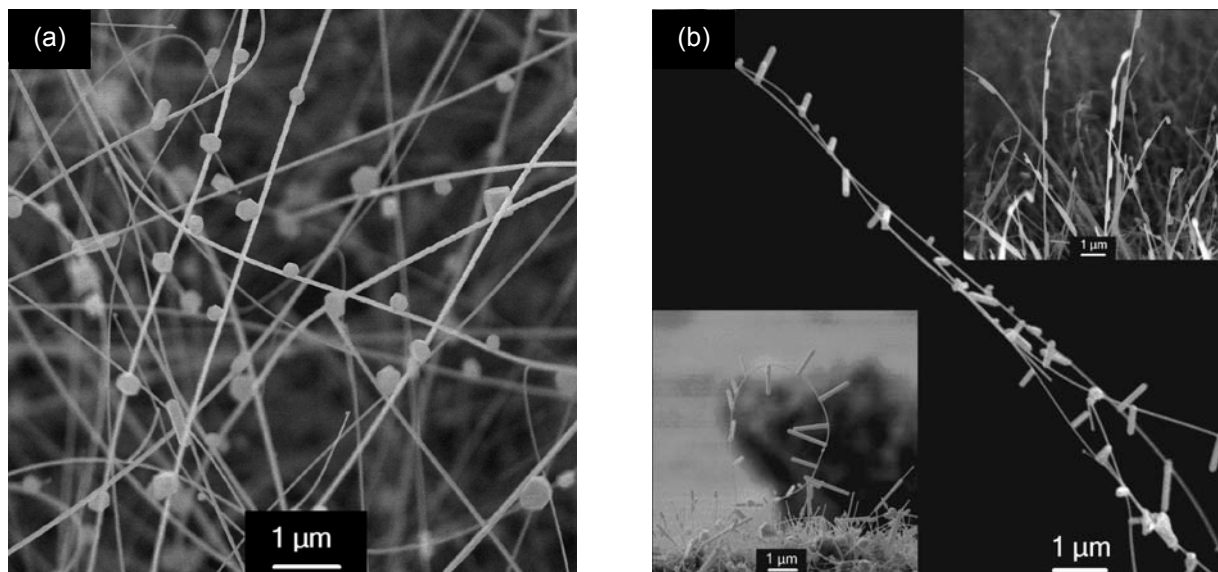


Abbildung 33: REM-Aufnahmen von SnO_2 - V_2O_5 -Heterostrukturen zeigen (a) einzelne Vanadiumoxid-Kristallite bzw. (b) in Strukturbeziehung zum Substrat gewachsene Nanorods auf SnO_2 -Nanodraht-Substraten (kleine Bilder illustrieren die parallele und senkrechte Konfiguration der V_2O_5 -Nanorods auf SnO_2 NWs)

Der Prozess zur Abscheidung des zweiten Oxids gleicht einem normalen Schichtwachstum bei 500-650 °C auf zuvor beschriebenen Zinnoxid-Nanodrähten. Zur Bildung des Vanadiumoxids wurde Vanadium-Oxo-Isopropoxid, $[\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$, als Precursor im

Niederdruck-CVD-Prozess zersetzt. Durch die Wahl der Prozesstemperaturen kann eine phasenselektive Synthese des entstehenden Vanadiumoxids erreicht werden.^[289] Die hierbei gebildete Struktur hängt stark von der Gasphasensättigung des Precursors ab. So konnten, abhängig von den synthetischen Parametern, V_2O_5 -kristall-dekorierte Zinnoxid-Nanodrähte oder eindimensionale hierarchische Strukturen erhalten werden (Abb. 33).

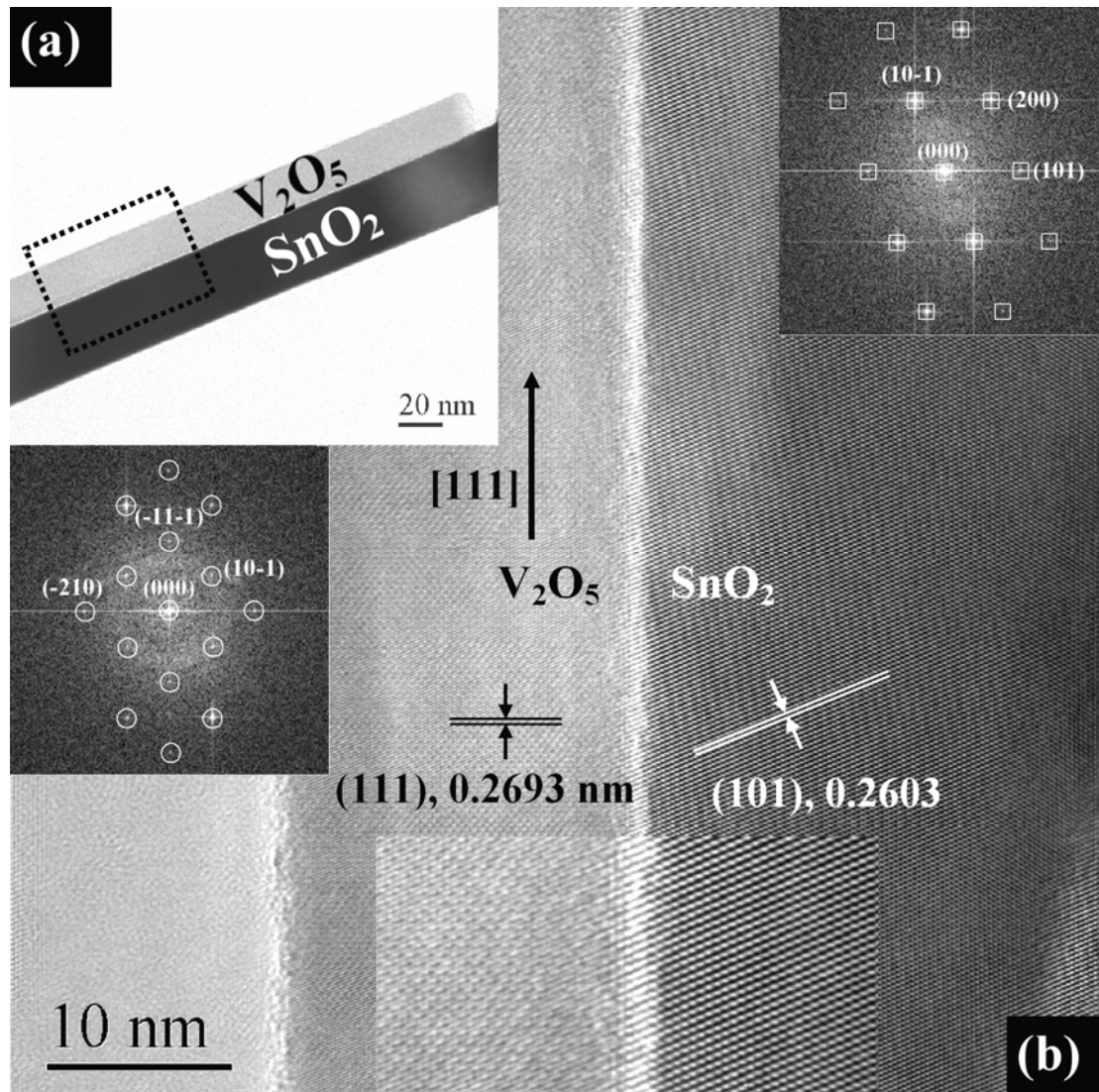


Abbildung 34: (a) TEM- und (b) HR-TEM-Aufnahmen einer Vanadiumoxid-Zinnoxid-Sandwichstruktur mit FFTs und Gitterabständen von V_2O_5 und SnO_2 sowie einer Vergrößerung der Grenzfläche.

Die eindimensionalen Vanadiumoxid-Nanorods treten hierbei in zwei unterschiedlichen Konfigurationen auf, deren numerische Dichte ebenfalls durch geringe Variation des Precursorflusses gesteuert werden kann. Entweder wächst das V_2O_5 entlang der vorgegebene SnO_2 -Nanodrahtachse in eindimensionaler oder senkrecht dazu in zweidimensionaler Gesamtgeometrie. Hoher Precursorfluss ($T_P > 30^\circ C$) für 5-30 s

begünstigt die Bildung eindimensionaler Nanostäbchen.

Die Ergebnisse der REM-Bilder lassen Rückschlüsse auf eine strukturelle Beziehung der Gitter zu. Einen Beleg liefern TEM-Untersuchungen an diesen Heterostrukturen (Abb. 34). HR-TEM-Aufnahmen und die zugehörigen FFTs zeigen den einkristallinen Charakter der beiden Oxide. Nähere Betrachtung der Oxid-Oxid-Grenzfläche enthüllt ein heteroepitaktisches Wachstum des Vanadiumoxids auf dem zuvor gewachsenen SnO_2 -Nanodraht. Die experimentell gefundenen Netzebenenabstände von 2,693 nm stimmen gut mit den Werten für orthorhombisches V_2O_5 (2,688 nm) überein und aus den entsprechenden Fourier-Transformationen kann eine Orientierung des V_2O_5 von $\langle 111 \rangle$ angegeben werden. Die Grenzfläche zwischen den beiden Oxiden ist in Abbildung 34 vergrößert dargestellt und lässt keine Anzeichen von Gitterdefekten erkennen, was für eine große Übereinstimmung zwischen den Gittern zu werten ist.

Abbildung 35 zeigt schematisch die Entstehung solcher Heterostrukturen, wobei man davon ausgehen kann, dass die einkristallinen glatten SnO_2 -Oberflächen eine Diffusion über längere Strecken begünstigen und eine unkontrollierte spontane Keimbildung unterdrücken. Daher bilden sich einzelne V_2O_5 -Keime auf der Oberfläche, die im Laufe des weiteren Wachstums exklusive Wachstumsfronten bilden.

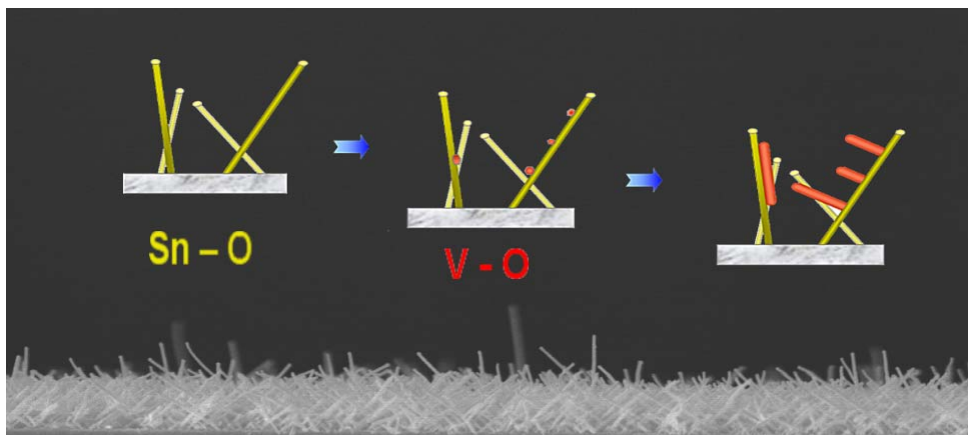


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Zinnoxid-Vanadiumoxid-Heterostruktur mit Nukleation von Wachstumskeimen, die im weiteren Verlauf zu Nanorods wachsen (hinterlegt mit SnO_2 -NW-Querschnitt).

Die elektronische Struktur der beiden Materialien mit sehr unterschiedlicher Bandlücke und deren epitaktische Verknüpfung erlaubt die lokale Modifizierung der Elektronendichte der SnO_2 -Wirtsstruktur. Ein einfacher Nachweis kann mittels Photoleitfähigkeitsmessungen analog zu den bereits in 2.1.4 beschriebenen Messungen an reinen SnO_2 -NWs erbracht werden. Abbildung 36 zeigt, dass im Vergleich zu reinen SnO_2 -Nanodrähten (\varnothing 50-60 nm) der Hauptleitfähigkeitswert von V_2O_5 -Nanorod-dekorierten Heterostrukturen zu größeren

Wellenlängen rotverschoben ist. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der Länge der senkrecht zur SnO_2 -Nanodrahtachse gewachsenen Vanadiumoxideinkristalle ($< 1\mu\text{m}$) keine direkte Verbrückung der Interdigitalelektroden (Abstand $2\mu\text{m}$) möglich ist. Umrechnungen der Hauptabsorptionswellenlängen ergeben, wie bereits angesprochen, eine Verringerung der Energiewerte (SnO_2 : E_g 4,41 eV; $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$: E_g 4,12 eV). Die photogenerierten Elektronen-Loch-Paare im Vanadiumoxid können als Elektronenquelle zur Injektion von Ladungsträgern in die SnO_2 -Nanodrähte, analog zu beschriebenen Experimenten an CdSe-Nanopartikeln dekorierten ZnO-Drähten, dienen.^[281] Ebenso könnte aufgrund an der Oberfläche befindlichen, epitaktisch aufgewachsenen Vanadiumoxidstrukturen die Bandstruktur des SnO_2 verändert werden. Ähnliche Beobachtungen wurden für das katalytisch aktive $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ -System beschrieben, wobei die photokatalytische Zersetzung von Methyleneblau durch die Nanokompositpartikel vom UV- bis in den sichtbaren Bereich verschoben wurde.^[290]

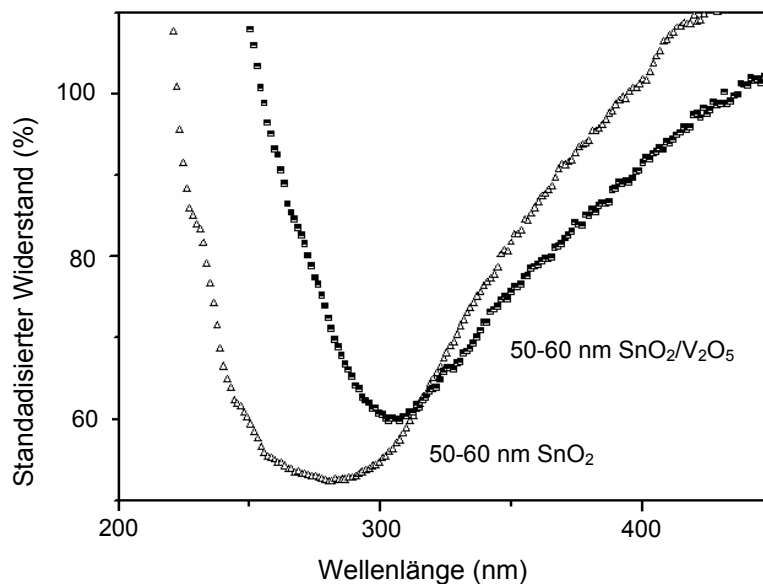


Abbildung 36: Photoleitfähigkeiten von reinen SnO_2 -Nanodrähten und SnO_2 - V_2O_5 -Heterostrukturen zeigen eine Rotverschiebung nach der Oberflächenmodifikation der SnO_2 -Nanodrähte.

Ein solches strukturelles Dotieren durch den präsentierten Synthesansatz bietet die Möglichkeit gezielt Strukturen herzustellen, die morphologisch vorbestimmt und in der kombinatorischen Materialvielfalt in einem sehr breiten Bereich variiert werden können. Aufgrund neuartiger Grenzflächeneffekte und der Möglichkeit bestimmte Kristallfacetten in einer höheren Volumenkonzentration vorzulegen, bietet sich eine größere Anwendungsvielfalt besonders in Bezug auf Materialkombinationen, die ein intrinsisches Dotieren aufgrund von Löslichkeitsgrenzen nicht ermöglichen.

2.2.2 SnO₂/Fe₃O₄-Kern-Schale Strukturen

Neben der Möglichkeit die Oberfläche punktuell zu verändern und dadurch die elektronischen Zustände des SnO₂ zu variieren, können vorsynthetisierte Nanodrähte ebenfalls als Vorstrukturierung angesehen werden. Diese werden dann in einem zweiten Prozessschritt konform beschichtet. Zu diesem Zweck werden die magnetisch inaktiven und bei Raumtemperatur schlecht leitenden Zinnoxid-Nanodrähte mit Eisenoxid umhüllt. Dies wird durch die Zersetzung des molekularen Precursors, [Fe(O^tBu)₃]₂, realisiert. Die Zersetzung des über Salzeliminierung aus Eisen(III)-chlorid und Alkalimetall-*tert.*-butanolat hergestellten Precursors im LPCVD-Prozess liefert bei Temperaturen über 450 °C eine reine Eisenoxidphase, Fe₃O₄ (Gl. 13). Neben Magnetit entstehen hierbei Isobuten, *tert.*-Butanol und Wasser in nicht definierter Zusammensetzung.^[291]

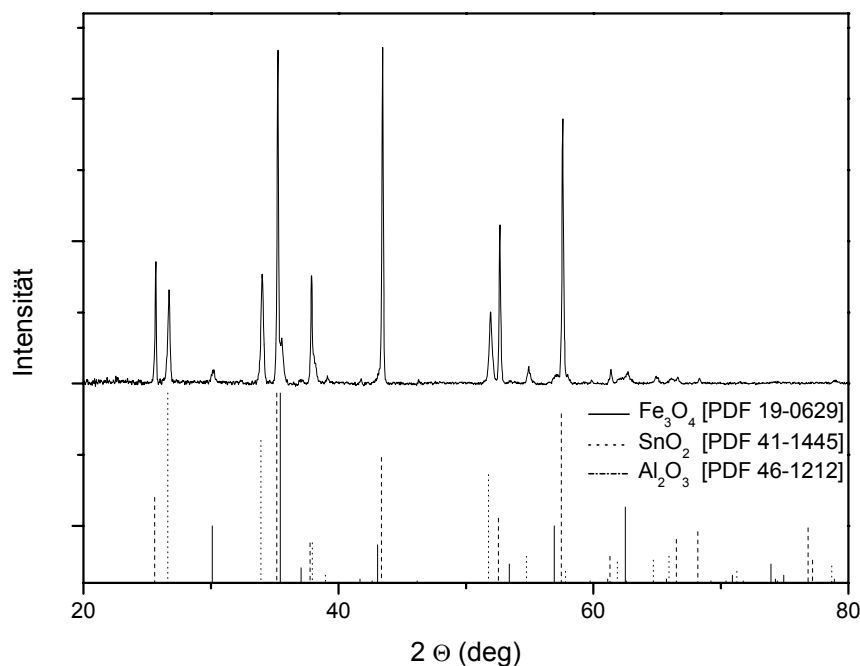
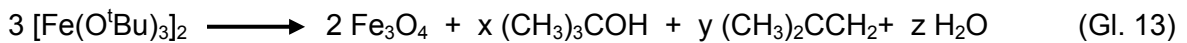


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm von SnO₂/Fe₃O₄-Kern-Schale-Strukturen auf polykristallinem Aluminiumoxid (700 °C / 600 °C).

Neben den reinen SnO₂ und Fe₃O₄ Phasen treten im Röntgendiffraktogramm lediglich Reflexe des polykristallinen Al₂O₃-Substrats auf (Abb. 37). Dünne Zinnoxid-Nanodrähte (Ø 50 nm) sind hierbei mit einer dichten Anordnung von Magnetit-Nanokristallen umgeben, die eine Schale bilden. Die Dicke des entstehenden Nanokabels ist abhängig vom Precursorfluss und der Abscheidedauer. Bei einer dicken Magnetithülle kommt es vor, dass

mehrere Kern-Schale Strukturen durch Magnetit verknüpft werden, wobei mikroskalige Kreuzungspunkte entstehen (Abb. 38).

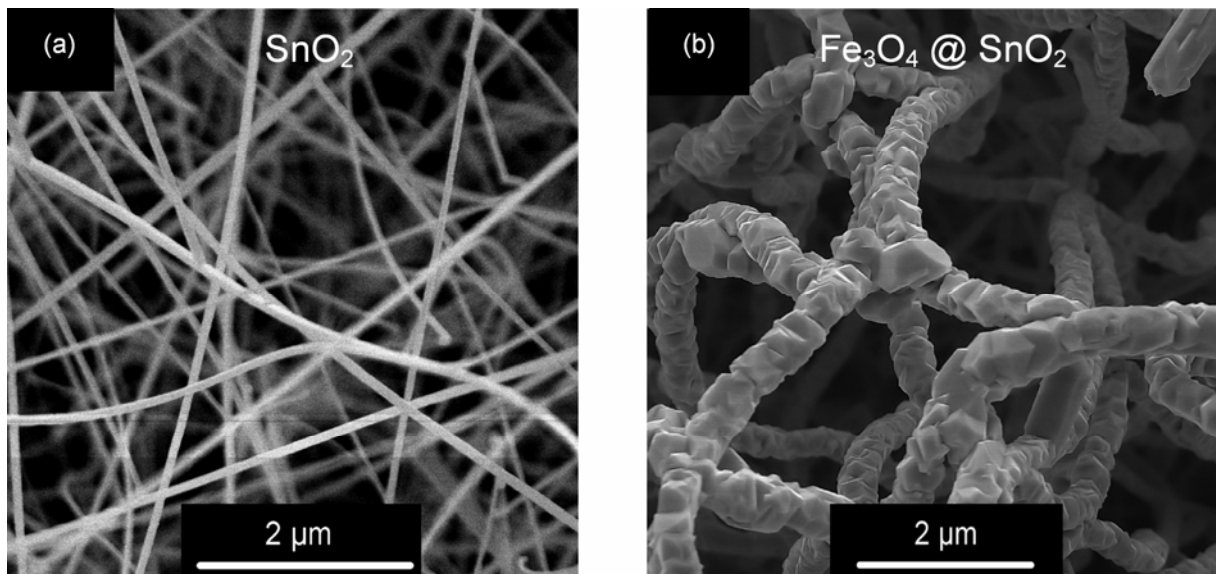


Abbildung 38: REM-Aufnahmen von SnO₂ Nanodrähten (a) vor und (b) nach der Abscheidung der Fe₃O₄-Hülle bei 600 °C.

Diese Strukturen sind ideal um polykristalline 1D-Magnetitstrukturen mit einkristallinen Nanodrähten zu vergleichen um den Einfluss der Korngrenzen auf elektrische Eigenschaften zu untersuchen.

Messungen der Auswirkungen der Sauerstoffkonzentration auf Widerstandsänderungen in diesem halbleitenden Oxid zeigen analog zu den untersuchten SnO₂-Nanodrähten eine Abhängigkeit von der umgebenden Atmosphäre (Abb. 39). Beim Wechsel von einer Sauerstoffumgebung (synthetische Luft, 20% O₂) in reinen Stickstoff (44 ppm O₂) fällt der Widerstand ab, was der Desorption von Sauerstoffspezies von der Oberfläche zugeschrieben werden kann. Dieses Verhalten tritt analog zu Zinnoxidnanodrähten in Abschnitt 2.2.5.1 auf und ist die Basis für die Detektion chemischer Spezies mittels Oxidhalbleitersensoren.^[84g, 173b]

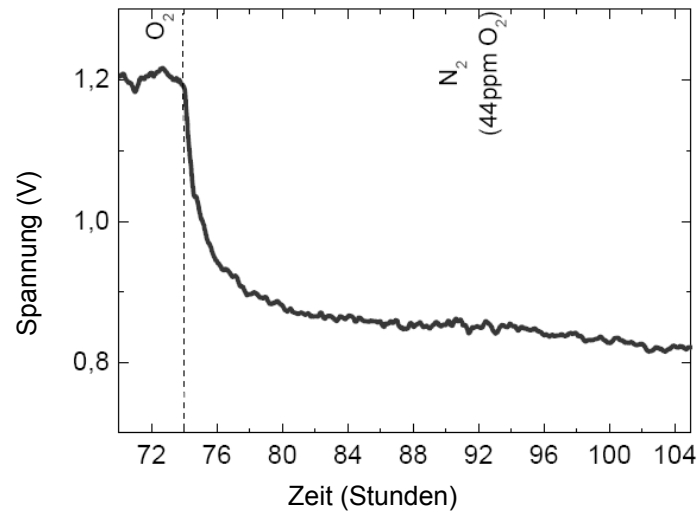


Abbildung 39: Spannungsabhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck eines SnO_2/Fe_3O_4 -Kern-Schale-Einzeldrahtes (SnO_2 - \varnothing : 50 nm, Fe_3O_4 : $r \sim 75$ nm) bei einem konstanten Stromfluss (10 nA).

2.3 Eindimensionale Eisenoxid-Nanostrukturen

2.3.1 Eindimensionale Magnetitstrukturen via CVD

Eisenoxid existiert in vier Modifikationen Wüstit FeO, Maghemit γ -Fe₂O₃, Hämatit α -Fe₂O₃ und Magnetit Fe₃O₄. Hämatit wird beispielsweise zur Katalyse und als farbgebendes Pigment verwendet.^[292] Darüber hinaus werden Magnetit und Maghemit, aufgrund ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften, in potentiellen Zukunftstechnologien, wie Spintronics,^[293] und in biomedizinischen Prozessen (Wirkstoffträger,^[294] Kontrastmittel bei der Magnetresonanztherapie^[295] und in der Hyperthermie^[296]) eingesetzt. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sind auf die Synthese eindimensionaler Magnetit-Nanostrukturen beschränkt. Zur Synthese des Fe₃O₄ via CVD wird [Fe(O^tBu)₃]₂ bei Temperaturen über 500 °C auf beheizten Substraten zersetzt.^[291] Der benötigte molekulare Precursor wird durch eine Salzeliminierungsreaktion aus Eisentrichlorid und Alkalimetall-*tert.*-butoxid hergestellt.^[297, 298] Die Zersetzung des Eisen(III)-Alkoxids verläuft wie bereits in der Literatur beschrieben wurde, wobei als Hauptzersetzungsprodukte Isobuten, *tert.*-Butanol und Wasser zu beobachten sind (Gl. 13).^[291]

Die berechneten Bereiche in denen unterschiedliche Eisenoxidphasen bei bestimmten Sauerstoffpartialdrücken stabil sind werden in Abbildung 40 dargestellt.^[298] Dieses Schaubild unterstützt die Beobachtungen, welche während der Eisenoxid-Beschichtung gemacht werden konnten.

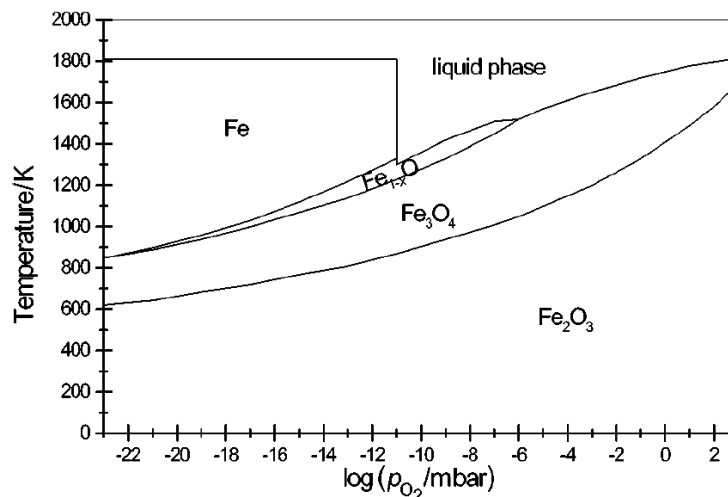


Abbildung 40: Temperaturabhängige Phasenevolution bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen.^[298]

Bei niedrigen Temperaturen werden für Hämatitschichten typische Morphologien

erhalten (Abb. 41a), wobei die Erhöhung der Temperatur zu einer Bildung charakteristischer Magnetitschichten führt (Abb. 41b). Die Phasenevolution wurde nicht näher untersucht, da dies bereits eingehend in der Dissertation von V. Sivakov beschrieben wurde.^[299] Die kristallographische Phasenreinheit bei den verwendeten Temperaturen wurde durch XRD-Untersuchungen untermauert. Hierbei wurden keine Fremdphasen, wie Eisen oder FeO detektiert, die durch weitere Reduktion der Eisenspezies bei höheren Temperaturen entstehen könnten.

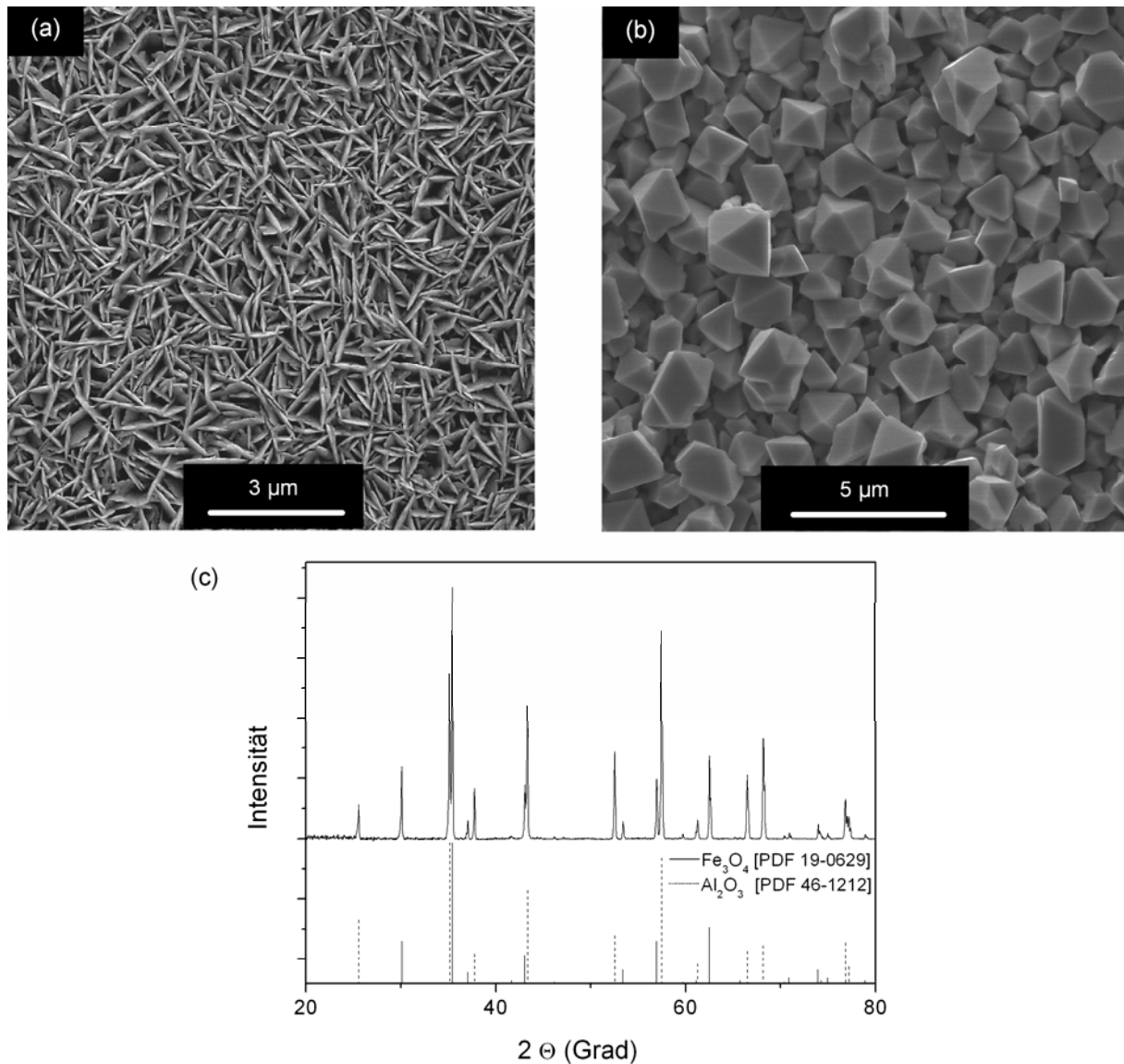


Abbildung 41: (a) REM-Aufnahmen einer Hämatitschicht abgeschieden bei 375 °C und (b) Magnetit-Kristalle, die bei 825 °C synthetisiert wurden. (c) Phasencharakterisierung der bei 825 °C hergestellten Magnetitschichten.

Die bis dato beschriebenen Strategien zur Herstellung von eindimensionalem Magnetit umfassen die in Tabelle 1 (Kapitel 1.2) zusammengestellten Möglichkeiten. Hierbei sind die

Lösungsmethoden mittels Hydrothermalsynthese die gebräuchlichsten Methode um einkristalline Magnetit-Nanodrähte zu erhalten.^[90d+e] Gasphasensynthesen eindimensionaler Eisenoxide, wie die gepulste Laserablation oder die thermische Oxidation von Eisenoberflächen, ergeben entweder Mischungen aus Hämatit- und Magnetitdrähten oder reine Hämatit-Nanobelts, die nachträglich reduziert werden müssen.^[94, 95] Der Grund hierfür liegt im schwer einzustellenden Sauerstoffpartialdruck zur Erzeugung des Magnetits in physikalisch dominierten Abscheideverfahren.

Demzufolge hat die hier beschriebene Synthesestrategie die Vorteile der starken Substratanbindung und darüber hinaus der direkten Magnetitsynthese durch die Verwendung einer molekularen Vorstufe. Diese Grundvoraussetzungen reichen nicht aus um eindimensionales Wachstum zu initiieren. Analog zur Synthese der Zinnoxid-Nanodrähte ist eine katalytisch aktiver Goldpartikel zur Synthese notwendig (Abb. 42).

Abbildung 42 illustriert, den Unterschied zwischen elongierten Magnetit-Mikrodrähten, die bei zu hohem Precursorfluss entstehen, und Magnetitnanodrähten, welche bei geringerer Gasphasensättigung gebildet werden. Jedoch unterliegen diese Nanodrähte mit zunehmender Länge ebenfalls einem axialen Wachstum. Des Weiteren können durch eine geringere Konzentration der Precursorspezies in der Gasphase eindimensionale zig-zag-artige nanobelt-ähnliche Strukturen, so genannte Nanosägen, erzeugt werden (Abb. 42d). Die Verwendung eines orientierten Substrats, das ebenfalls zur Erzeugung von epitaktischen Magnetit-Schichten genutzt werden kann, erlaubt eine Orientierung der Nanodrähte und Nanosägen. In dieser Arbeit wurden (100)-orientierte Magnesiumoxid-Einkristalle verwendet, da deren Gitterfehlpassung zu Magnetit lediglich 0,3 % beträgt.^[300] Die genaue Beziehung zwischen Substrat und eindimensionalen Nanostrukturen konnte im Laufe dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden, da ein recht starker Untergrund an Magnetitkristallen vorhanden war und somit keine direkte Aussage über die Grenzflächen möglich ist. Man findet jedoch eine 4-fache Achse, da die Nanostrukturen in ebenso viele Richtungen in gleicher Dichte wachsen.

Die Mikrostruktur kann mittels TEM aufgeklärt werden, wodurch ersichtlich wird, dass auch in diesem Falle der katalytisch aktive tropfenförmige Partikel an der Spitze vorhanden ist (Abb. 43a). Eine hoch aufgelöste Aufnahme mit korrespondierender FFT zeigt, dass es sich bei den Drähten um Einkristalle handelt, die eine klare Indizierung der [220]-Netzebenen mit einem gemessenen Netzebenenabstand von 0,2980 nm zulassen.

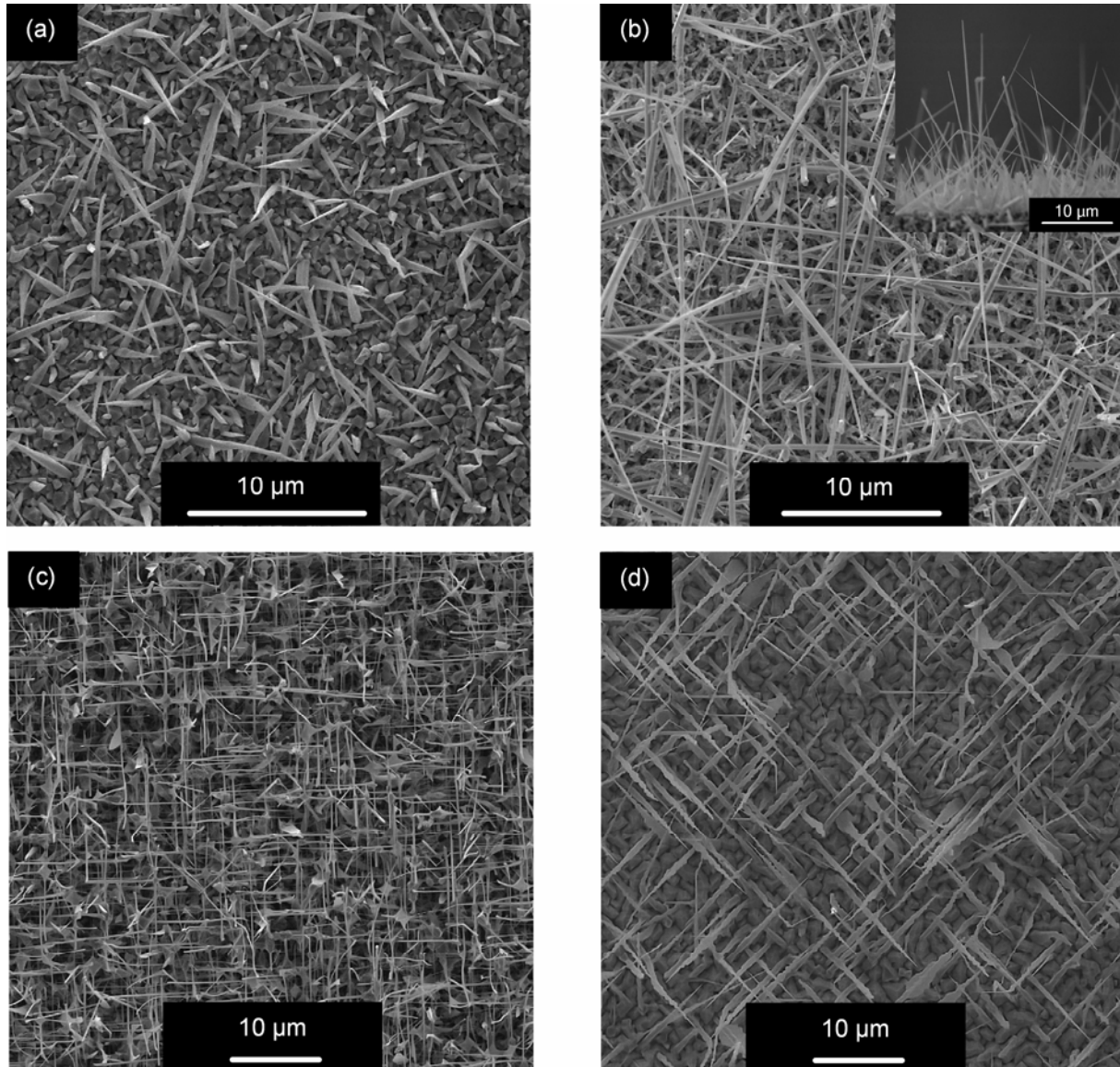


Abbildung 42: REM-Aufnahmen von Magnetit-Mikronadeln (a), und Magnetit-Nanodrähten auf polykristallinem Al_2O_3 (b) und MgO (100) Einkristall (c) bei $T_S = 825^\circ\text{C}$. (d) zeigt Fe_3O_4 -Nanosägen gerichtet auf einem MgO (100) Einkristall gewachsen bei $T_S = 800^\circ\text{C}$.

Dieser Wert korreliert mit Literaturwerten von 0,2967 nm (PDF 19-0629). Indizieren des Beugungsbildes erlaubt die Bestimmung der Wachstumsrichtung entlang der $\langle 110 \rangle$ -Achse. Eine interessante Beziehung zwischen gewachsenem Draht und kristallisiertem Goldpartikel kann man in Abbildung 42c erkennen. Die [220]-Netzebenen gehen hierbei in die [111]-Netzebenen des Goldes über. Das Metall hat sich beim Abkühlen dem gewachsenen Magnetitmaterial angepasst und eine Koinzidenzkorngrenze gebildet. Die entstehenden Spannungen werden durch Versetzungen abgebaut, welche nach jeder vierten [220]-

Netzebene auftreten, was einem Verhältnis der Netzebenenanzahl $[111]_{\text{Au}} : [220]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ von 5:4 entspricht. In Abbildung 43c sind diese Defekte mit einem Pfeil gekennzeichnet.

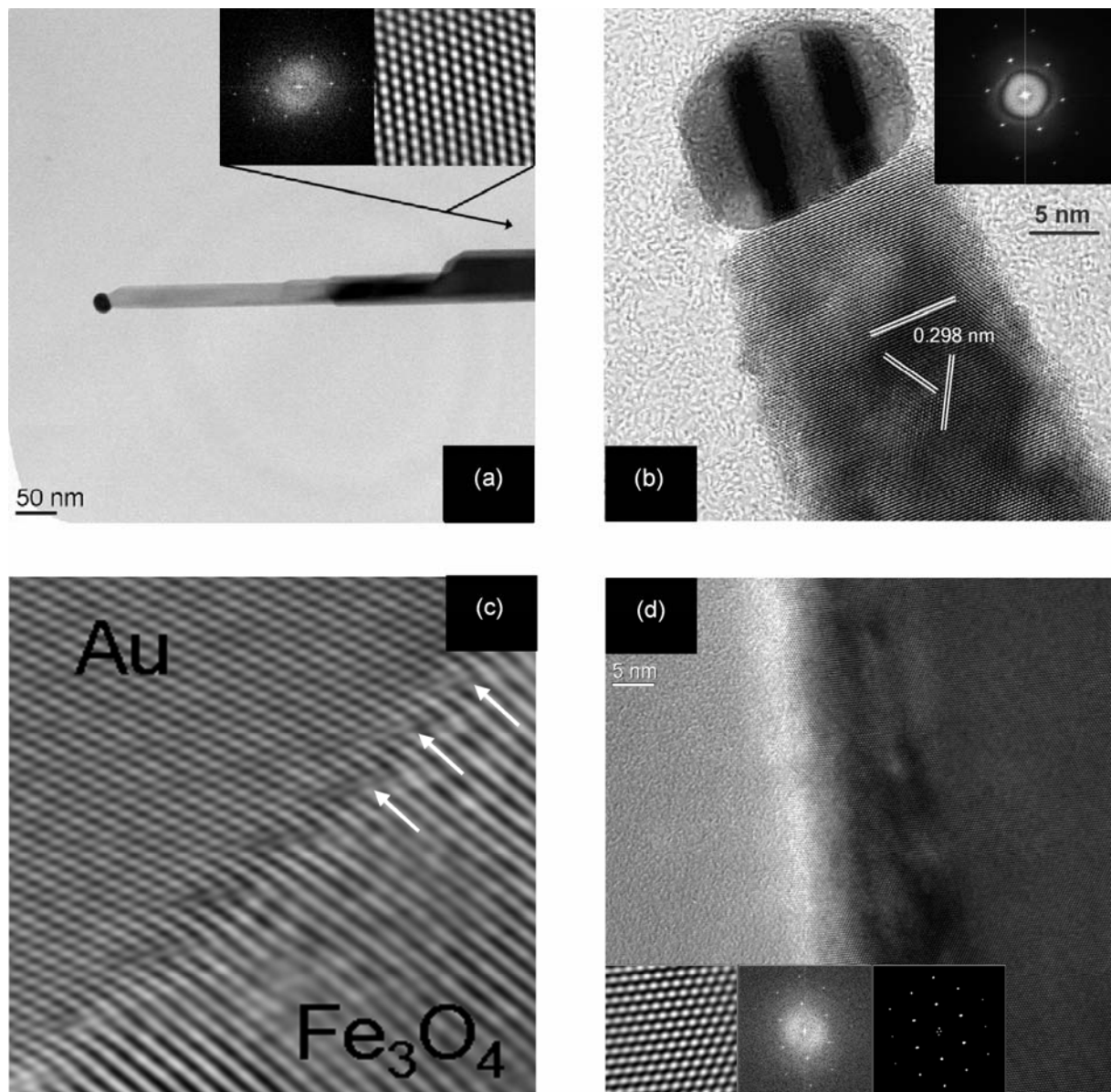


Abbildung 43: (a) TEM-Aufnahme eines Magnetit-Nanodrahtes mit charakteristischer Stufe und (b) hocho aufgelöste Abbildung eines Nanodrahtes in der Nähe des Katalysatortropfens mit Indizierung der $[220]$ -Netzebenen und korrespondierender FFT-Abbildung. (c) zeigt die bei der Kristallisation des Katalysatortropfens ausgebildete Koinzidenzkorngrenze mit Versetzungen, die durch weiße Pfeile hervorgehoben werden. (d) zeigt das epitaktische Wachstum in großer Entfernung ($> 1\mu\text{m}$) von der Gold-Magnetit-Wachstumsfront.

Darüber hinaus sind bei den Magnetit-Nanodrähten typische Stufen zu erkennen (Abb. 43a). Diese entstehen vermutlich durch ein 2D-Wachstum entlang der NW-Achse, das

simultan zum 1D-Wachstum auftritt. Dieses Sekundär-Wachstum der Drähte ist epitaktisch auf dem vorgeformten Eisenoxiddraht, was durch eine hoch aufgelöste TEM-Aufnahme, die in einer größeren Entfernung zur Nanodrahtspitze aufgenommen wurde, und durch das damit verbundene FFT-Bild, das die gleiche Wachstumsrichtung ausweist, bestätigt wird (Abb.43 d).

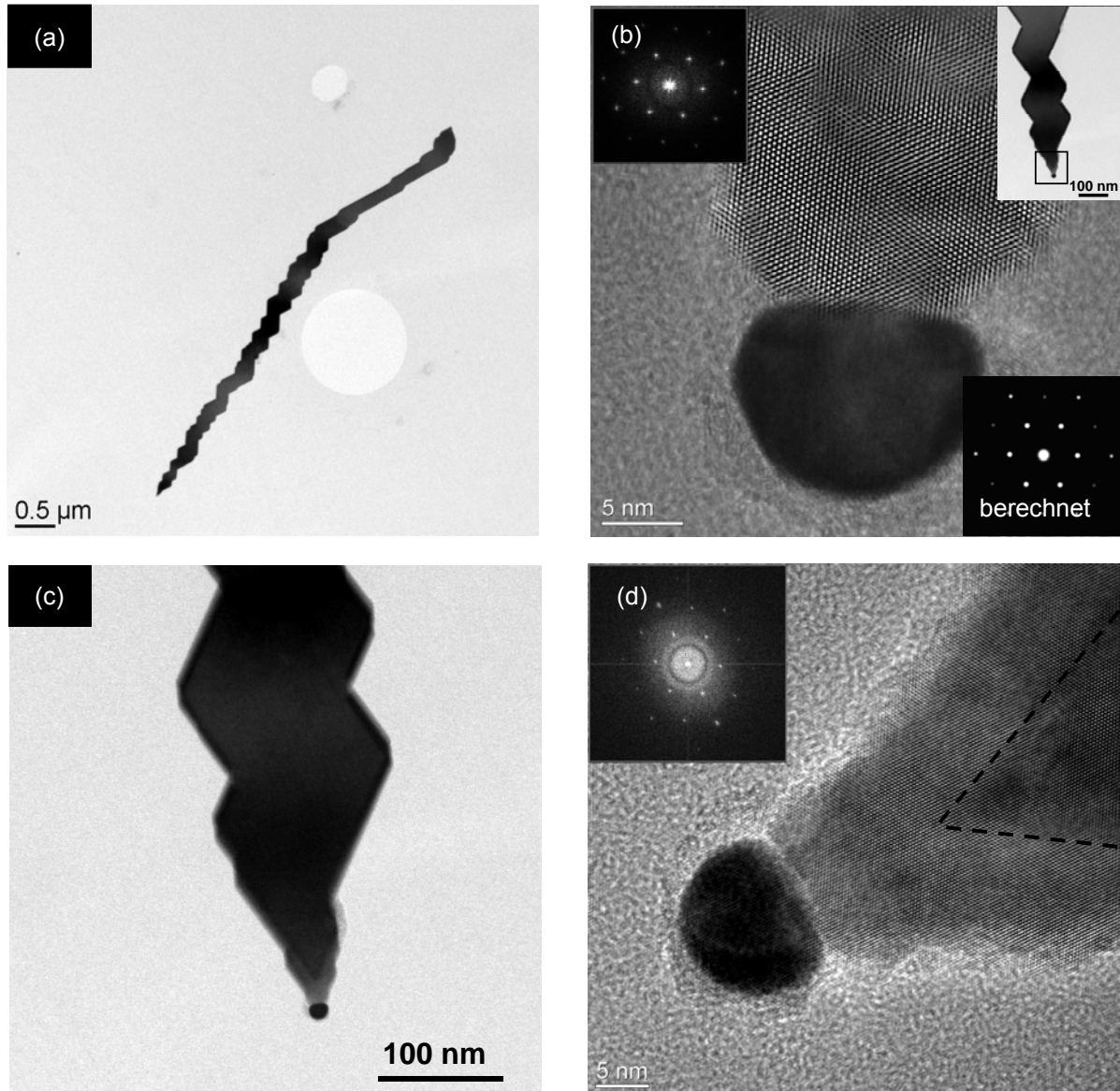


Abbildung 44: (a) TEM und (b) HRTEM von Magnetit-Nanosägen mit entsprechendem FFT (links oben) und einer Elektronenbeugungssimulation (rechte Ecke). (c) und (d) zeigen die Spitzen einer Magnetit-Nanosäge mit unterschiedlichen Kontrasten, die ein 2D-Wachstum vermuten lassen (markiert durch Striche).

Die in Abbildung 42d abgebildeten Nanosägen zeigen keine streng vorgegebene Wachstumsrichtung. Diese ergibt sich vielmehr aus einer Anordnung von plättchen-ähnlichen

Nanostrukturen, deren Abfolge bzw. gegenseitige Anordnung sehr empfindlich auf äußere Änderungen reagiert.

Die TEM-Aufnahme in Abbildung 44a zeigt die unstetige Abfolge plättchenförmiger Kristallfacetten. Hoch aufgelöste TEM-Bilder dieser Nanostruktur geben einen Aufschluss über die intrinsische Struktur der Nanosägen. Analog zu den Nanodrähten ist ein Katalysatortropfen notwendig der sich an der Spitze der Nanostruktur befindet. Jedoch ist ein laterales Wachstum sehr ausgeprägt, was zu der platten-artigen Erscheinungsform mit definierten Seitenfacetten führt. Diese Ausbildung der Kristallfacetten geschieht ohne die Präsenz eines Katalysatorpartikels und weist daher im Vergleich eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit auf. Wenn man die Kanten der entstehenden Strukturen und die dazu passenden FFT-Abbildungen vergleicht so erkennt man, dass diese meist entlang der $\langle 110 \rangle$ -Hauptwachstumsachse der Nanodrähte weisen (Abb. 44b). Die Beugungsmuster stimmen mit einem simulierten Beugungsbild der Spinelstruktur (Zonenachse $\langle 111 \rangle$) überein. In der Nähe des Katalysators beginnt ein 3-dimensionales Wachstum, wobei die Ausprägung des Wachstums in $\langle 111 \rangle$ -Richtung (Zonenachse) im Vergleich zu den Seitfacetten vernachlässigbar klein ist. Hierdurch wird der Hell-Dunkel-Kontrast in Abbildung 44c und 44d im Abstand weniger Nanometer von der Katalysator-Magnetit-Wachstumsfront hervorgerufen. Auf der sehr dünnen 1D-Struktur tritt hierbei ein epitaktisches Wachstum ein, wobei die Dicke ab einem bestimmten Abstand zur Nanodrahtspitze (< 100 nm) merklich zunimmt. Die Wachstumsfront der $[111]$ -orientierten Fläche ist in Abbildung 44d durch unterbrochene Linien gekennzeichnet. Dieses Bild zeigt darüber hinaus, dass die während des Wachstums der Nanosägen gebildeten Seitenfacetten keineswegs glatt sind. Aus energetischen Gründen versucht ein solches System die Gesamtenergiebilanz zu minimieren, indem Oberflächen mit kleinen Millerindizes ausgebildet werden. Da es sich bei den (111) - und (110) -Oberflächen um die stabilsten des Magnetits handelt treten in makroskopischen Kristallen oktaedrische und rhombodekaedrische Formen auf.^[301] Durch Vergleich des Winkels zwischen der (111) -Fläche (Zonenachse), die vorab mittels TEM indiziert wurde, kann man die ausgebildeten Seitenfacetten einer Oberfläche zuordnen. (110) -Flächen sollten sich unter einem Winkel von 35° bzw. 145° zu einer (111) -Ebene ausbilden, wobei $[111]$ -Netzebenen im Winkel von $70,5^\circ$ zu erwarten sind. Der in der REM-Aufnahme in Abbildung 45a angedeutete Winkel ist im Bereich von 70° , was den Schluss zulässt, dass es sich um eine $[111]$ -Netzebene handelt.^[302] Des Weiteren kann die kurze Seitenfacette, die unter einem Winkel von 90° verläuft, da keinerlei Dickenkontrast in TEM-Aufnahmen auftritt (Abb. 44c), als (211) -Oberfläche indiziert werden. Diese Schlussfolgerung liegt nahe, da diese die neben den vorab diskutierten Flächen stabilsten Netzebenen mit kleinen Indizes darstellen und in einem Winkel von 90° zu

[111]-Netzebenen auftreten.^[302]

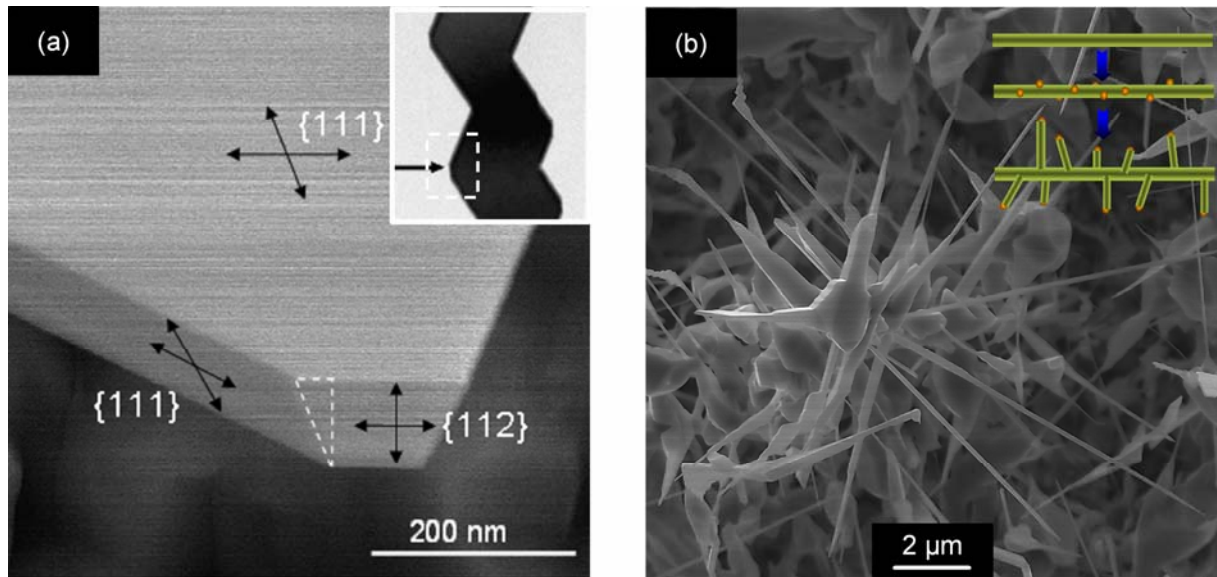


Abbildung 45: (a) REM-Seitenansicht einer Fe_3O_4 -Nanosäge zeigt die abgewinkelten Seitenfacetten und (b) hierarchische Fe_3O_4 -Nanowire-Struktur mit farbigem Bildungsschema.

Ein zweiter analoger Abscheideprozess mit Aufbringen einer weiteren Goldschicht, ermöglicht die Darstellung von hierarchischen Strukturen und ist zur Demonstration der Möglichkeiten des Syntheseprozesses geeignet (Abb. 45b). Statt der im zweiten Schritt aufgewachsenen Magnetit-Drähte wäre es möglich ebenso andere Spinelle (z.B. CoFe_2O_4) auf den Magnetitdraht aufzuwachsen, wodurch man durch die entstehende Grenzfläche interessante Eigenschaften erwarten könnte.

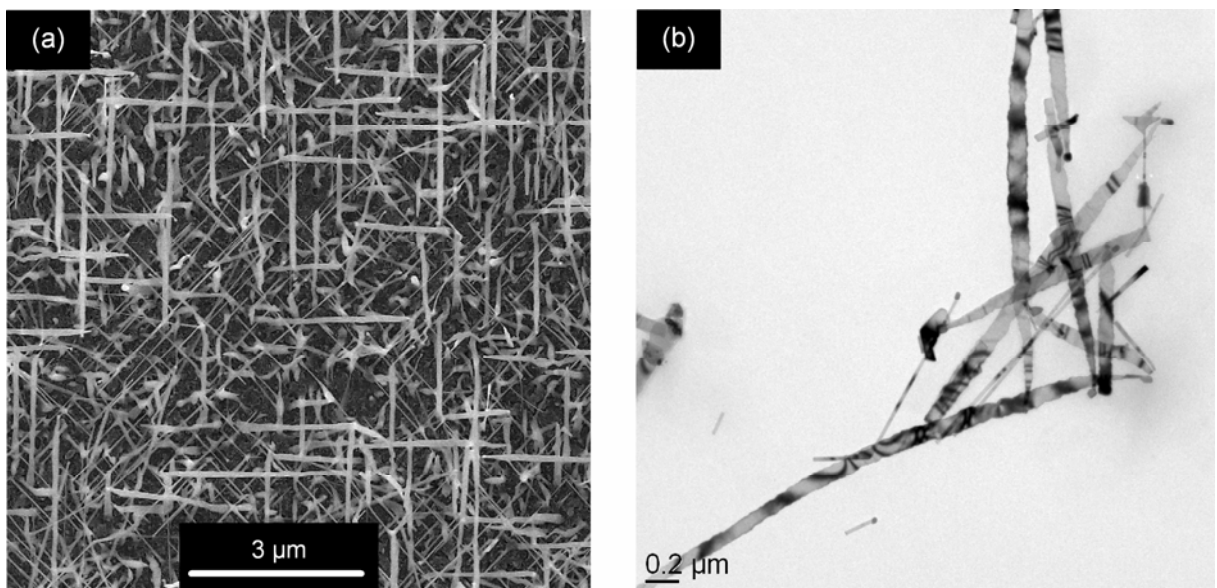


Abbildung 46: (a) REM- und TEM-Aufnahmen von Fe_3O_4 -Nanodrähten und -Nanobelts synthetisiert mittels CVD von $[\text{Fe}_3(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ bei $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Möglichkeiten der CVD-Synthese eindimensionaler Magnetit-Nanostrukturen ist nicht auf die Verwendung von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ als Vorstufe begrenzt, was die Synthese mittels eines von S. Mathur erstmals hergestellten Alkoxids, $[\text{Fe}_3(\text{O}^t\text{Bu})_8]$,^[303] zeigt. Abbildungen 46 a+b zeigen jeweils eine REM- und TEM-Aufnahme dieser eindimensionalen Nanodraht- und Nanobelt-Mischungen. Auf diese Nanostrukturen soll im Verlauf nicht näher eingegangen werden, jedoch kann eine Tendenz zu geringerer Oberflächenfacettierung beobachtet werden, so dass multimikrometer-lange Nanodrähte mit konstanten Radius (~ 25 nm) erhalten werden können.

2.3.2 Elektrische Eigenschaften der Fe_3O_4 -Nanodrähte

Magnetit-Nanodrähte wurden in 2-Punkt-Messungen bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigt sich, dass ohmsche Kontakte und teilweise, wie bei einem Halbleiter-Metall-Kontakt, Schottky-Kontakte auftreten (Abb. 47). Der Grund hierfür ist nach heutigem Wissensstand noch nicht eindeutig bestimmt. Hierbei können beispielsweise Feineinstellungen der Kontaktierungsparameter verantwortlich sein, wodurch die Metall-Nanodraht-Grenzfläche nicht optimal präpariert oder teilweise modifiziert wurde. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Kontaktierungsvorgängen an GaN-Nanodrähten beobachtet.^[304]

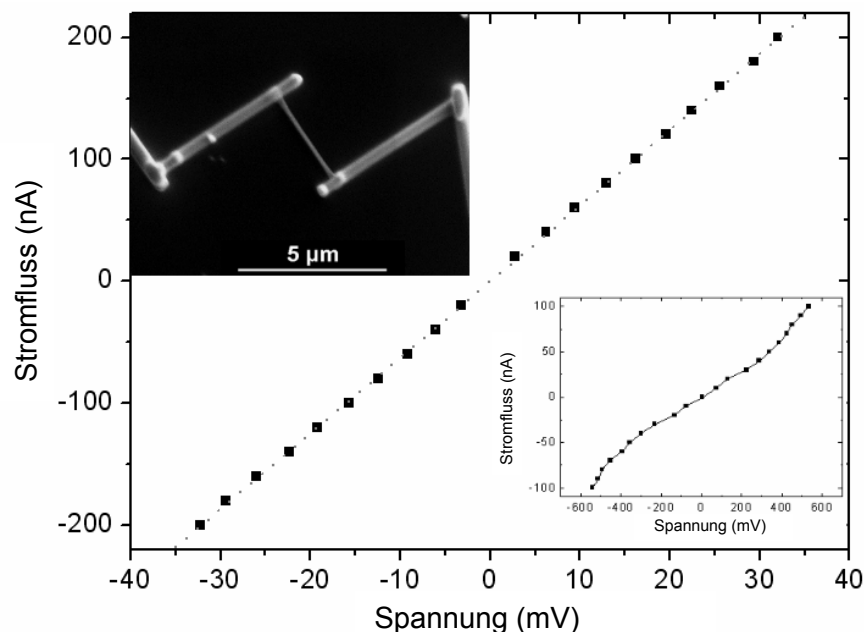


Abbildung 47: (a) Raumtemperatur I-V-Messung von Magnetit-Drähten in 2-Punktanordnung, wie oben abgebildet, mit ohmschen und teilweise Schottky-Kontakten (kleines Bild).

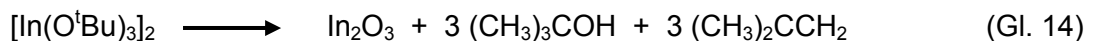
Es lassen sich jedoch elektrische Parameter der Magnetitdrähte, wie der spezifische Widerstand bestimmen ($9 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$) die in Einklang mit Messungen an makroskopischen

Magnetiteinkristallen ($19 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$) stehen.^[305] Der um zwei Größenordnungen geringere spezifische Widerstand als parallel zu dieser Arbeit veröffentlichten Ergebnissen von FET-Messungen an Fe_3O_4 -Nanodrähten, könnte durch induzierte Defekte bei der Phasenumwandlung von Hämatit in Magnetit oder nicht ideal stöchiometrische Zusammensetzung resultieren.^[306] Diese Messungen zeigen bereits die Qualität der erhaltenen Magnetitdrähte und sind vielversprechend für Erkenntnisse aus Magnetwiderstandsmessungen, welche bereits ausgeführt werden. Darüber hinaus werden LEED-Messungen an diesen Strukturen zeitnah erfolgen, so dass die Oberflächenbeschaffenheit näher beschrieben werden kann.

2.4 Eindimensionale Indiumoxid-Nanostrukturen

Indiumoxid-Nanostrukturen mit hohem Längen-Durchmesser-Verhältnis werden in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben (Tabelle 1, Kapitel 1.3). Die dominierenden Methoden basieren auf Carbothermal- und Laserablations-Techniken, die orientiertes Wachstum und Nanodrahtdurchmesser von 10 nm ermöglichen.^[76, 79] Ebenso ist die CVD via Oxidation von metallischem Indium sowie die Reaktion von Trimethyl-Indium mit Sauerstoff eine mehrfach beschriebene Technik zur Darstellung eindimensionaler In_2O_3 Nanostrukturen.^[77] Jedoch wird keine Methode mittels molekularer Vorstufen beschrieben, wie sie im vorliegenden Fall beim Einsatz von $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ zur Erzeugung von eindimensionalen Indiumoxid-Nanostrukturen näher erläutert wird. Die Verwendung dieser Vorstufe zur Synthese von Indiumoxidschichten wurde bereits in einer Dissertation von Dr. S. Hill eingehend beschrieben.^[307]

Jedoch wird, entgegen der dort angegebenen Zersetzungsneigung des $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$, im Bereich von 400-700 °C kein Wasserstoff beobachtet. Die substratunabhängige Zersetzung liefert Fragmentierungsmuster des zu erwartenden *tert.*-Butanol und Isobuten ohne Anzeichen weiterer Komponenten, was die Thermolyse nach Gleichung 14 vermuten lässt.



Das Röntgendiffraktogramm der entstehenden Festphasen zeigt, dass sich bei 700 °C die kubische Form des In_2O_3 ausbildet, wobei keine weitere kristalline Phase detektiert wird.

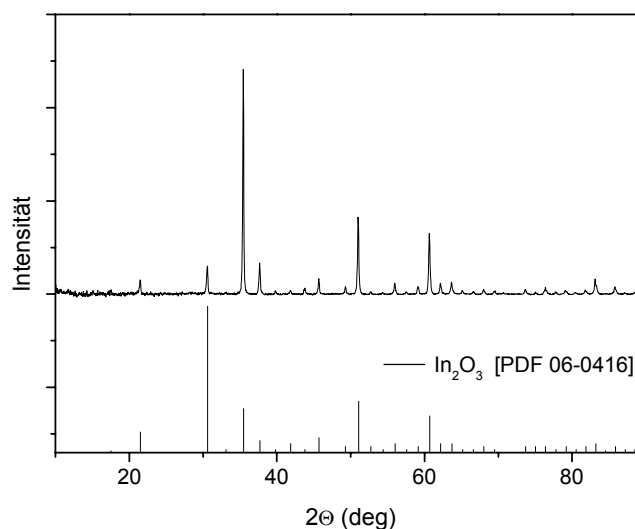


Abbildung 48: Röntgendiffraktogramm einer bei 700 °C auf Silizium (100) gewachsenen In_2O_3 -Schicht.

Durch die Anwesenheit eines Goldkatalysators bei der CVD kann, analog zu den bereits

beschriebenen Zinnoxid- und Magnetit-Systemen, die Bildung elongierter Kristalle initiiert werden (Abb. 49a). Für dieses Materialsystem wurde ebenso die katalytische Wirksamkeit eines Galliumtropfens demonstriert. Hierfür wurde Gallium vorab angeschmolzen und auf das Substrat übertragen. Dadurch bilden sich keine Kugeln im Nanometermaßstab, sondern eher Mikrosphären, die ebenso zur Bildung von anisotrop geformten Kristalliten führen (Abb. 49b).

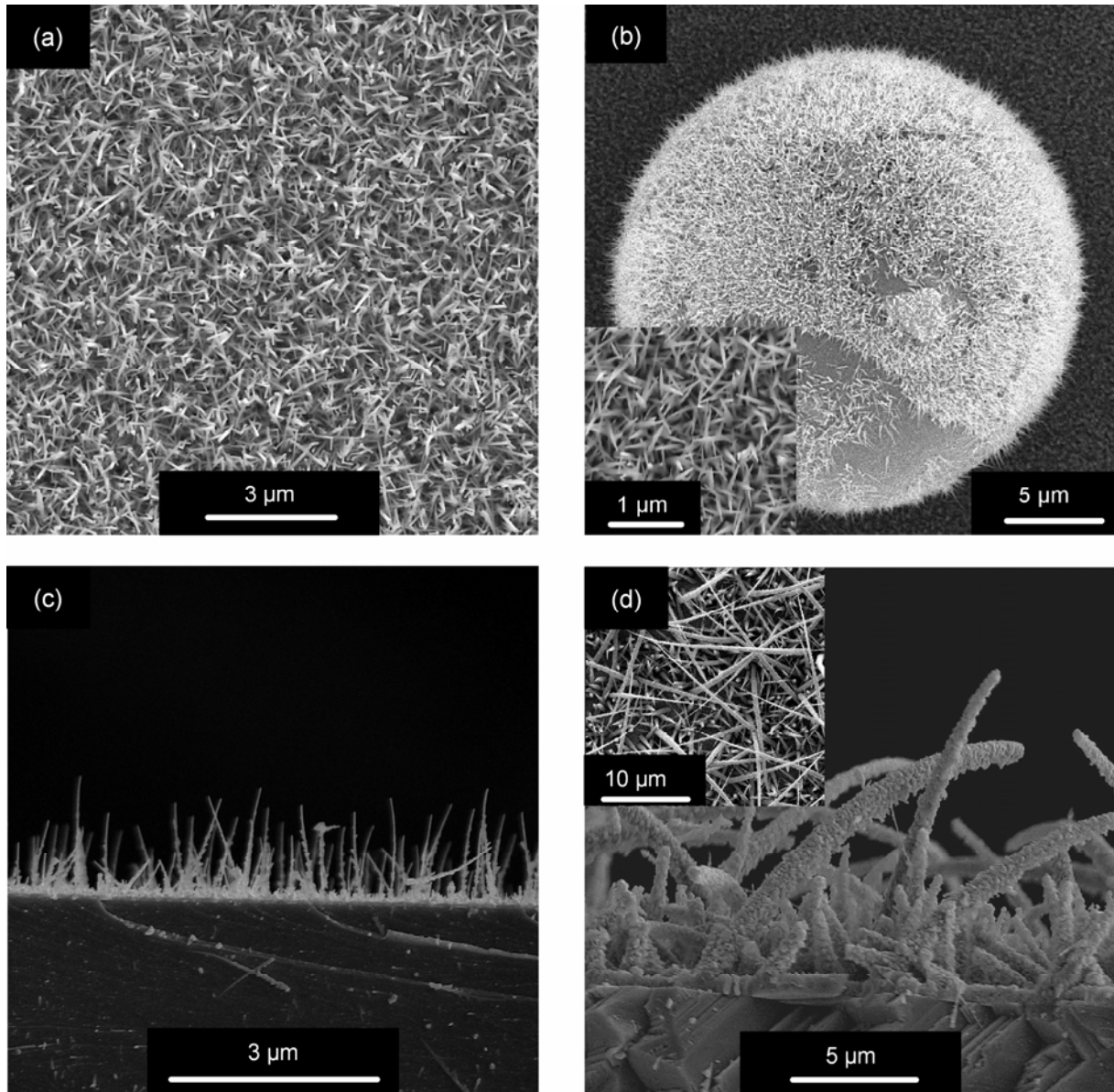


Abbildung 49: Nanorodherstellung mittels Goldkatalysatoren und (a) und Galliumtropfen (b) auf polykristallinem Aluminiumoxid. (c) orientiertes Wachstum auf a-cut Saphir und (d) Einfluss von hohem Precursorfluss auf die Bildung von Mikrostrukturen bei 700 °C.

Die Anwesenheit einer globularen Struktur auf den gebildeten Nanorods kann in sehr hoher Vergrößerung von REM-Aufnahmen erkannt werden, jedoch stehen TEM-Aufnahmen

zur Überprüfung dieser Annahme noch aus. Der Einsatz von (01-20)-orientierten Saphirsubstraten ermöglicht die Darstellung von gerichteten Nanodrähten (Abb. 49c). Die Länge der Nanodrähte bewegt sich im Bereich von 0,5-5 μm . Jedoch ist ein ausgeprägtes Wachstum von Partikeln und Auswüchsen auf den Nanowires zu beobachten. Bei hohem Precursorfluss tritt eine schnelle Keimbildung an den Seiten der eindimensionalen Struktur auf und man erhält mikrometer-dicke Gebilde, die auf der Oberfläche sehr rau erscheinen und aus Nanopartikeln aufgebaut sind (Abb. 49d).

Indiumoxid-Nanodrähte weisen in der Regel mit zunehmender Länge eine ausgeprägte Oberflächenstrukturierung auf, die durch Sekundärwachstum auftritt. Die Partikelgrößen der aufgewachsenen Strukturen bewegen sich im Bereich von 2-100 nm bei Kerndurchmessern von 30-60 nm (Abb. 50 a+b). Hierbei ist eindeutig das Auftreten von Zwillingen am unterschiedlichen Hell-Dunkel-Kontrast zu erkennen (kleines Bild in Abb. 50b).

Das Wachstum wird, wie in Abbildung 49 a+b illustriert, von einem Metall katalysiert, das sich analog zu den in Kapitel 2.1 und 2.3 gezeigten 1D-Strukturen des Zinn- und Eisenoxiden der Spitze des Drahtes befindet. Nachgewiesen wurde dies in TEM-Aufnahmen des Nanodrahtendes, der jeweils einen globularen Kopf ausweist (Abb. 50a). Die elementare Zusammensetzung innerhalb des Nanodrahtkopfes wurde noch nicht explizit bestimmt. Hierfür sind Nano-EDX-Analysen, sowie eine eingehende Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften der Nanodrähte in Planung. Der Zusammenhang zwischen Nanodraht und Sekundärkristalliten auf der Oberfläche ist ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen.

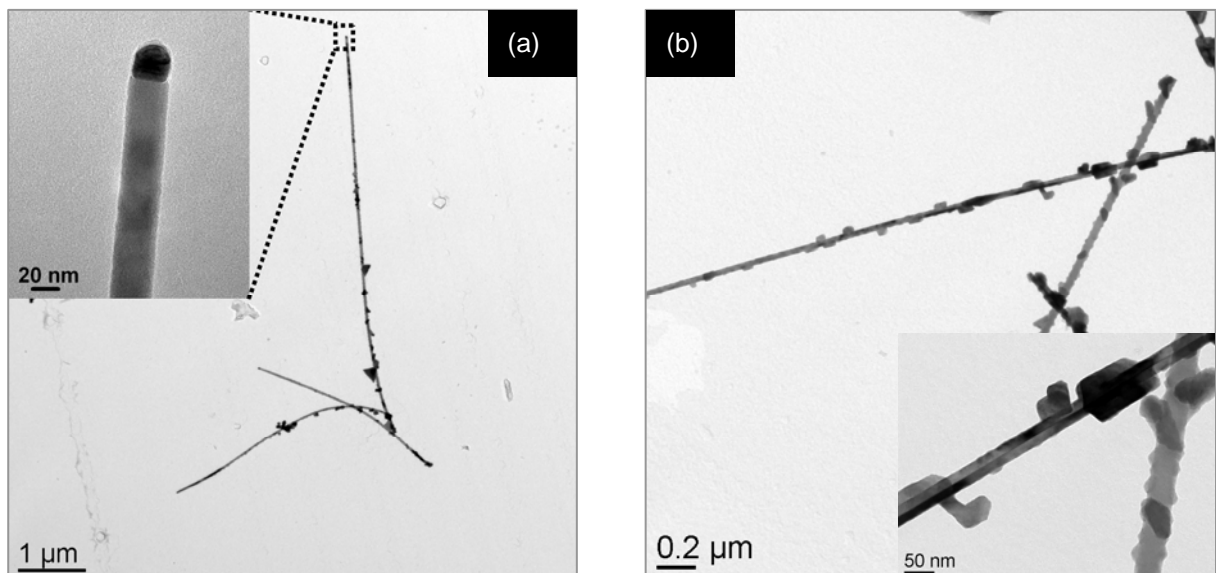


Abbildung 50: TEM-Aufnahmen von (a) Indiumoxidnanodrähten mit abnehmender Oberflächenstrukturierung in Wachstumsrichtung und Katalysatorpartikel an der Spitze. (b) dekorierte In_2O_3 -Nanodrahte zeigen Zwillingstruktur.

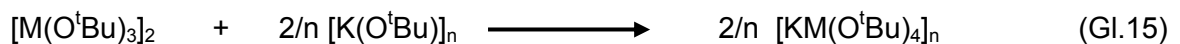
2.5 Heterometallische Alkoxide zweiwertiger Übergangsmetalle

Die molekülbasierte Synthese neuartiger Materialien bzw. bekannter Festkörpermateriale in neuartigen Morphologien ist eine bekannte Methode. Die Voraussetzung einer solchen Synthesestrategie ist die Verfügbarkeit der molekularen Precursoren zur Umwandlung in ein phasenreines anorganisches Material bzw. ein Komposit mit definierten Eigenschaften. Aufgrund der Einschränkungen konventioneller Herstellungsmethoden können Festkörper bestimmter Zusammensetzungen lediglich durch Molekülvorstufen erhalten werden. In den folgenden Abschnitten sind heterometallische Übergangsmetall-Alkoxide beschrieben die potentiell in neuartige Spinelstrukturen umgewandelt bzw. als Vorstufen zur Synthese komplexerer Zusammensetzungen verwendet werden können.

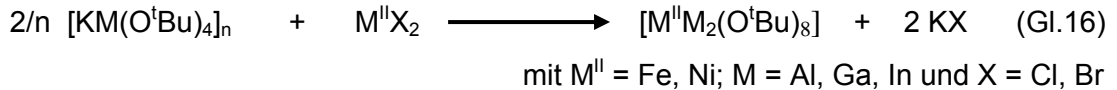
2.5.1 Spirozyklen der Zusammensetzung $[M'M_2(O^tBu)_8]$ mit ($M' = Fe, Ni$; $M = Al, Ga, In$)

2.5.1.1 Darstellung von $[FeAl_2(O^tBu)_8]$, $[FeGa_2(O^tBu)_8]$ und $[NiIn_2(O^tBu)_8]$

Zur Synthese der homoleptischen heterometallischen Alkoxide bestehend aus Elementen der Gruppe 13 und zweiwertigen Übergangsmetallen wurden Metathesenreaktionen verwendet. Die notwendigen heterometallischen Kalium-*tert.*-butoxide, $[KAl(O^tBu)_4]_n$, $[KGa(O^tBu)_4]_n$ und $[KIn(O^tBu)_4]_n$, können durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen in Toluol dargestellt werden (Gl. 15).



Die Bildung eines transluzenten Gels, das fünf Stunden bei 100 °C erhitzt wird, ist ein Anzeichen für die Bildung von $[KM(O^tBu)_4]_n$ -Polymeren. $[K(O^tBu)]_n$ wurde durch Auflösen des Metalls in *tert.*-Butanol erhalten und frisch sublimiert eingesetzt. Die Zwischenstufe wird in einer Salzbildungsreaktion mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid bzw. Nickel(II)bromid-2-methoxyethyletherat umgesetzt (Gl.16). Die Reaktionslösung wird 60 Stunden auf 100 °C erhitzt und das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Endprodukt kann im dynamischen Vakuum bei Temperaturen von 130-140 °C sublimiert werden. Die Ausbeuten liegen hierbei bei 68 % $[FeAl_2(O^tBu)_8]$, 45 % $[FeGa_2(O^tBu)_8]$ und 38 % $[NiIn_2(O^tBu)_8]$. In der Literatur finden sich lediglich Hinweise auf $[FeAl_2(O^tBu)_8]$, welches durch IR-Spektren beschrieben, jedoch nicht röntgenographisch nachgewiesen wurde.^[308]



Der Sublimationsschritt ist außer für $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ notwendig, da aus der Mutterlauge keine Kristalle erhalten werden konnten. Die Synthese von $[\text{FeIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ erscheint erfolgreich verlaufen zu sein, jedoch konnten bis dato keine verwertbaren Kristalle erhalten werden. Des Weiteren sollte angemerkt werden, dass scheinbar bei höheren Temperaturen eine Redox tendenz bei den Eisen(II)-Gallaten und -Indaten vorherrscht, denn bei einer Sublimation wird als zweite Phase Eisen(III)-*tert.*-Butoxid gebildet, das strukturell mittels Einkristallanalyse eindeutig nachgewiesen wurde. Die Synthese der Indate ist hierbei die erste uns bekannte Beschreibung einer Metathesereaktion unter Beteiligung eines Alkalimetall-tetrakis-*tert.*-butoxy-Indats bzw. eines Indat-Liganden zum Aufbau heterometallischer Alkoxide und bietet die Möglichkeit die vorab mannigfaltig beschriebenen Metall-Aluminium-Alkoxide in Kombination mit Indium-Alkoxiden zu synthetisieren.

2.5.1.2 Strukturbeschreibung von $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$, $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ und $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$

Beim Abkühlen einer konzentrierten Toluol-Lösung kristallisierten $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ Spezies ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe, Ni}$; $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$) aus. Das Lösemittel wurde abdekantiert, ein geeigneter Einkristall in Perfluoropolyalkylether aufgenommen und röntgenographisch untersucht. Nach Bestimmung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ im monoklinen Kristallsystem.

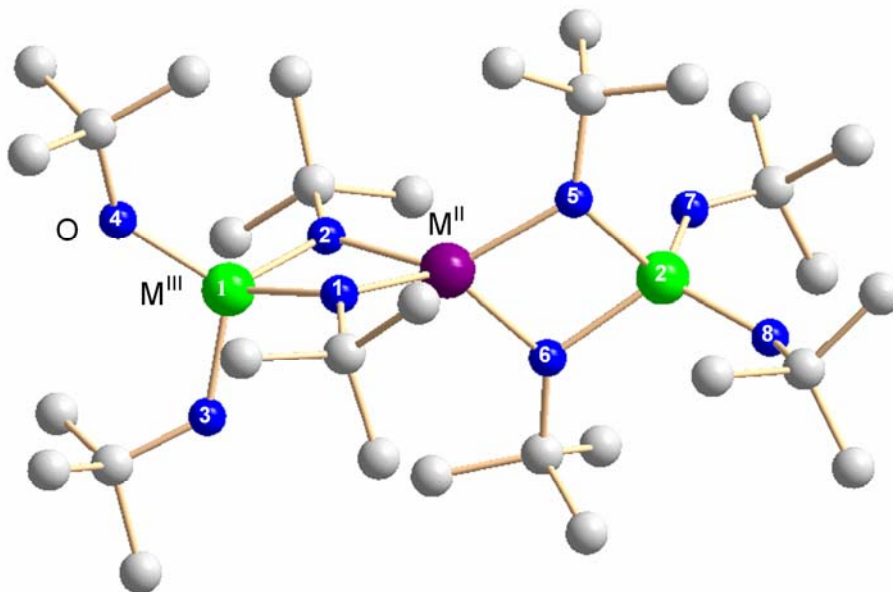


Abbildung 51: Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ stellvertretend für die beiden ebenso beschriebenen isotypen Strukturen.

Das zweiwertige Eisen-Ion ist von vier μ_2 -verbrückenden *tert.*-Butoxy-Gruppen nahezu tetraedrisch umgeben. Die verbrückenden Gruppen stammen von zwei flankierenden $[M(O^tBu)_4]$ -Einheiten ($M = Al, Ga$ und In) und bilden so einen metallorganischen Spirozyklus, der aus zwei FeO_2M -Vierringen besteht. Die ermittelte Struktur ist in Abbildung 51 dargestellt und Tabelle 2 enthält die wichtigsten Kristalldaten.

Tabelle 2: Kristall- und Strukturdaten von $[FeAl_2(O^tBu)_8]$, $[FeGa_2(O^tBu)_8]$ und $[NiIn_2(O^tBu)_8]$.

Summenformel	$C_{32}H_{72}FeAl_2O_8$	$C_{32}H_{72}FeGa_2O_8$	$C_{32}H_{72}NiIn_2O_8$
Molmasse $[g\ mol^{-1}]$	694,71	780,19	873,25
Temperatur [K]	103	103	173(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n	C2/c
Elementarzelle	a = 9,8313(7) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16,4988(12) Å $\beta = 92,206(4)^\circ$ c = 25,5697(18) Å $\gamma = 90^\circ$	a = 13,6751(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 19,5269(12) Å $\beta = 94,128(3)^\circ$ c = 15,3755(9) Å $\gamma = 90^\circ$	a = 11,258(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16,863(4) Å $\beta = 101,299(5)^\circ$ c = 22,708(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	4144,5(5)	4095,1(4)	4227,7(17)
Formeleinheiten/Zelle	4	4	4
Dichte (ber.) $[Mg/m^3]$	1,113	1,265	1,372
Absorp.-koeff. $[mm^{-1}]$	0,446	1,696	1,561
F(000)	1520	1664	1816
Kristallgröße $[mm^3]$		0,23 x 0,20 x 0,16	
Gemess. Θ -Bereich	1,47 bis 27,48°	1,69 bis 29,63°	2,20 bis 26,17°
Index-Bereiche	-11 $\leq h \leq$ 12 -21 $\leq k \leq$ 21 -33 $\leq l \leq$ 33	-17 $\leq h \leq$ 18 -24 $\leq k \leq$ 27 -21 $\leq l \leq$ 21	

Gemessene Reflexe	42814	49996	46836
Unabhängige Reflexe	9432 [R(int) = 0,0635]	11320 [R(int) = 0,0505]	4214
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Güte des Fits für F ²	2,544	1,125	1,086
Daten / Beschränkung / Parameter	9432 / 0 / 412	11320 / 0 / 412	4218 / 0 / 196
Endgültige R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	R1 = 0,1241 wR2 = 0,3398	R1 = 0,0766 wR2 = 0,1964	R1 = 0,0802 wR2 = 0,1913
R-Werte alle Daten	R1 = 0,1621 wR2 = 0,3683	R1 = 0,1116 wR2 = 0,2140	R1 = 0,0874 wR2 = 0,1958
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$] (max. und min.)	3,110 und -1,840	1,811 und -0,773	4,434 und -2,989

In Metallzyklen M_2O_2 sind im Allgemeinen die Bindungswinkel M-O-M und O-M-O unterschiedlich. Dies liegt einerseits an den unterschiedlichen Atom- bzw. Ionenradien und andererseits an der Stellung der Elemente im Periodensystem. Durch die M-O-M^{II}-Winkel ($\sim 100^\circ$) und die gestauchten O-M-O Winkel ($\sim 80^\circ$) entsteht eine verzerrte Kantenverknüpfung der $M^{II}O_4^-$ mit den MO_4 -Koordinationspolyeder. Während man bei den dreiwertigen Metallatome enthaltenden MO_4 -Einheiten noch von einer verzerrt tetraedrischen Koordination sprechen kann, ist die Abweichung bei dem $M^{II}O_4$ -Polyeder derart groß, dass man es eher als elongiertes Bisphenoid bezeichnen könnte.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$, $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ und $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

$\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$		$\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$		$\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$	
Bindung	Winkel	Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
O(3)-Al(1)-O(4)	119,2(3)	O(4)-Ga(1)-O(3)	114,3(2)	O(3)-In(1)-O(4)	113,1(3)
O(3)-Al(1)-O(2)	116,6(3)	O(3)-Ga(1)-O(2)	108,8(2)	O(3)-In(1)-O(2)	125,2(3)
O(3)-Al(1)-O(1)	112,3(2)	O(3)-Ga(1)-O(1)	103,89(19)	O(3)-In(1)-O(1)	124,5(4)
Al(1)-O(2)-Fe(1)	97,41(18)	Ga(1)-O(2)-Fe	98,15(17)	Ni(1)-O(2)-In(1)	101,6(2)
O(5)-Fe(1)-O(2)	129,30(16)	O(2)-Fe-O(5)	117,09(17)	O(1)-Ni(1)-O(1)	122,8(3)
O(5)-Fe(1)-O(6)	74,696(3)	O(5)-Fe-O(6)	79,11(17)	O(1)-Ni(1)-O(2)	74,6 (2)
Al(1)-Fe(1)-Al(2)	171,43(6)	Ga(1)-Fe-Ga(2)	168,49(4)	In(1)-Ni(1)-In(1)	171,13(5)
O(4)-Al(1)-O(2)	107,0(3)	O(4)-Ga(1)-O(2)	118,5(2)	O(4)-In(1)-O(1)	106,5(3)
O(4)-Al(1)-O(1)	110,3(3)	O(4)-Ga(1)-O(1)	123,9(2)	O(4)-In(1)-O(2)	106,3(3)
O(2)-Al(1)-O(1)	86,94(19)	O(2)-Ga(1)-O(1)	82,89(17)	O(2)-In(1)-O(1)	74,97(19)
Al(1)-O(1)-Fe(1)	97,83(18)	Ga(1)-O(1)-Fe	97,25(17)	Ni(1)-O(1)-In(1)	101,3(2)
O(2)-Fe(1)-O(6)	129,6(2)	O(2)-Fe-O(6)	133,76(17)	O(2)-Ni(1)-O(2)	126,4(3)
O(1)-Fe(1)-O(2)	76,77(16)	O(2)-Fe-O(1)	78,74(16)	O(1)-Ni(1)-O(2)	77,12(2)

Die verbrückenden M-O-Abstände sind deutlich größer als die terminalen, was auf die schwächere Bindung eines Brückenliganden an ein separates Metallzentrum und die höhere Koordinationszahl am Sauerstoffatom zurückzuführen ist. Ein analoges Verhalten wird auch bei den literaturbekannten röntgenographisch untersuchten $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ -Verbindungen ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$) beobachtet.^[309] Die Zuverlässigkeitsfaktoren in Bereich von $R = 0,0766$ (FeGa), $R = 0,0802$ (NiIn) und $R = 0,1241$ (FeAl) ist auf die bekannte Rotation bzw. Unordnung der organischen Gruppen in Metallalkoxiden zurückzuführen, wobei die Messung für $\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ mit einem geeigneteren Kristall aufgrund des hohen R-Wertes wiederholt werden sollte.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$, $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ und $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

$\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$		$\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$		$\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$	
Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Al(1)-O(1)	1,805(4)	Ga(1)-O(1)	1,909(4)	In(1)-O(1)	2,101(5)
Al(1)-O(3)	1,664(5)	Ga(1)-O(3)	1,793(4)	In(1)-O(3)	1,949(8)
Fe(1)-O(1)	1,993(4)	Fe-O(1)	1,999(4)	Ni(1)-O(1)	1,954(5)
Fe(1)-O(5)	1,977(4)	Fe-O(5)	1,985(4)		
Al(2)-O(7)	1,750(6)	Ga(2)-O(7)	1,838(5)		
Al(2)-O(5)	1,787(4)	Ga(2)-O(5)	1,894(4)		
Al(1)-O(2)	1,804(4)	Ga(1)-O(2)	1,903(4)	In(1)-O(2)	2,083(5)
Al(1)-O(4)	1,707(6)	Ga(1)-O(4)	1,772(5)	In(1)-O(4)	2,079(7)
Fe-O(2)	2,006(4)	Fe-O(2)	1,979(4)	Ni(1)-O(2)	1,962(5)
Fe(1)-O(6)	2,014(5)	Fe-O(6)	1,994(4)		
Al(2)-O(6)	1,746(5)	Ga(2)-O(6)	1,908(4)		
Al(2)-O(8)	1,664(4)	Ga(2)-O(8)	1,778(5)		

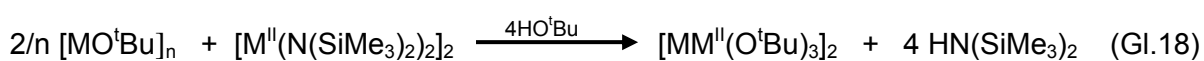
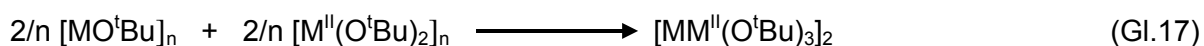
2.5.2 Alkalimetall-tris-tert.-Butoxo-Übergangsmetall-Verbindungen

Die beschriebenen Alkalimetall-Übergangsmetallalkoxide können als Analoga zu den zweiwertigen Gruppe 14-Alkalimetall-tert.-butoxiden $[\text{Na}_2\text{M}'_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4]$ mit ($\text{M}' = \text{Sn}^{\text{II}}, \text{Ge}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}$) angesehen werden.^[310] Diese können möglicherweise zum Aufbau von heterometallischen Molekülen dienen, die die zweiwertigen Übergangsmetalle in bisher nicht beschriebenen Verhältnissen enthalten.

2.5.2.1 Darstellung von $[\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{LM})_x]$ mit ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ und $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$)

Die Synthese dieser heterometallischen Alkoxide kann über drei unterschiedliche Methoden erfolgen. Eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen Alkalimetall- und Übergangsmetall-tert.-butoxid verläuft aufgrund der schlechten Löslichkeit der zweiwertigen Übergangsmetall-alkoxide nur begrenzt, wodurch in der vorliegenden Arbeit lediglich geringe

Ausbeuten erhalten werden konnten (Gl. 17). Aus diesem Grund wurde die Synthese vornehmlich durch eine Alkoholyse des vorab hergestellten Übergangsmetall-bis-trimethylsilylamids in Gegenwart des Alkalimetallalkoxids hergestellt. Diese Reaktion liefert nahezu quantitative Ausbeuten der heterometallischen Alkoxide, die durch Kristallisation gewonnen werden können (Gl. 18). Hierbei ist die Tendenz der Bildung des monometallischen Übergangsmetall-*tert.*-butoxids bei Kobalt am größten und liefert bei dieser Gleichgewichtsreaktion zwangsläufig die geringsten Ausbeuten an Alkalimetall-Cobalt-tris-*tert.*-butoxids (36 %).



mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ und $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$

Eine weitere Möglichkeit ist die Metathesereaktion zwischen drei Äquivalenten Alkalimetall-*tert.*-butoxid und dem Übergangsmetallhalogenid. Diese Methode wurde im vorliegenden Fall nicht angewendet, führt jedoch ebenfalls zu isotypen Vertretern der beschriebenen Verbindungen.^[311] Die Intention dieser Synthesen ist die Entwicklung neuer alkalimetallhaltiger Moleküle, die als Vorstufen zum Aufbau neuer heterometallischer Moleküle durch Metathesereaktionen dienen können. Im Folgenden wird statt der Kurzschreibweise der Molekülformel, $[\text{MM}^{\text{II}}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$, jeweils die Verbrückung und das an das isolierte Molekül koordinierte Lösemittel (LM) in der Form, $[\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{LM})_x]$, angegeben

2.5.2.2 Strukturbeschreibung von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$

Der Metall-Sauerstoff-Käfig des bimetallichen Kalium-tris-*tert.*-Butoxo-Cobaltats ist isostrukturell mit den heterometallischen Alkoxiden der leichteren Alkalimetalle und Metallen der vierten Hauptgruppe in niederen Oxidationsstufen $[\text{MM}^{\text{II}}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ mit ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sn}^{\text{II}}, \text{Ge}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{II}}$).^[310] Die schwereren Alkalimetallhomologen bilden hingegen polymere Strukturen um die Koordinationssphäre der Alkalimetallionen abzusättigen. Bei den vorliegenden Strukturen sind jedoch die Positionen der Metalle im $\text{M}'_2\text{O}_6\text{M}_2$ polyzyklischen Kern gegenüber den Verbindungen der Gruppe 14 vertauscht.

Der Winkel zwischen den vier Metallatomen beträgt exakt 360° , was zeigt, dass die Atome in einer Ebene liegen. Der dimere $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]$ -Komplex bildet eine zentrosymmetrisches Molekül mit jeweils zwei μ_2 - und einer μ_3 -verbrückenden

tert.-Butoxy-Gruppen, die in Form zweier verzerrter Seco-Norkuban-Einheiten auftreten und eine Fläche teilen.

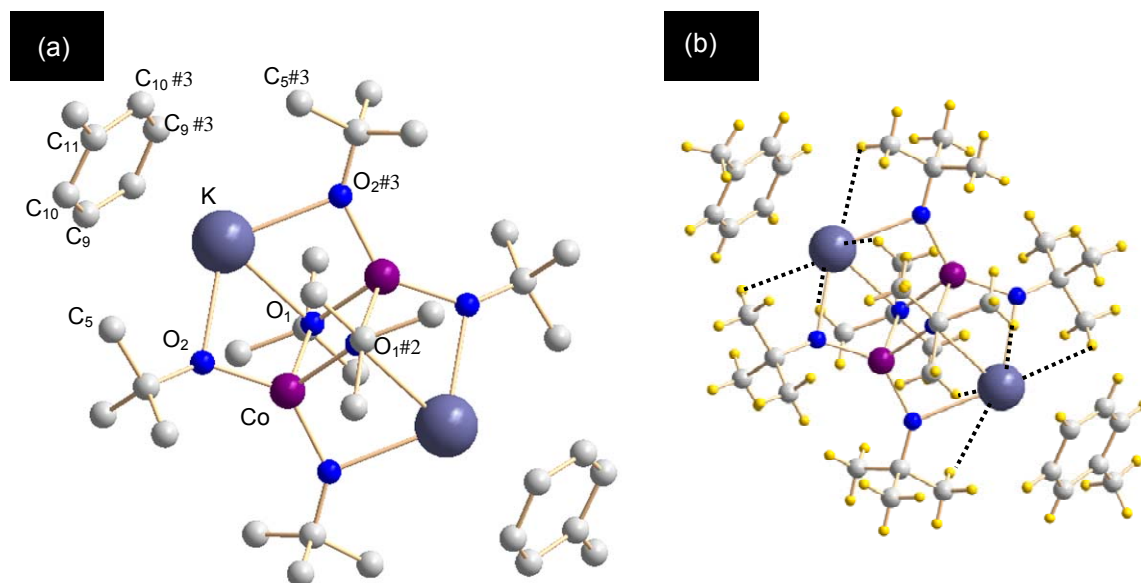


Abbildung 52: (a) Schematische Darstellung von $[K_2Co_2(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(tol)_2]$, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind und (b) eine Skizze des gleichen Moleküls mit Wasserstoffatomen und eingezeichneten möglichen agostischen Wechselwirkungen.

Der Winkel der zwischen den über die μ_3 -Sauerstoff-verbrückten Cobalt-Atome ist aufgeweitet ($99,30^\circ$) und gestaucht zwischen dem μ_3 -Sauerstoff-verbrückten Cobalt- und dem Kalium-Atom ($88,37^\circ$). Die Co- μ_2 O-K-Bindungswinkel sind ebenfalls aufgeweitet ($95,55^\circ$) und man beobachtet größere Bindungslängen als bei der μ_3 -Brücke. Die Co-O-Bindungslängen ($1,897$ - $2,026 \text{ \AA}$) sind im Allgemeinen kürzer als die K-O-Bindungen ($2,612$ - $2,755 \text{ \AA}$), was durch die höhere Kernladung begründet werden kann.

Tabelle 5: Kristall- und Strukturdaten von $[K_2Co_2(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(tol)_2]$.

Summenformel	$C_{38}H_{70}Co_2K_2O_6$
Molmasse [g mol^{-1}]	819,00
Temperatur [K]	293
Wellenlänge [\AA]	0,71073
Kristallsystem	monoklin

Raumgruppe	C2/m
Elementarzelle	a = 15,3394(12) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 17,1480(14) Å $\beta = 98,721(2)^\circ$ c = 9,0878(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	2362,8(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,151
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,914
F(000)	876
Gemessener Θ -Bereich	1,79° bis 27,97°
Index-Bereiche	-20 ≤ h ≤ 20 -22 ≤ k ≤ 22 -11 ≤ l ≤ 5
Gemessene Reflexe	13779
Unabhängige Reflexe	2885 [R(int) = 0,0307]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkung / Parameter	2885 / 0 / 101
Güte des Fits für F ²	1,112
Endgültige R-Werte [I < 2σ(I)]	R1 = 0,0711, wR2 = 0,2363
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0874, wR2 = 0,2581
Restelektronendichte (max. und min.)	0,846 und -0,704 e*Å ⁻³

Die Bindungslänge zwischen Kalium und den koordinierten C-Atomen der Toluolmoleküle beträgt 3,4744(2)-3,6215(2) Å, wobei trotz dieser großen Bindungslänge eine direkte Wechselwirkung zwischen Metall und Aromaten zu erwarten ist, da hierdurch die Koordinationssphäre abgesättigt wird. Dies ist scheinbar zusätzlich zu den agostischen Wechselwirkungen jeweils zweier C-H–K mit Bindungslängen von 3,0199 Å (μ_2) bzw. 3,0554 Å (μ_3) notwendig. Agostische Wechselwirkungen können für die in Abbildung 52b

illustrierten Bindungen angenommen werden, wobei deren Bindungslängen innerhalb des Bereichs in der Literatur beschriebener agostischer Wirkbeziehungen zwischen schweren Alkalimetallen (K, Rb, Cs) und beispielsweise SiMe_3 bzw. aromatischen Molekülen (3,00-3,90 Å) liegen.^[313] Die Koordination von Toluol verhindert intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen und bewirkt, dass eine dimere Einheit ohne zusätzliche Donorgruppen gebildet wird, wie es in der Literatur beschrieben wird.^[313]

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$.

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
O(2)#1-Co-O(2)	136,0(2)	O(2)#1-Co-O(1)	114,32(16)
O(2)-Co-O(1)	99,14(16)	O(2)-Co-O(1)#2	114,32(16)
O(2)#1-Co-O(1)#2	99,14(16)	O(1)-Co-O(1)#2	80,70(16)
K#2-Co-K	125,51(3)	O(2)-K-O(2)#3	119,33(16)
Co#2-K-Co	54,49(3)	O(2)-K-O(1)	67,59(9)
O(2)#3-K-O(1)	67,59(9)	Co-O(2)-K	95,55(13)
Co#2-O(1)-K	88,37(12)	Co#2-O(1)-Co	99,30(16)

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Co-O(1)	2,026(3)	Co-O'(1)	2,026(2)
Co-O(2)	1,897(3)	Co-O'(2)	1,97(3)
K-O(2)	2,612(4)	K-O(1)	2,755(4)
K-O(2)#3	2,612(4)	K-C(11)	3,477(2)
K-C(5)#3	3,505(9)	K-C(10)	3,527(13)
K-C(9)	3,532(15)	K-C(10)#3	3,527(13)
K-C(9)#3	3,532(15)	Co-K	3,3732(15)
K-C(5)	3,505(9)		

2.5.2.3 Strukturbeschreibung von $[K_2M^{II}(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(thf)_4]$ mit $(M^{II} = Fe, Mn)$

Die bimetallichen Verbindungen Kalium-tris-*tert.*-Butoxo-Ferrat und Kalium-tris-*tert.*-Butoxo-Manganat sind isotyp und zeigen ein käfigartiges Metall-Sauerstoff-Gerüst, das ebenso isostrukturell mit den heterometallischen Hauptgruppenalkoxide der Form $[MM^{II}(O^tBu)_2]_2$ mit $(M = Li, Na; M^{II} = Sn^{II}, Ge^{II}, Pb^{II})$, wobei die Metallpositionen im polyzyklischen Kern vertauscht sind.^[310] Die Metallatome liegen in einer Ebene, da die Winkelsumme genau 360° beträgt. Jedes Kaliumatom ist durch zwei μ_2 - und eine μ_3 -verbrückende *tert.*-Butoxy-Gruppe an die zwei Übergangsmetallatome gebunden.

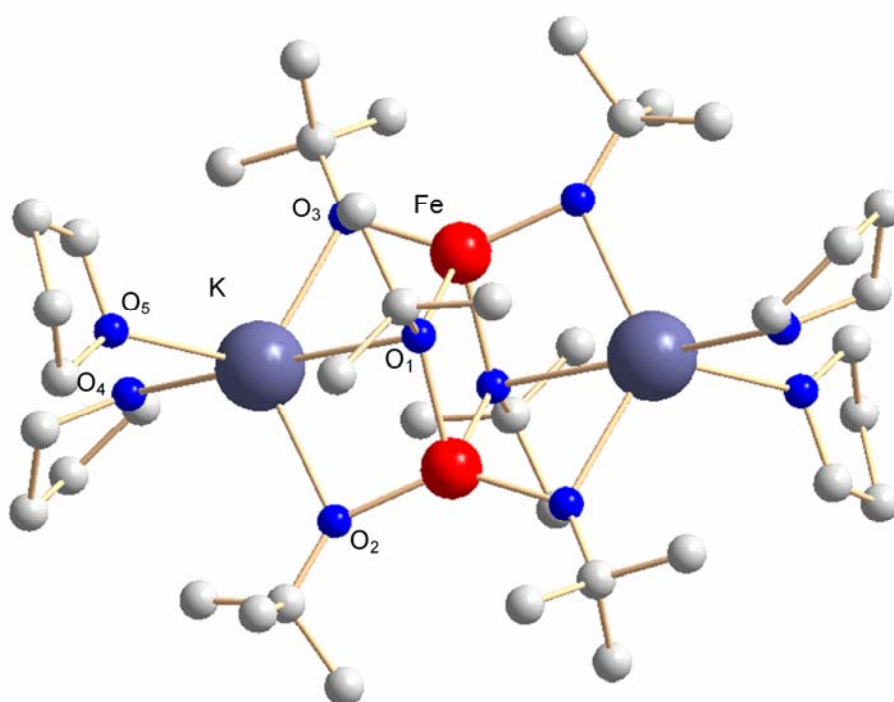


Abbildung 53: Kristallstruktur von $[K_2Fe_2(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(thf)_4]$, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind. Die Manganspezies ist isotyp.

Darüber hinaus wird seine Koordinationssphäre durch zwei Donormoleküle (Tetrahydrofuran) die über den Sauerstoff gebunden sind, abgesättigt. Daraus resultiert eine Fünffachkoordination des Kaliums, mit 2 kurzen Bindungen zu den μ_2 -verbrückenden ($2,5817(1) - 2,6269(1) \text{ \AA}$) und einer längeren Bindung zum μ_3 -verbrückenden *tert.*-Butoxy-Liganden ($2,9112(1) - 2,9513(2) \text{ \AA}$). Die längere Bindung zum dreifach verbrückenden Sauerstoff lässt sich durch dessen höhere Koordinationszahl begründen, wobei er durch die zwei Übergangsmetalle mit höherer Kernladung stärker angezogen wird. Die terminal gebundenen THF-Moleküle weisen Bindungslängen von $2,6879(2) - 2,7173(2) \text{ \AA}$ auf, die

sehr viel kürzer sind, als der Abstand des vorab beschriebenen π -Systems des koordinierten Toluolmoleküls ($\sim 3,5$ Å) in $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$. Trotzdem sind weiterhin pro Kalium vier CH--M-Bindungen im Bereich von 3,0509(1) - 3,235(1) Å bei $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$ zu beobachten. Aus diesem Grunde kann eine gewisse agostische Wechselwirkung in diesen Molekülen nicht vollends ausgeschlossen werden. Die Übergangsmetallatome ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Mn}$) des dimeren $[\text{K}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2]$ -Moleküls sind vierfach koordiniert und besitzen zwei kurze Bindungen zu den μ_2 -Sauerstoffen (1,9171(10) - 1,9809(10) Å) und zwei längere Bindungen zu den μ_3 -verbrückenden Sauerstoffen (2,0728(1) - 2,1151(2) Å).

Tabelle 8: Kristall- und Strukturdaten von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$ und $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$.

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{86}\text{Fe}_2\text{K}_2\text{O}_{10}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{86}\text{Mn}_2\text{K}_2\text{O}_{10}$
Molmasse [g mol^{-1}]	916,99	915,17
Temperatur [K]	103	103
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
Elementarzelle	$a = 12,3607(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,4380(9)$ Å $\beta = 93,756(3)^\circ$ $c = 12,6304(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$	$a = 12,4042(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16,4202(12)$ Å $\beta = 93,341(4)^\circ$ $c = 12,7332(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å^3]	2560,8(2)	2589,1(3)
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
Dichte (berechnet) [Mg/m^3]	1,189	1,174
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,775	0,694
F(000)	992	988
Gemessener Θ -Bereich	2,04 bis 32,00°	2,03 bis 33,67°

Index-Bereiche	-18<=h<=18 -24<=k<=24 -18<=l<=18	-19<=h<=19 -25<=k<=25 -19<=l<=11
Gemessene Reflexe	42327	46676
Unabhängige Reflexe	8862 [R(int) = 0,0257]	10245 [R(int) = 0,0257]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkung / Parameter	8862 / 0 / 243	10245 / 0 / 245
Güte des Fits für F ²	1,039	1,079
Endgültige R-Werte [$I < 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0357 wR2 = 0,0810	R1 = 0,0370 wR2 = 0,0888
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0566 wR2 = 0,0955	R1 = 0,0584 wR2 = 0,1059
Restelektronendichte (max. und min.)	0,892 und -0,566 e*Å ⁻³	0,848 and -0,613 e*Å ⁻³

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel von $[K_2M^{II}(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(thf)_4]$ mit $M^{II} = Fe, Mn$.

$K_2Fe_2(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(thf)_4$		$K_2Mn_2(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(thf)_4$	
Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
O(2)-Fe-O(3)	139,11(4)	O(3)-Mn-O(2)	139,07(4)
O(3)-Fe-O(1)#1	102,48(4)	O(3)-Mn-O(1)	103,82(4)
O(3)-Fe-O(1)	109,28(4)	O(3)-Mn-O(1)#1	108,12(4)
O(3)#1-K-O(2)	126,56(4)	O(2)-K-O(3)#1	126,19(3)
O(2)-K-O(5)	110,51(4)	O(2)-K-O(4)	111,79(4)
O(2)-K-O(4)	110,05(4)	O(3)#1-K-O(5)	109,41(4)
O(2)-K-O(1)	69,36(3)	O(2)-K-O(1)#1	69,86(3)
O(4)-K-O(1)	171,94(4)	O(5)-K-O(1)#1	174,11(4)
Fe-O(1)-K	82,60(3)	Mn-O(1)-K#1	82,32(3)

O(2)-Fe-O(1)#1	108,72(4)	O(2)-Mn-O(1)	108,52(4)
O(2)-Fe-O(1)	103,96(4)	O(3)-Mn-O(1)	103,82(4)
O(1)#1-Fe-O(1)	74,89(4)	O(1)#1-Mn-O(1)	78,23(4)
O(3)#1-K-O(5)	111,74(4)	O(3)#1-K-O(4)	111,19(4)
O(3)#1-K-O(4)	106,88(4)	O(2)-K-O(5)	106,68(4)
O(5)-K-O(4)	81,96(5)	O(4)-K-O(5)	82,77(5)
Fe#1-O(1)-K	82,73(3)	Mn#1-O(1)-K#1	82,36(3)

Der MO_4 -Tetraeder ist sehr stark verzerrt und weist O-M-O-Bindungswinkel im M_2O_2 -Ring mit den μ_3 -Brücken zwischen $74,89(4)^\circ$ ($\mu_3\text{O-M-}\mu_3\text{O}$) und $139,11(4)^\circ$ ($\mu_2\text{O-M-}\mu_2\text{O}$) auf. Zu beachten ist die inverse Indizierung der O(4)- und O(5)-Sauerstoffe in beiden Molekülen.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$ und $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$

$\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4$		$\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4$	
Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Fe-O(1)	2,0810(9)	Mn-O(1)	2,1151(9)
Fe-O(2)	1,9171(10)	Mn-O(3)	1,9798(10)
K-O(2)	2,6100(11)	K-O(2)	2,5961(10)
K-O(5)	2,6917(14)	K-O(4)	2,6879(13)
Fe-O(1)#1	2,0728(10)	Mn-O(1)#1	2,1070(9)
Fe-O(3)	1,9199(11)	Mn-O(2)	1,9809(10)
K-O(1)	2,9112(11)	O(1)-K#1	2,9514(10)
K-O(4)	2,7139(13)	K-O(5)	2,7173(13)

2.5.2.4 Strukturbeschreibung von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$

Der strukturelle Aufbau des Moleküls gleicht dem der vorab beschriebenen Kaliumverbindungen, jedoch ist aufgrund des kleineren Atomdurchmessers des Natriums lediglich ein Tetrahydrofuranmolekül pro Alkalimetall koordiniert. Aus diesem Grunde sind beide Metallspezies vierfach koordiniert. Ebenso sind in dieser Struktur die Bindungen des Alkalimetalls zu den μ_2 -verbrückenden (2,284(7) Å) kürzer als die zu der μ_3 -verbrückenden *tert.*-Butoxy-Gruppe (2,481(6) Å).

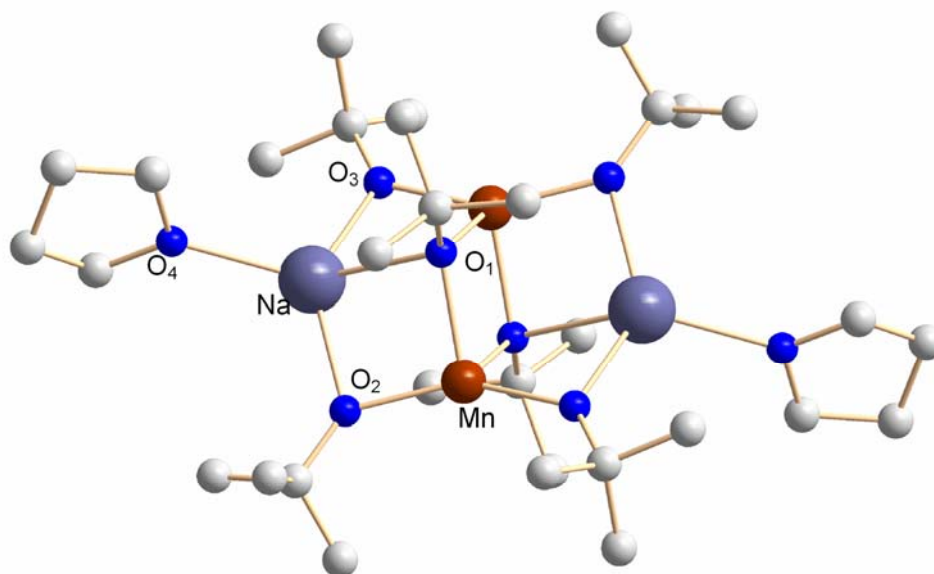


Abbildung 54: Kristallstruktur von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind.

Das terminal gebundene THF-Molekül weist eine Bindungslänge von 2,337(2) Å auf. Das Mangan des Dimers, $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$, ist vierfach koordiniert und besitzt zwei kurze Bindungen zu den μ_2 -Sauerstoffen (1,9715(10) - 1,984(5) Å) und zwei längere Bindungen zu den μ_3 -verbrückenden Sauerstoffen (2,0728(1) - 2,1151(2) Å).

Tabelle 11: Kristall- und Strukturdaten von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$.

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{70}\text{Mn}_2\text{Na}_2\text{O}_8$
Molmasse [g mol^{-1}]	738,74
Temperatur [K]	293
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin

Raumgruppe	P1
Elementarzelle	a = 9,1642(18) Å α = 113,05(3)° b = 11,304(2) Å β = 92,68(3)° c = 11,351(2) Å γ = 90,44(3)°
Zellvolumen [Å ³]	1080,4(4)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Dichte (berechnet) [Mg/m ³]	1,135
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,643
F(000)	398
Gemessener Θ -Bereich	2,92 bis 23,91°
Index-Bereiche	-10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 12 -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	6695
Unabhängige Reflexe	3115 [R(int) = 0,1057]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkung / Parameter	3115 / 0 / 208
Güte des Fits für F ²	3,167
Endgültige R-Werte [I < 2σ(I)]	R1 = 0,1299, wR2 = 0,3276
R-Werte alle Daten	R1 = 0,1378, wR2 = 0,3297
Restelektronendichte (max. und min.)	2,989 und -0,793 e*Å ⁻³

Die Metallatome liegen in einer Ebene mit einer Winkelsumme von exakt 360°. Analog zu den vorab beschriebenen Kaliumderivaten liegt ein innerer Zusammenschluss eines sehr verzerrten flächenverknüpften Seco-Norkubans vor, wobei innerhalb der Na₂Mn₂O₆-polyzyklischen Struktur Winkel zwischen 78,3(2)-134,1(2)° aufzufinden sind.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$.

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Mn-O(1)	2,111(5)	Mn-O(2)	1,971(5)
Mn-O(3)	1,984(5)	Mn-O(1)#1	2,105(6)
Na-O(1)	2,481(6)	Na-O(2)	2,284(6)
Na-O(3)#1	2,284(7)	Na-O(4)	2,337(7)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$.

Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
O(2)-Mn-O(1)	95,3(2)	O(3)-Mn-O(1)	107,3(2)
O(2)-Na-O(1)	78,5(2)	O(1)#1-Mn-O(1)	80,6(2)
O(2)-Na-O(4)	114,6(3)	O(4)-Na-O(1)	132,2(3)
O(3)#1-Na-O(1)	78,3(2)	O(4)-Na-O(1)	132,2(3)
O(3)#1-Na-O(2)	134,1(2)	Mn#1-O(1)-Na	84,7(2)
O(3)#1-Na-O(4)	110,3(3)	O(3)-Mn-O(1)#1	94,8(2)
Mn#1-O(1)-Mn	99,4(2)	O(2)-Mn-O(1)#1	106,9(2)
Mn-O(1)-Na	84,42(17)		
Mn-Na-Mn#1	62,45(7)	Na-Mn-Na#1	117,55(7)

2.5.3 Grenzen des molekülbasierten Aufbauprinzips von Festkörpern

Die Möglichkeiten des strukturellen Aufbaus wurden bereits in Kapitel 1.11 und 2.1-2.4 verdeutlicht. Synthese von Spinellen der Aluminate und wenige Gallate sowie Ferrite via molekülbasierter Synthese in Lösungs- und Gasphasensynthesen ist in der Literatur beschrieben.^[309] In früheren Studien wurde das heterometallische Nickel-bis-tetrakis-*tert.*-butoxy-gallat, $[\text{NiGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$, synthetisiert und in Gasphasensynthesen untersucht.^[309d] Darüber hinaus wurde es durch kontrollierte Hydrolyse in ein Pulver konvertiert. Bei Temperaturen von 400 °C konnten phasenreine nanokristalline NiGa_2O_4 -Partikel erhalten werden deren Kristallinität und Kristallitgröße bei höheren Sintertemperaturen weiter zunimmt, wobei zu keinem Zeitpunkt eine weitere kristalline Nebenphase beobachtet wird (Abb. 55).

Die Reinheit molekülbasierter Keramiken ist bekannt und die geringe Sinter Temperatur wurde in der Vergangenheit in vielen Publikationen beschrieben. Aus diesem Grunde wurde das synthetisierte $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ unter identischen Bedingungen in einer 1,4-Dioxan / *tert.*-Butanol-Mischung hydrolysiert und bei Temperaturen von 400–1000 °C für 6 Stunden kalziniert.

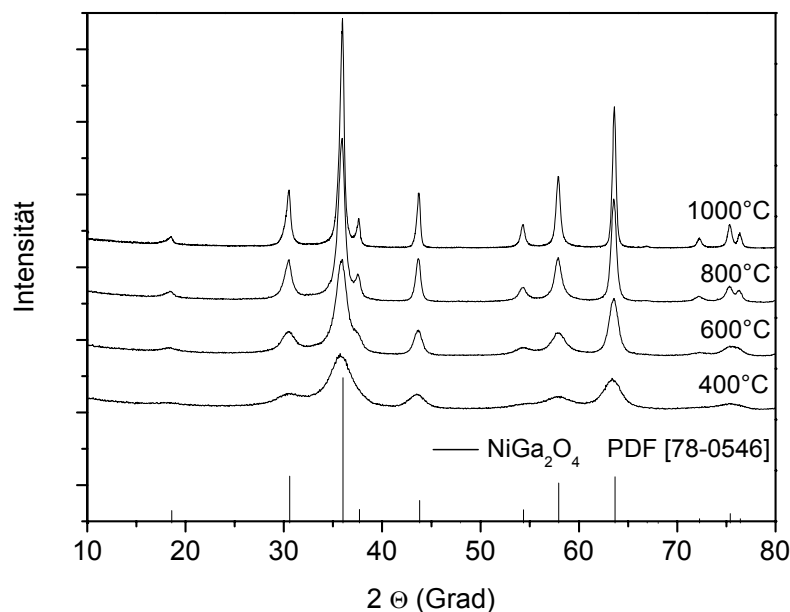


Abbildung 55: Diffraktogramme von NiGa_2O_4 -Pulvern durch Sol-Gel-Synthese aus einer $[\text{NiGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ -Vorstufe.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen, im Gegensatz zu der Nickelgallatsynthese, die Bildung zweier Oxidphasen. Kubisches Indiumoxid, In_2O_3 , beginnt bereits bei 400 °C zu kristallisieren, wobei das darüber hinaus entstehende kubische Nickeloxid, NiO , ab 600 °C in

den Diffraktogrammen zu beobachten ist. Höhere Sintertemperaturen ($\leq 1000\text{ °C}$) resultieren lediglich in ausgeprägteren Reflexen der beiden Phasen.

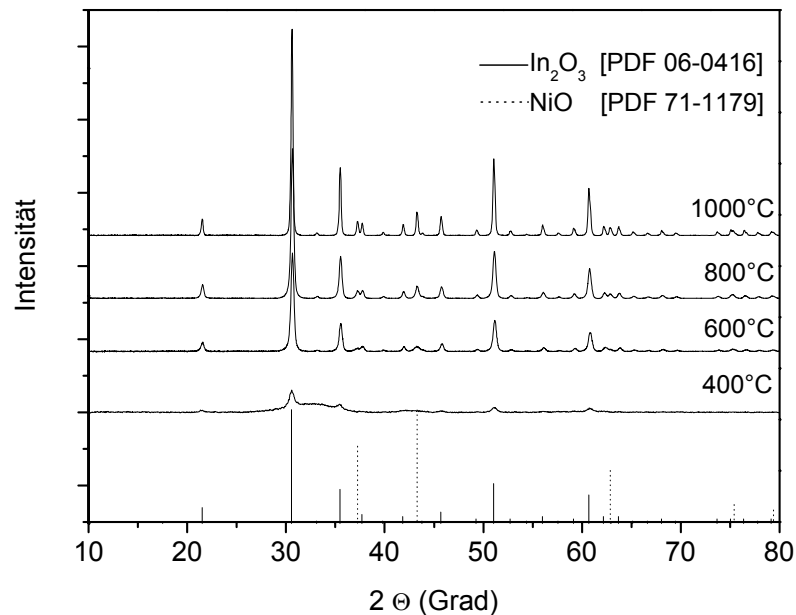


Abbildung 56: Diffraktogramme von In_2O_3 -NiO-Komposit-Pulvern durch Sol-Gel-Synthese aus einer $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ -Vorstufe.

Dies bedeutet, dass trotz vorgeformter Indium-Nickel-Bindungen keine Spinellstruktur erhalten werden konnte. Gründe hierfür können die zu unterschiedliche Hydrolysetendenz der Metalle in der metallorganischen Vorstufe während des Sol-Gel-Prozesses oder ungünstige Ionenradien zur Bildung der Spinellstruktur sein, da nach bestem Wissen außer der Cadmium-Spezies keine Literaturdaten von Übergangsmetall-Indaten existieren. Lediglich CdIn_2O_4 und MgIn_2O_4 als reine Indate und Eisen-Indate der Form MFeInO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$) werden in der Literatur beschrieben, die bei sehr hohen Temperaturen von 1300-1400 °C hergestellt oder durch Sputtertechnik erzeugt werden können.^[314]

3 Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb der vorliegenden Dissertation wird die Herstellung von eindimensionalen Oxiden mittels thermisch induzierter chemischer Gasphasenabscheidung beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Thermolyse von Metallalkoxid-Precursoren, die das angestrebte Material auf der Oberfläche formen. Eindimensionale Nanostrukturen wurden unter Verwendung eines Metallkatalysators erzeugt, wobei der geschmolzene Metalltropfen jeweils an der Wachstumsfront verweilt.

Einkristalline Zinnoxid-Nanodrähte variablen Durchmessers (20-900 nm) und Länge (0,5-~300 μm) konnten durch Zersetzung von $\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ auf unterschiedlichen Materialien (Al_2O_3 , Si, MgO, Glas, Graphit) hergestellt werden. Entscheidende Bedeutung für die Dicke des Drahtes haben hauptsächlich der Precursorfluss und die Größe des Gold-Katalysatorpartikels. Eine regioselektive Nanodrahtbildung konnte durch Positionskontrolle des Katalysators vorbestimmt werden. Die Wachstumsrichtung wurde durch Wahl des geeigneten Substratmaterials eingestellt, wodurch erstmals kontrolliert angeordnete SnO_2 -Nanodrähte auf (001)-orientierten TiO_2 -Einkristallen in vier äquivalenten Richtungen aufgewachsen werden konnten. Die Verwendung von Au-Kolloid-Lösungen ermöglichte die substratunabhängige Darstellung individueller Nanodrähte an definierten Positionen. Die gebildeten SnO_2 -Nanodrähte waren einkristallin und zeigten kein Auftreten einer amorphen Hülle. Bestrahlung mit UV-Photonen enthüllte eine durchmesserabhängige Maximalleitfähigkeit mit dem Auftreten einer Blauverschiebung des Signals bei vermindertem Durchmesser. Die strahlungsinduzierte Leitfähigkeitsänderung konnte in On-Off-Zyklen demonstriert werden. Einzeldrähte wurden mittels FIB-Nanolithographie kontaktiert, was die Untersuchung der Leitfähigkeitsänderung bei Atmosphärenwechsel von sauerstoffreicher zu sauerstofffreier Umgebung sowie die Feuchtigkeits- und Kohlenmonoxid-Detektion erlaubte. Die Sensitivität hierbei war ebenso durch den Durchmesser der Nanostrukturen bestimmt und zeigte starke Verbesserung bei Verringerung des Nanodrahtradius.

SnO_2 -Nanodrähte wurden als Substrate verwendet, um die Erzeugung von eindimensionalen Vanadiumoxidkristallen durch Zersetzung von $[\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$ zu initiieren und regional die Bandstruktur des Zinnoxids zu verändern. Die gebildeten V_2O_5 -Nanorods zeigten eine Anordnung senkrecht oder entlang der Zinnoxid-Drahtachse. Dieses Wachstum wurde durch die Bildung einer Koinzidenz-Korngrenze zwischen orthorhombischem V_2O_5 und tetragonalem SnO_2 gebildet. Die Photoleitfähigkeitsmessungen von oberflächlich vanadiumoxid-dekorierten Zinnoxiddrähten gleichen Durchmessers zeigten eine Rotverschiebung des detektierbaren Signals durch die elektronenliefernde Vanadiumoxid-

komponente. Durch Abscheidung von Magnetit auf Zinnoxid-Drähten konnten Kern-Schale-Strukturen erzeugt werden, die ebenso wie reines Zinnoxid eine sauerstoffabhängige Leitfähigkeit zeigten, jedoch wesentlich geringere Widerstände aufwiesen.

Goldkatalysierte CVD mittels $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ ermöglichte die Darstellung von einkristallinen Magnetit-Nanodrähten und -Nanosägen, die eine Substrat-Nanostruktur-Beziehung auf $\text{MgO}(001)$ -Einkristallen und eine $\langle 110 \rangle$ -Wachstumsrichtung zeigten. Die Nanodrähte enthüllten die Tendenz zu einem epitaktischen 3D-Wachstum und Ausbildung von Stufen. Zwischen dem Au-Katalysatorpartikel und dem Nanodrahtmaterial bildete sich beim Erstarren des Tropfens eine Koinzidenzkorngrenze mit periodischen Versetzungen aus. Die elektrische Leitfähigkeit, die an FIB-kontaktierten Einzeldrähten bestimmt wurde, ist im Bereich von makroskopischen Fe_3O_4 -Einkristallen und enthüllte die hohe Qualität des erzeugten Materials. Nanosägen wuchsen entlang einer anderen Achse, welche keine natürlichen Seitenfacetten mit definierten Kristallobereflächen ausbildet und deshalb schnell zur Bildung von $[111]$ -Ebenen führte und charakteristische Formen hervorrief.

Des Weiteren konnten In_2O_3 -Nanodrähte durch thermische Zersetzung von $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ hergestellt werden, die eine Tendenz zur Zwillingsbildung zeigten. Die Oberflächen neigten zur einer Sekundärstrukturierung und die Anwesenheit eines Katalysatorpartikels am Kopf der Nanostruktur wies auf ein katalysatorbasiertes Wachstum hin. Hierbei zeigte sich nicht nur die katalytische Aktivität des bereits erwähnten Goldes, sondern ebenso das galliumunterstützte Nanodrahtwachstum.

Darüber hinaus wurden heterometallische homoleptische Alkoxide von Mangan, Eisen und Cobalt synthetisiert. Die entstandenen Spirozyklen der Zusammensetzung $\text{MM}^{\text{III}}(\text{O}^t\text{Bu})_8$ mit ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$ und $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) sind potentielle Vorläufer zur Herstellung Eisen(II)-haltiger Spinelle. Damit verbunden gelang es erstmals eine heterometallische Verbindung aus einer $[\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_n$ -Vorstufe herzustellen, wodurch sich die Möglichkeit eröffnet eine Vielzahl verschiedenster indiumhaltiger Heterometallalkoxide analoger Aluminium- und Gallium-Verbindungen herzustellen. Moleküle der Form $[\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{LM})_n]$ mit ($\text{M} = \text{Na}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$; $\text{LM} = \text{thf}$; $n = 4$ und $\text{M} = \text{K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $\text{LM} = \text{thf}$; $n = 4$ sowie $\text{M} = \text{K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$; $\text{LM} = \text{tol}$; $n = 2$) wurden in guten Ausbeuten durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen dargestellt und mittels CHN- sowie Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Diese Moleküle sind potentielle Vorläufer zu Metathesereaktionen und sollten die Möglichkeit eröffnen zweiwertig geladene Übergangsmetallalkoxide in bisher nicht zugänglichen Elementkombinationen bzw. Elementzusammensetzungen darzustellen. Der Einsatz der beschriebenen Verbindungen als Metathesereagenz und die Synthese weiterer Indate sind Gegenstand andauernder Untersuchungen. Zum Zeitpunkt der Zusammenfassung der

Dissertation lagen leider keine vollständigen Daten vor.

Das vorgestellte Konzept molekulare Vorstufen zur Synthese eindimensionaler oxidischer Nanostrukturen zu verwenden wird in Zukunft auf weitere funktionelle Materialien ausgedehnt werden. Darüber hinaus erfolgt die Evaluierung des Potentials der Nanodraht-Templat-Synthese hierarchischer MO_x/M^yO_y -Heterostrukturen zur Veränderung der Bandstruktur und deren Anwendbarkeit im Bezug auf Energiegewinnung, beispielsweise in Solarzellen. Zukünftige Arbeiten an Magnetiteinzeldrähten werden magnetische Charakterisierung und Untersuchung des Verhaltens des Magnetwiderstandes beim Anlegen externer Felder beinhalten. Darüber hinaus sind eingehende TEM-Untersuchungen an Indiumoxid-drähten geplant um das Auftreten der beobachteten Zwillingstrukturen näher zu untersuchen. Ebenfalls ist ein Einbau in Schaltkreise analog zu den präsentierten SnO_2 -Nanodrähten geplant um das sensorische Ansprechverhalten gegenüber organischen Analyten auszutesten und durch parallelen Einbau mehrerer unterschiedlicher oxidischer Nanodrähte eine „elektrische Nase“ zu konstruieren.

4 Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenanalyse von Einkristallen wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vom Typ AED2 der Firma Siemens durchgeführt. Der zu untersuchende Einkristall wurde in Perfluorolyalkylether aufgenommen und auf einer Glaskapillare fixiert. Die Berechnung der Molekülstrukturen und die Verfeinerung wurden mit einem Rechner der Firma Digital Equipment des Typs Micro Vax II vorgenommen, wobei die Programme SHELXS-86 und SHELXS-93 verwendet wurden. Die Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Diamond[®] dargestellt.

Massenspektrometer

Es wurde ein Gerät des Typs Microvision Plus der Firma mks Spectra Products zur Spektrenaufnahme verwendet. Zur Auswertung der Messdaten wurde die Software „RGA for Windows“ eingesetzt und mit „Origin 6.1G“ die verwendeten Graphen erstellt.

Röntgendiffraktometrie

Die Diffraktogramme wurden an einem Siemens D500 bei RT aufgenommen. Es wurde monochromatische $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet und unter einem Einstrahlwinkel von $0,5^\circ$ bis 1° zwischen Probe und Strahlungsquelle gemessen.

REM- und EDX-Analysen

Die Untersuchungen wurden an einem EDX-gekoppelten Scanning Elektronen Mikroskop Jeol CAM SCAN S4 durchgeführt.

TEM-Aufnahmen

Die TEM-Bilder wurden an einem JEM 200 CX Transmissions-Elektronen-Mikroskop der Firma Philips angefertigt.

Focused-Ion-Beam

Zur Herstellung der Platinkontakte zur Einzeldrahtanalyse wurde ein FEI Strata 235 Dual Beam-Gerät mit einem Trimethyl(methylcyclopentadienyl)-platinum(IV)-Injektor verwendet. Angewendete Elektronen- bzw. Ga^+ -Ionen-Strahl-Energien wurden auf 5 und 30 kV festgelegt.

Elektrische Charakterisierung von Einzeldrähten

Zwei- und Vier-Punkt-Messungen wurden unter Verwendung einer Keithley Source Measure Unit (SMU) 2400 in einer ProboStat-Zelle durchgeführt. Alle Messungen wurden in einer Zelle innerhalb eines Ofens aufgenommen, um eine konstante vorbestimmte Arbeitstemperatur zu gewährleisten, die mittels eines Thermoelements in der Umgebung der Probe kontrolliert wurde.

4.1 Molekülsynthesen

Die Darstellung und Weiterverarbeitung der hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur unter Verwendung von getrocknetem sauerstofffreien Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0, CuO/Al₂O₃-Katalysator) vorgenommen. Die verwendeten Lösemittel wurden über Molekularsieb vorgetrocknet sowie durch Rückfluss über Natriumdraht von Restspuren Wasser befreit, anschließend destilliert und unter Stickstoffatmosphäre über Natriumdraht bzw. Molekularsieb aufbewahrt.

KO^tBu bzw. NaO^tBu wurde durch Auflösen von metallischem Kalium bzw. Natrium in *tert.*-Butanol hergestellt.

In(N(SiMe₃)₂)₃ wurde nach Literaturvorschrift aus InCl₃ und Li(N(SiMe₃)₂) synthetisiert.^[315] Ebenso erfolgte die Darstellung der M(N(SiMe₃)₂)₂-Verbindungen (M = Mn, Fe, Co) durch Metathesereaktion ausgehend von den Chloriden MCl₂ und Li(N(SiMe₃)₂).^[316]

4.1.1 Synthese von Sn(O^tBu)₄

Sn(O^tBu)₄ wurde anhand einer modifizierten Syntheseroute der vorab von Hampden-Smith beschriebenen Methode synthetisiert.^[242] Zu 24,6 g (94,4 mmol) SnCl₄ in 150 ml Hexan werden bei 0 °C 40 ml (387 mmol) Diethylamin in 20 ml Hexan innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Nach der Zugabe von weiteren 50 ml (484 mmol) Diethylamin in 50 ml Hexan wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die erneut auf 0 °C gekühlte Suspension wird innerhalb 20 Minuten mit 100 ml (1066 mmol) *tert.*-Butanol versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wird abfiltriert und fünf Mal mit 100 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden von den leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum (10⁻³ mbar) befreit und der entstandene schwach gelb gefärbte Feststoff zum Entfernen von überschüssigem *tert.*-Butanol eine Stunde bei Raumtemperatur unter dynamischem Vakuum belassen. Sublimation bei 40 °C (10⁻³ mbar) an eisgekühlte Bereiche liefert 32,60 g (79,3 mmol; 84 % d. Th.) farbloses Sn(O^tBu)₄.

Summenformel: $\text{SnO}_4\text{C}_{16}\text{H}_{36}$

Molmasse: $411,7 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$: 1,46 ppm (s)

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 46,2 / 46,7; H: 8,6 / 8,8

4.1.2 Darstellung von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$

9,60 g (59,2 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden unter N_2 -Kühlung (77 K) mit 50 ml THF aktiviert, 100 ml Toluol zugegeben und mit einer heißen Lösung von 17,08 g (177,7 mmol) NaO^tBu in 200 ml Toluol unter Stickstoffkühlung vermischt. Diese Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und vom entstandenen Natriumchlorid abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösemittels können 14,01 g (25,5 mmol, 86 % d. Th.) $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} mbar) sublimiert werden.

Summenformel: $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{C}_{24}\text{H}_{54}$

Molmasse: $550,38 \text{ g mol}^{-1}$

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 52,18 / 52,37; H: 9,78 / 9,89

4.1.3 Synthese von $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$

7,55 g (12,6 mmol) $\text{In}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ werden in 100 ml Toluol gelöst, mit 25 ml *tert.*-Butanol versetzt und 12 Stunden bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Entfernen des Lösemittels und anschließende Sublimation bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (10^{-3} mbar) liefert 3,88 g (5,8 mmol, 92 % d. Th.) $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ als farblosen Feststoff.

Summenformel: $\text{In}_2\text{O}_6\text{C}_{24}\text{H}_{54}$

Molmasse: $668,32 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$: 0,34 ppm (s)

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 43,06 / 43,12; H: 8,01 / 8,08

4.1.4 Darstellung von $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$

1,09 g (9,71 mmol) KO^tBu werden in 50 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 2,40 g (4,87 mmol) $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ in 60 ml Toluol gegeben und 12 Stunden bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zu der entstandenen gallertartigen Suspension werden 0,62 g (4,89 mmol) FeCl_2 gegeben und 48 Stunden auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Entfernen des entstandenen KCl und des Lösemittels

erlaubt die Sublimation von 2,31 g (3,33 mmol, 68 % d. Th.) $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ bei 140 °C (10^{-3} mbar) als leicht rosafarbenen Feststoff.

Summenformel: $\text{FeAl}_2\text{O}_8\text{C}_{32}\text{H}_{72}$

Molmasse: 694,71 g mol⁻¹

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 55,11 / 55,28; H: 10,28 / 10,36

4.1.5 Darstellung von $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$

0,94 g (8,39 mmol) KO^tBu werden in 50 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 2,43 g (4,20 mmol) $[\text{Ga}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ in 60 ml Toluol gegeben und 12 Stunden bei 100 °C gerührt. Zu der entstandenen gallertartigen Suspension werden 0,53 g (4,18 mmol) FeCl_2 gegeben und 48 Stunden auf 100 °C erhitzt. Das entstandene KCl wird abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Durch Sublimation bei 140-145 °C (10^{-3} mbar) kann man 1,47 g (1,88 mmol, 45 % d. Th.) $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ als bräunlichen Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{FeGa}_2\text{O}_8\text{C}_{32}\text{H}_{72}$

Molmasse: 780,19 g mol⁻¹

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 49,07 / 49,22; H: 9,11 / 9,23

4.1.6 Darstellung von $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$

Zur Bildung der Vorstufe, $[\text{KIn}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_n$, werden 0,42 g (3,73 mmol) KO^tBu in 30 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 1,24 g (1,86 mmol) $[\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ in 70 ml Toluol gegeben und 12 Stunden bei 100 °C gerührt. Zu der entstandenen gallertartigen Suspension werden 0,65 g (1,84 mmol) Nickel(II)-bromid-2-methoxyethylether gegeben und 69 Stunden auf 100 °C erhitzt. Das entstandene KCl wird abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Durch Sublimation bei 120-125 °C (10^{-3} mbar) können 0,62 g (0,71 mmol, 38 % d. Th.) $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ als blauvioletter Feststoff erhalten werden.

Summenformel: $\text{NiIn}_2\text{O}_8\text{C}_{32}\text{H}_{72}$

Molmasse: 873,25 g mol⁻¹

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 43,88 / 43,97; H: 8,22 / 8,25

4.1.7 Synthese von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$

0,49 g (4,37 mmol) KO^tBu werden und zu einer Lösung von 1,66 g (4,37 mmol) $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 60 ml Toluol gegeben und mit 15 ml *tert.*-Butanol versetzt. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei 80 °C gerührt, das ausgefallene $\text{Co}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ abfiltriert, die Lösung auf 30-35 ml eingengt und zur Kristallisation bei -30 °C 7 Tage aufbewahrt, wobei 0,64 g (0,79 mmol, 36 % d. Th.) $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$ als blauvioletter Feststoff erhalten werden.

Summenformel: $\text{Co}_2\text{K}_2\text{O}_6\text{C}_{38}\text{H}_{70}$

Molmasse: 819,00 g mol⁻¹

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 55,14 / 55,67; H: 8,12 / 8,54

4.1.8 Synthese von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$

0,89 g (7,93 mmol) KO^tBu werden in einer Lösung von 2,99 g (7,93 mmol) $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 75 ml THF aufgelöst und die Reaktionsmischung mit 25 ml *tert.*-Butanol versetzt. Die Lösung wird 12 Stunden bei 75 °C gerührt, das ausgefallene $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ abfiltriert, auf die Hälfte des Volumens reduziert und zur Kristallisation bei 4 °C 7 Tage aufbewahrt, wobei 3,02 g (3,29 mmol, 83 % d. Th.) $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$ als farblose Kristalle erhalten werden.

Summenformel: $\text{Fe}_2\text{K}_2\text{O}_{10}\text{C}_{40}\text{H}_{86}$

Molmasse: 916,99 g mol⁻¹

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 52,12 / 52,35; H: 9,21 / 9,38

4.1.9 Synthese von $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$

1,45 g (12,92 mmol) KO^tBu werden in einer Lösung von 4,83 g (12,92 mmol) $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 80 ml THF aufgelöst und die Reaktionsmischung mit 25 ml *tert.*-Butanol versetzt. Die Lösung wird 12 Stunden bei 75 °C gerührt, das ausgefallene $\text{Mn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ abfiltriert, die Hälfte des Lösemittels entfernt und zur Kristallisation bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt, wobei 4,612 g (5,04 mmol, 78 % d. Th.) $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$ als farblose Kristalle erhalten werden.

Summenformel: $\text{Mn}_2\text{K}_2\text{O}_{10}\text{C}_{40}\text{H}_{86}$

Molmasse: 915,17 g mol⁻¹

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 52,28 / 52,45; H: 9,26 / 9,40

4.1.10 Synthese von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$

0,66 g (5,88 mmol) KO^tBu werden in einer Lösung von 2,20 g (5,88 mmol) $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in 60 ml THF aufgelöst und die Reaktionsmischung mit 25 ml *tert*-Butanol versetzt. Die Lösung wird 12 Stunden bei 75 °C gerührt, das ausgefallene $\text{Mn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ abfiltriert, die Hälfte des Lösemittels entfernt und zur Kristallisation bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt, wobei 1,45 g (1,97 mmol, 67 % d. Th.) $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$ als farblose Kristalle erhalten werden.

Summenformel: $\text{Mn}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{C}_{32}\text{H}_{70}$

Molmasse: $738,74 \text{ g mol}^{-1}$

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 51,90 / 51,98; H: 9,37 / 9,48

4.2 CVD-Experimente

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kaltwandreaktor aus Quarzglas verwendet (Abb. 57). Substrate werden indirekt durch einen induktiv mit einem angelegten Hochfrequenzfeld koppelnden Graphitblock beheizt und liegen auf einer dem Precursorreservoir zugewandten abgeschrägten Graphitoberfläche. Die Substrattemperatur wird mittels Thermoelement erfasst und über ein mit dem Hochfrequenzgenerator verbundenes Mess- und Regelungssystem im benötigten Bereich (550-900 °C) geregelt. Die zur Sublimation des eingesetzten festen Precursors erforderliche Umgebungstemperatur wird durch einen Thermostat gewährleistet.

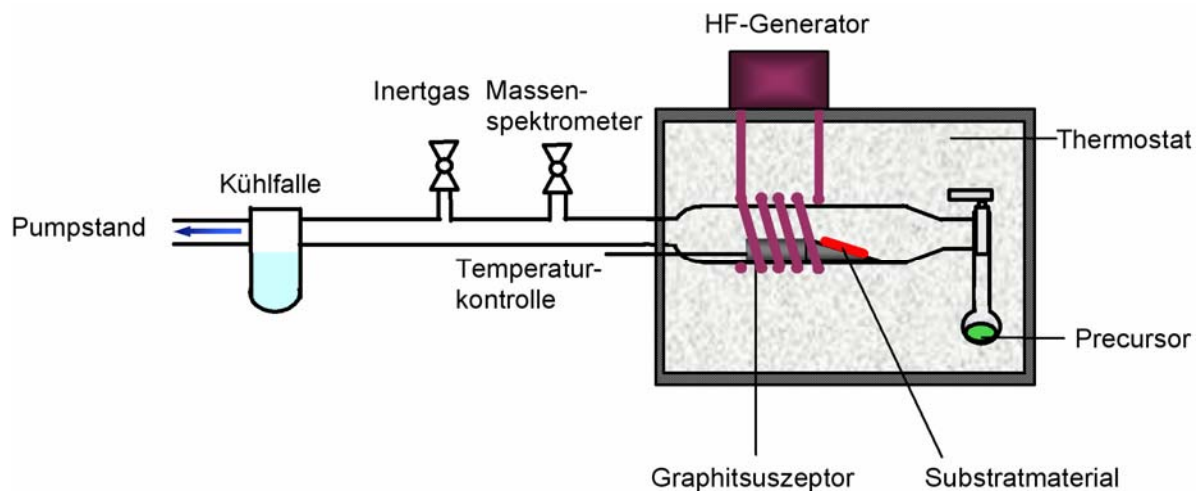


Abbildung 57: Schematischer Aufbau des verwendeten Kaltwand-CVD-Reaktors.

Online-Analyse der gasförmigen Thermolyseprodukte kann mit einem Massenspektrometer der Fa. Misse erfolgen, das die Detektion gasförmiger Stoffe im Bereich von 0-300 m/z erlaubt. Das angeschlossene Pumpensystem, bestehend aus einer Turbo- und Drehschieberpumpe ermöglicht Drücke von bis zu 10^{-6} mbar während der Prozessvorbereitung und Abscheidung.

Die eingesetzten Precursoren wurden frisch sublimiert und eingewogen bzw. ein konstantes Volumen vorgelegt ($\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$). Die Säuberung der Oberfläche der Substrate erfolgt durch 10-15 min Ultraschallbehandlung in *iso*-Propanol. Danach werden die Substrate entweder mit Gold bedampft oder Katalysatorpartikel in Form einer Lösung aufgebracht. Die Kolloide können durch Spin-Coating auf der Oberfläche verteilt werden, jedoch kann eine höhere Dichte durch Auftragen von Poly-L-Lysin auf die Oberfläche erfolgen. Hierfür wird eine Gummilippe als Stempel verwendet, worauf eine Poly-L-Lysin-Lösung aufgetragen wird und dann in einem zweiten Schritt auf ein warmes (ca. 80 °C) Substrat übertragen und 5 Minuten getrocknet. Dann kann durch Dip- oder Spin-Coating die Immobilisierung der Goldkolloide auf der Oberfläche erfolgen.

4.2.1 Abscheideparameter zur Herstellung von SnO_2 -Nanodrähten

Precursor	$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_4$
Precursormenge	100-500 mg
Precursortemperatur T_P	20-45 °C
Substrattemperatur T_S	550-900 °C
Substrate	Al_2O_3 , Saphir (0001), TiO_2 (100) / (001) / (111), Si (100), Graphit, Quarz
Abscheidedauer	5-120 min

4.2.2 Abscheideparameter zur Herstellung von V_2O_5 -Nanorods

Precursor	$VO(O^iPr)_3$
Precursormenge	0,5 ml
Precursortemperatur T_P	20-35 °C
Substrattemperatur T_S	500-650 °C
Substrate	SnO_2 -NWs auf Al_2O_3
Abscheidedauer	5-30 s

Das $VO(O^iPr)_3$ wurde bei Strem chemicals (98 % Reinheit) käuflich erworben und bei vermindertem Druck vorab destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

4.2.3 Abscheideparameter zur Synthese von 1D Fe_3O_4 -Nanostrukturen

Precursor	$[Fe(O^iBu)_3]_2$
Precursormenge	0,5-1 g
Precursortemperatur T_P	90-105 °C
Substrattemperatur T_S	750-900 °C
Substrate	Al_2O_3 , MgO (100)
Abscheidedauer	60-120 min

4.2.4 Abscheideparameter zur Herstellung von 1D In₂O₃-Nanostrukturen

Precursor	[In(O ^t Bu) ₃] ₂
Precursormenge	250-500 mg
Precursortemperatur T _P	90-100 °C
Substrattemperatur T _S	650-750 °C
Substrate	Al ₂ O ₃ , Si (100), Saphir (11-20)
Abscheidedauer	10-60 min

5 Literaturstellen

- [1] M. Schulenburg, „*Nanotechnologie-Innovationen für die Welt von morgen*“, Hrsg.: Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2004.
- [2] Fibertech, *Newsletter: FIBERTOP*, www.fiber-tec.com.
- [3] (a) S. Mathur, H. Shen, N. Donia, Patent-Nr: DE 102006062289.8-54, 2006; (b) S. Mathur, P. Kuhn, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**, 807; (c) V. Sivakov, C. Petersen, C. Daniel, H. Shen, F. Mücklich, S. Mathur, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **247**, 513; (d) M. Veith, S. Mathur, V. Huch, T. Decker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 1327; (e) M. Veith S. Mathur, V. Huch, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2391; (f) M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 3069; (g) S. Mathur, H. Shen, A. Leleckaite, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**, 439; (h) S. Mathur, S. Barth, H. Shen, *Chem. Vap. Dep.*, 2005, **11**, 11; (i) S. Mathur, J. Altmayer, H. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 2042.
- [4] S. Mathur, H. Shen, „*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*“ © Hrsg: H. S. Nalva American Scientific Publisher 2004, **Vol. 4**, 131.
- [5] S. Ijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [6] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 5552.
- [7] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, 1998, **39**, 59.
- [8] Bayer Material Science, Press Release, 5. September 2007.
- [9] D. Appell, *Nature*, 2002, **419**, 553.
- [10] (a) S. Cuenot, C. Fretigny, S. Demoustier-Chamagne, B. Nysten, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 165410; (b) T. K. Sham, S. J. Naftel, P. S. G. Kim, R. Sammynaiken, Y. H. Tang, I. Coulthard, A. Moewes, J. W. Freeland, Y. F. Hu, S. T. Lee, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 045313; (c) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, W. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 2001, **292**, 1897.
- [11] (a) Z. Zhang, S. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, J. Heremans, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 4850; (b) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1043.
- [12] Z. L. Wang, *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices; Metal and Semiconductor Nanowires*, Kluwer Academic Publishers, 2003, Vol. 1 and Vol. 2.
- [13] (a) Z. Zhang, S. Satpathy, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 13319; (b) R. Kaiser, G. Miskolzc, *J.*

- Appl. Phys.*, 1979, **41**, 1064; (c) A. Gupta, J. Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**, 24; (d) K. Mohri, T. Uchiyama, L. V. Panina, *Sens. Actuators A*, 1997, **59**, 1.
- [14] (a) Y. C. Lincoln, J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 2214; (b) Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 433; (c) I. Lombardi, A. I. Hochbaum, P. Yang, C. Carro, R. Maboudian, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 988; (d) R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1965, **233**, 1053; (e) R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**, 89; (f) E. I. Givargizov, *J. Cryst. Growth*, 1975, **31**, 20; (g) G. A. Bootsma, H. J. Gassen, *J. Cryst. Growth*, 1971, **10**, 223; (h) J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997, **15**, 554; (i) T. I. Kamins, R. S. Williams, T. Hesjedal, J. S. Harris, *Physica E*, 2002, **13**, 995; (j) Y. Wu, R. Fan, P. Yang, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 83; (k) J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, R. M. Tromp, *Nature*, 2006, **440**, 69; (l) L. L. Lauhon, M. S. Gudixsen, D. Wang, C. M. Lieber, *Nature*, 2002, **420**, 57; (m) T.E. Bogart, S. Dey, K. K. Lew, S. E. Mohny, J. M. Redwing, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 114; (n) D. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. Zhong, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 871; (o) Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 5213; (p) M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 1546; (q) T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, J. S. Harris, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**, 1008.
- [15] (a) D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 3458; (b) V. Sivakov, F. Heyroth, F. Falk, G. Andra, S. Christiansen, *J. Cryst. Growth*, 2007, **300**, 288; (c) V. Sivakov, G. Andra, C. Hincinschi, U. Gösele, D. R. T. Zahn, S. Christiansen, *Appl. Phys. A*, 2006, **85**, 311.
- [16] (a) A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 1998, **279**, 208; (b) R. Q. Zhang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 635.
- [17] (a) J. L. Liu, S. J. Cai, G.L. Jin, S. G. Thomas, K. L. Wang, *J. Cryst. Growth*, 1999, **200**, 106; (b) L. Schubert, P. Werner, N.D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T. Y. Tan, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 4968; (c) B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H. R. Höche, L. Schubert, P. Werner, U. Gösele, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2524.
- [18] (a) F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zaccharias, U. Gösele, D. D. Ma, S. T. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, G472; (b) N. Wang, Y. H. Tang, Y. F. Zhang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**, 237.
- [19] (a) K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N. B. Wong, R. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 163123; (b) K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S. T. Lee, J. Zhu, *Small*, 2005, **1**, 1062.

- [20] J. Hu, Y. Bando, Z. Liu, J. Zhan, D. Golberg, T. Sekiguchi, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 2004, **43**, 63.
- [21] (a) J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, *Science*, 2000, **287**, 1471; (b) P. S. Shah, T. Hanrath, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 9574; (c) T. Hanrath, B. A. Korgel, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 437.
- [22] (a) S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2449; (b) K. K. Lew, L. Pan, E. C. Dickey, J. M. Redwing, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 2073; (c) T. I. Kamins, X. Li, R. S. Williams, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 503; (d) A. B. Greytak, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 4176; (e) D. Wang, H. Dai, *Angew. Chem.*, 2002, **114**, 4977; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4783; (f) C. D. Jin, J. E. Yang, M. H. Jo, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 193105; (g) R. Zhang, R. Tu, H. Dai, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2785; (h) H. Adhikari, A. F. Marshall, C. E. D. Chidsey, P. C. McIntire, *Nano Lett.*, **6**, 318; (i) J. H. Woodruff, J. B. Ratchford, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, C. D. E. Chidsey, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1637.
- [23] (a) Y. Wu, P. Yang, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 605; (b) G. Gu, M. Burghard, G. T. Kim, G. S. Duesberg, P. W. Cihui, V. Krstic, W. Q. Han, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 5747; (c) Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3165; (d) X. H. Sun, C. Didychuk, T. K. Sham, N. B. Wong, *Nanotechn.*, 2006, **17**, 2925.
- [24] T. Hanrath, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1424; (b) T. Hanrath, B. A. Korgel, *Small*, 2005, **1**, 717; (c) H. Gerung, T. J. Boyle, L. J. Tribby, S. D. Bunge, C. J. Brinker, S. M. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5244; (d) X. Lu, D. D. Fanfair, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15718.
- [25] (a) X. Chen, J. Xu, R. M. Wang, D. Yu, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 419; (b) T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger, P. Yang, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1063; (c) M. He, I. Minus, P. Zhou, S. N. Mohammed, J. Halpern, R. Jacobs, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, R. D. Vispute, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 3731; (d) J. Yoo, Y. L. Hong, S. J. An, G. C. Yi, B. Chon, T. Yoo, J. W. Kim, J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 043124; (e) C. C. Chen, C. C. Yeh, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 738; (f) B. Ha, H. C. Kim, S. G. Kang, Y. H. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Park, C. J. Lee, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 5398; (g) S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, H. Kim, S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 4564; (h) F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, D. Wang, C. J. Barrelet, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1975; (i) B. S. Simpkins, P. E. Pehrsson, A. R. Laracuenta, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 072111; (j) E. Oh, J. H. Choi, H. K. Seong, H. J. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 092109; (k) S. Y. Bae, H. W. Seo, J. Park, H. Yang, J. C. Park, S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 126.

- [26] (a) X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 298; (b) W. Shi, Y. Zheng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 591; (c) S. J. Kwon, Y. J. Choi, J. H. Park, I. S. Hwang, J. G. Park, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 2053.
- [27] G. S. Cheng, L. D. Zhang, Y. Zhu, G.T. Fei, L. Li, C. M. Mo, Y. Q. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 2455.
- [28] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H. J. Choi, P. Yang, *Nature*, 2003, **422**, 599.
- [29] K. J. Lee, J. Lee, H. Hwang, Z. J. Reitmeier, R. F. Davis, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Small*, 2005, **1**, 1164.
- [30] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science*, 1995, **270**, 1791.
- [31] (a) A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstroem, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, L. R. Wallenberg, *Nature Mater.*, 2004, **3**, 677; (b) W. Seifert, M. Bergstroem, K. Deppert, K. A. Dick, J. Johansson, M. W. Larsson, T. Martensson, N. Skoeld, C. P. T. Svensson, B. A. Wacaser, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *J. Cryst. Growth*, 2004, **272**, 211; (c) L. Samuelson, C. Thelander, M. T. Bjoerk, M. Bergstroem, K. Deppert, K. A. Dick, A. E. Hansen, T. Martensson, N. Panev, A. I. Persson, W. Seifert, N. Skoeld, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, *Physica E*, 2004, **25**, 313.
- [32] (a) F. Martelli, S. Rubini, M. Piccin, G. Bais, F. Jabeen, S. De Franceschi, V. Grillo, E. Carlino, F. Dabito, F. Boscherini, S. Cabrini, M. Lazzarino, L. Businaro, F. Romanato, A. Franciosi, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2130; (b) J. C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin, *J. Cryst. Growth*, 2007, **301**, 853.
- [33] (a) F. M. Davidson III, A. D. Schricker, R. J. Wiacek, B. A. Korgel, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 646; (b) H. Yu, W. E. Buhro, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 416.
- [34] (a) Y. Sun, J. A. Rogers, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1953; (b) Y. Sun, D.Y. Kang, F. Hua, K. Hurley, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 30; (c) Y. Sun, H. S. Kim, E. Menard, S. Kim, I. Adesida, J. A. Rogers, *Small*, 2006, **2**, 1330.
- [35] L. E. Jensen, M. T. Bjoerk, S. Jeppesen, A. I. Persson, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1961.
- [36] S. Kann, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, *Nature Mater.*, 2003, **2**, 155.
- [37] (a) Q. Hang, F. Wang, W. E. Buhro, D. B. Janes, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 062108; (b) F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, Y. Heng, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7511; (c) S. Kan, T. Maokari, E. Rothenberg, U. Banin, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 155; (d) I. Shweky, A. Aharoni, T. Mokari, E. Rothenberg, M. Nadler, I. Popov, U. Banin, *Mater.*

- Sci. and Engin. C*, 2006, **26**, 788.
- [38] (a) S. G. Ihn, J. I. Song, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 355603; (b) B. J. Ohlsson, M. T. Bjork, A. I. Persson, C. Thelander, L. R. Wallenberg, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, *Physica E*, 2002, **13**, 1126.
- [39] (a) S. S. Li, G. Girolami, J. Amano, M. S. Islam, S. Sharma, T. I. Kamins, I. Kimukin, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 133121; (b) C. J. Novotny, P. K. L. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 203111.
- [40] (a) M. S. Gudixsen, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8801; (b) M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 4036; (c) M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 4062; (d) X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature*, 2001, **409**, 66.
- [41] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L. W. Wang, W. E. Buhro, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 517.
- [42] (a) Y. F. Lin, Y. J. Hsu, S. Y. Lu, S. C. Kung, *Chem. Comm.*, 2006, 2391; (b) Y. J. Hsu, S. Y. Lu, *Appl. Phys. A*, 2005, **81**, 573; (c) J. Ge, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 157; (d) C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11496.
- [43] (a) Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang, J. Zhang, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1773; (b) X. C. Wu, Y. R. Tao, *J. Cryst. Growth*, 2002, **242**, 309; (c) J. S. Jie, W. J. Zhang, Y. Jiang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 223117.
- [44] (a) Z. Q. Wang, J. F. Gong, J. H. Duan, H. B. Huang, S. G. Yang, X. N. Zhao, R. Zhang, Y. W. DU, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 033102; (b) A. Pan, D. Liu, R. Liu, F. Wang, X. Zhu, B. Zou, *Small*, 2005, **1**, 980; (c) X. T. Zhou, P. S. G. Kim, T. K. Sham, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 024312; (d) J. Zhang, F. Jiang, L. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 7002; (e) W. Liu, C. Jin, C. Jia, L. Yao, W. Cai, X. Li, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 228.
- [45] L. Ouyang, K. N. Maher, C. L. Yu, J. McCarthy, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 133.
- [46] (a) C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 1853; (b) S. M. Lee, S. N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 441; (c) J. Wu, Y. Jiang, Q. Li, X. Liu, Y. Qiang, *J. Cryst. Growth*, 2002, **235**, 421; (d) H. B. Liu, Y. L. Li, H. Y. Luo, H. J. Fang, H.M. Li, S. Q. Xiao, S. Q. Shi, S. X. Xiao, D. B. Zhu, *Eur. Phys. D*, 2003, **24**, 405; (e) M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y. Xioung, S. Zhang, Y. Qiang, X. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 748; (f) F. Shie, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8538.

- [47] (a) D. Routkevich, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu, *J Phys. Chem.*, 1996, **100**, 14037; (b) H. Cao, Y. Xu, J. Hong, H. Liu, G. Yin, B. Li, C. Tie, Z. Xu, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1391; (c) D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 520.
- [48] X. P. Shen, A. H. Yuan, F. Wang, J. M. Hong, Z. Xu, *Solid State Commun.*, 2005, **133**, 19.
- [49] (a) X. C. Shan, Z. Liu, S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 163108; (b) C. X. Shan, Z. Liu, S. K. Hark, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 3133.
- [50] R. Venugopal, P. Lin, C. C. Liu, Y. T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11262.
- [51] (a) K. T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1978; (b) T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science*, 2004, **304**, 1787; (c) W. Grebinski, K. L. Hull, J. Zhang, T. H. Kosel, M. Kuno, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 5260.
- [52] (a) J. D. Klein, R. D. Herrick, D. Palmer, M. Sailor, C. J. Brumlik, C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 902; (b) L. Zhao, T. Lu, M. Yosef, M. Steinhart, M. Zaccharias, U. Gösele, S. Schlecht, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 6094; (c) X. S. Peng, J. Zhang, X. F. Wang, Y. W. Wang, L. X. Zhao, W. W. Meng, L. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **343**, 470.
- [53] X. Jiang, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1740.
- [54] (a) L. Dong, J. Jiao, M. Coulter, L. Love, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **376**, 653; (b) A. Fasoli, A. Colli, S. Kudera, L. Manna, S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, A. C. Ferrari, *Physica E*, 2007, **37**, 138; (c) C. Ma, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2635.
- [55] (a) C. Ma, Y. Ding, D. Moore, X. Wang, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 708; (b) G. X. Wang, M. S. Park, H. K. Liu, D. Wexler, J. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 193115.
- [56] (a) Z. Pan, Z. Dia, Z. L. Wang, *Science*, 2001, **291**, 1947; (b) Z. L. Wang, Y. Y. Kong, Y. Ding, P. Gao, W. L. Hughes, R. Yang, Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 943.
- [57] (a) H. Yan, J. Johnson, M. Law, R. He, K. Knutsen, J. R. McKinney, J. Pham, R. Saykelly, P. Yang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1907; (b) Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 432.
- [58] (a) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, X. G. Gao, J. P. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3085; (b) J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 053114; (c) S. Liu, J. J. Wu, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2002, **703**, 241; (d) W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 4232; (e) W. I. Park, G. C. Yi,

- Adv. Mater.*, 2004, **16**, 87; (f) S. T. Ho, K. C. Chen, H. A. Chen, H. Y. Lin, C. Y. Cheng, H. N. Lin, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4083.
- [59] (a) Y. Zhang, R. E. Russo, S. S. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 133115; (b) J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth*, 2001, **226**, 493.
- [60] (a) B. D. Yuhas, D. O. Zitoun, P. J. Pazauskie, R. He, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 420; (b) J. Joo, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1873; (c) P. X. Gao, J. Song, J. Liu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 67; (d) L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 464; (e) S. Y. Chen, C. C. Lin, S. Y. Chen, *J. Cryst. Growth*, 2005, **283**, 141; (f) C. Y. Lee, S. Y. Li, P. Lin, T. Y. Tseng, *J. Nanosci. Nanotechn.*, 2005, **5**, 1008; (g) J. B. Cui, C. P. Daglian, U. J. Gibson, R. Pusche, P. Gleither, L. Ley, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 44315; (h) T. L. Sounard, J. Liu, J. A. Voigt, J. W. P. Hsu, E. D. Spörke, Z. Tian, Y. B. Jiang, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 335; (i) L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1231.
- [61] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, P. H. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 3046.
- [62] (a) S. Y. Li, C. Y. Lee, T. Y. Tseng, *J. Cryst. Growth*, 2003, **247**, 357; (b) X. Wang, J. Song, Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 711; (c) D. S. Kim, R. Ji, H. J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, M. Zacharias, *Small*, 2007, **3**, 76; (d) X. Wang, C. J. Summers, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 423; (e) J. Song, X. Wang, E. Riedo, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 9269; (f) H. J. Fan, F. Bertram, D. Dadgar, J. Christen, A. Krost, M. Zacharias, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 1401; (g) Y. K. Tseng, C. T. Chia, C. Y. Tsay, L. J. Lin, H. M. Cheng, C. Y. Kwo, I. C. Chen, *J. Electrochem Soc.*, 2005, **152**, G95; (h) X. Wang, J. Song, P. Li, J. H. Ryou, R. D. Depuis, C. J. Summers, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7920.
- [63] (a) J. Jie, G. Wang, Q. Wang, Y. Chen, X. Han, X. Wang, J. G. Hou, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 11976; (b) M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, W. Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **363**, 123; (c) Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 2011.
- [64] (a) H. Yan, R. He, J. Pham, P. Yang, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 402; (b) M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 113; (c) P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykelly, N. Morris, J. Pham, R. He, H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 232; (d) B. Zou, R. Liu, F. Wang, A. Pan, L. Cao, Z. L.

- Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 12865; (e) X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8773.
- [65] (a) X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1625; (b) X. Y. Kong, Y. Ding, R. S. Yang, Z. L. Wang, *Science*, 2004, **303**, 1348; (c) P. X. Gao, Z. L. Wang, *Small*, 2005, **1**, 945; (d) P. X. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. L. Hughes, C. Lao, Z. L. Wang, *Science*, 2005, **309**, 1700.
- [66] (a) J. Zhang, F. Jiang, *Chem. Phys.*, 2003, **289**, 243; (b) H. Z. Zhang, Y. C. Kong, Y. Z. Wang, X. Du, Z. G. Bai, J. J. Wang, D. P. Yu, Y. Ding, Q. L. Hang, S. Q. Feng, *Solid State Commun.*, 1999, **109**, 677; (c) J. Y. Li, Z. Y. Qiao, X. L. Chen, L. Chen, Y. G. Cao, M. He, H. Li, Z. M. Cao, Z. Zhang, *J. Alloys and Compounds*, 2000, **306**, 300; (d) Z. X. Yang, F. Zhu, Y. Wu, W. Zhou, Y. Zhang, *Physica E*, 2005, **27**, 351.
- [67] (a) J. Zhang, F. Jiang, Y. Yang, J. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 13143; (b) L. Fu, Y. Liu, P. Hu, K. Xiao, G. Yu, D. Zhu, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4287; (c) J. Zhang, F. Jiang, L. Zhang, *Phys. Lett. A*, 2004, **322**, 363.
- [68] (a) C. H. Liang, G. W. Meng, G. Z. Wang, Y. W. Wang, L. D. Zhang, S. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 3202; (b) P. C. Chang, Z. Fan, W. Y. Tseng, A. Rajagopal, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 222102; (c) Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 902; (d) K. W. Chang, J. J. Wu, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 545; (e) H. W. Kim, N. H. Kim, *Appl. Phys. A*, 2004, **81**, 763; (f) Y. Huang, S. Yue, Z. Wang, Q. Wang, C. Shi, Z. Xu, X. D. Bai, C. Tang, C. Gu, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 796; (g) P. Feng, X. Y. Xue, Y. G. Liu, Q. Wan, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 112114.
- [69] J. Q. Hu, Q. Li, X. M. Meng, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 9536.
- [70] (a) Y. C. Choi, W. S. Kim, Y. S. Park, S. M. Lee, D. J. Bae, Y. H. Lee, G. S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 746; (b) W. Q. Han, P. Kohler-Redlich, F. Ernst, M. Rühle, *Solid State Commun.*, 2000, **115**, 527; (c) G. S. Park, W. B. Choi, J. M. Kim, Y. C. Choi, Y. H. Lee, C. B. Lim, *J. Cryst. Growth*, 2000, **220**, 494.
- [71] (a) X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **328**, 5; (b) G. Gundiah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**, 189.
- [72] (a) B. Cheng, E. T. Samulski, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2901; (b) X. P. Shen, H. J. Liu, X. Fan, Y. Jiang, J. M. Hong, Z. Xu, *J. Cryst. Growth*, 2005, **276**, 471.
- [73] S. Sharma, M. K. Sunkara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12288.
- [74] (a) T. Gao, T. Wang, *J. Cryst. Growth*, 2006, **290**, 660; (b) M. C. Johnson, S. Aloni, D.

- E. McCready, E. D. Bourret-Courchesne, *J. Cryst. Growth Design*, 2006, **6**, 1936.
- [75] (a) Y. Hao, G. Meng, C. Ye, L. Zhang, *J. Cryst. Growth Design*, 2005, **5**, 1617; (b) F. H. Zheng, X. Zhang, J. Wang, L. S. Wang, L. N. Zhang, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 596; (c) Y. Zhang, H. Ago, J. Liu, M. Yumura, K. Uchida, S. Oshima, S. Iijima, J. Zhu, X. Zhang, *J. Cryst. Growth*, 2004, **264**, 363.
- [76] (a) C. Xiangfeng, W. Caihong, J. Dongli, Z. Chenmou, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **399**, 461; (b) P. Nguyen, H. T. Ng, T. Yamada, M. K. Smith, J. Li, J. Han, M. Mayyappan, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 651; (c) J. Lao, J. Huang, D. Wang, Z. Ren, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 65; (d) C. L. Hsin, J. H. He, C. Y. Le, W. W. Wu, P. H. Yeh, L. J. Chen, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1799; (e) G. Wang, J. Park, D. Wexler, M. S. Park, J. H. Ahn, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 4778; (f) C. J. Chen, W. L. Xu, M. Y. Chern, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3012; (g) K. C. Kam, F. L. Deepak, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 329; (h) X. C. Wu, J. M. Hong, Z. J. Han, Y. R. Tao, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **373**, 28.
- [77] (a) C. Liang, G. Meng, Y. Lei, F. Philipp, L. Zhang, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1330; (b) Q. Wan, E. N. Dattoli, W. Y. Fung, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, W. Lei, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2909; (c) X. S. Peng, Y. W. Wang, J. Zhang, X. F. Wang, L. X. Zhao, G. W. Meng, L. D. Zhang, *Appl. Phys. A*, 2002, **74**, 437; (d) L. Dai, X. L. Chen, J. K. Jian, M. He, T. Zhou, B. Q. Hu, *Appl. Phys. A*, 2002, **75**, 687; (e) X. S. Peng, G. W. Meng, J. Zhang, X. F. Wang, Y. W. Wang, C. Z. Wang, L. D. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1602; (f) E. Stern, G. Cheng, S. Guthrie, D. Turner-Evans, E. Broomfield, B. Lei, C. Li, D. Zhang, C. Zhou, M. A. Reed, *Nanotechnology*, 2006, **17**, S246; (g) S. Kar, S. Chaudhuri; *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**, 424.
- [78] (a) M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, X. Y. Zhang, X. F. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 839; (b) M. Zheng, L. Zhang, X. Zhang, J. Zhang, G. Li, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **334**, 298; (c) H. Cao, X. Qiu, Y. Liang, Q. Zhu, M. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 761; (d) X. P. Shen, H. J. Liu, X. Fan, Y. Jiang, J. M. Hong, Z. Xu, *J. Cryst. Growth*, 2005, **3**, 471.
- [79] (a) C. Li, D. Zhang, S. Han, X. Liu, T. Tang, C. Zhou, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 143; (b) D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, C. Zhou, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1919; (c) D. Zhang, C. Li, S. Han, X. Liu, T. Tang, W. Jin, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 112; (d) B. Lei, C. Li, D. Zhang, Q. F. Zhu, K. K. Shung, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 4553; (e) C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 1613.
- [80] X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 695.

- [81] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Solid State Commun.*, 2001, **118**, 351.
- [82] (a) P. Nguyen, H. T. Ng, J. Kong, A. M. Cassel, R. Quinn, J. Li, J. Han, M. McNeil, M. Meyyappan, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 925; (b) S. Budak, G. X. Miao, M. Ozdemir, K. B. Chetry, A. Gupta, *J. Cryst. Growth*, 2006, **291**, 405; (c) B. Wang, Y. H. Yang, C. X. Wang, G. W. Yang, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 073520; (d) J. X. Wang, D. F. Liu, X. Q. Yan, H. J. Yuan, L. J. Ci, Z. P. Zhou, Y. Gao, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, S. S. Xie, *Solid State Commun.*, 2004, **130**, 89.
- [83] J. Q. Hu, X. L. Ma, N. G. Shang, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 3832.
- [84] (a) S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J. C. Pyun, U. Werner, *Small*, 2005, **1**, 713; (b) J. H. He, T. H. Wu, C. L. Hsin, K. M. Li, L. J. Chen, Y. L. Chueh, L. J. Chou, Z. L. Wang, *Small*, 2006, **2**, 116; (c) Y. Y. Ma, F. Zhou, L. Lu, Z. Zhang, *Solid State Commun.*, 2004, **130**, 313; (d) Y. X. Chen, L. J. Campbell, W. L. Zhou, *J. Cryst. Growth*, 2004, **270**, 505; (e) S. Luo, P. K. Chu, W. Liu, M. Zhang, C. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 183112; (f) Q. Wan, T. H. Wang, *Chem. Comm.*, 2005, 3841; (g) Y. Lilach, J. P. Zhang, M. Moskovits, A. Kolmakov, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2019.
- [85] (a) E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, D. Calestani, L. Zanotti, M. Zha, *Sensors and Actuators B*, 2005, **111**, 2; (b) R. Yang, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1466.
- [86] (a) Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1274; (b) D. Calestani, M. Zha, A. Zappettini, L. Lazzarini, G. Salviati, L. Zanotti, G. Sberveglieri, *Mater. Sci. Engin. C*, 2005, **25**, 625; (c) Z. Q. Liu, D. H. Zhang, S. Han, C. Li, T. Tang, W. Jin, X. L. Liu, B. Lei, C. W. Zhou, *Adv. Mater.*, **15**, 1754.
- [87] (a) M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, L. Zhang, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3859; (b) A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, M. Moskovits, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 997.
- [88] (a) L. Vayssieres, M. Graetzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3666; (b) J. X. Zhou, M. S. Zhang, J. M. Hong, Z. Yin, *Solid State Comm.*, 2006, **138**, 242.
- [89] J. B. Yang, H. Xu, S. X. You, X. D. Zhou, C. S. Wang, W. B. Yelon, W. J. James, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 08Q507.
- [90] (a) L. Vayssieres, N. Beermann, S. E. Lindquist, A. Hagfeld, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 233; (b) L. Xu, W. Zhang, Y. Ding, Y. Peng, S. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 10859; (c) S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Bai, L. Gao, M. Liang, C. Hu, L. Xu, *Solid State Comm.*, 2004, **129**, 2004; (d) K. He, C.-Y. Xu, L. Zhen, W.-Z. Shao, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 3159; (e) J. Zhang, J. Chen, Z. Wang, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 1629.

- [91] (a) C. J. Jia, L. D. Sun, Z. G. Yan, L. P. You, F. Luo, X. D. Han, Y. C. Pang, Z. Zhang, C. H. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4328; (b) L. Liu, H. Z. Kou, W. Mo, H. Liu, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15218.
- [92] (a) J. R. Morber, Y. Ding, M. S. Haluska, Y. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, R. L. Snyder, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 21672; (b) Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, B. Lei, W. Lu, J. Fang, C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6.
- [93] (a) T. A. Crowley, K. J. Ziegler, D. M. Lyons, D. Erts, H. Olin, M. A. Morris, J. D. Holmes, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3518; (b) L. Suber, P. Imperatori, G. Ausanio, F. Fabbri, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7103; (c) L. Y. Zhang, D. S. Xue, X. F. Xu, A. B. Gui, C. X. Gao, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**, 4541.
- [94] (a) C. H. Kim, H. J. Chun, D. S. Kim, S. Y. Kim, J. Park, J. Y. Moon, G. Lee, J. Yoon, Y. Jo, M. H. Jung, S. I. Jung, C. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 223103; (b) Y. Y. Fu, R. M. Wang, J. Xu, J. Chen, Y. Yan, A. V. Narlikar, H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379**, 373; (c) Q. Han, Y. Y. Xu, Y. Y. Fu, H. Zhang, R. M. Wang, T. M. Wang, Z. Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **431**, 100; (d) R. Wang, Y. Chen, Y. Fu, H. Zhang, C. Kisielowski, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 12245; (e) X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. L. Wang, S. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 215; (f) M. Okada, Y. Neo, K. Kubomura, H. Mimura, *Jap. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 5624; (g) U. P. Desphande, T. Shripati, D. Jain, A. V. Narlika, S. K. Desphande, Y. Y. Fu, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 064304.
- [95] Y. M. Zhao, Y. H. Li, R. Z. Ma, M. J. Roe, D. G. McCartney, Y. Q. Zhu, *Small*, 2006, **2**, 422.
- [96] R. Adelung, O. C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kanzow, U. Schurmann, F. Faupel, *Nature Mat.*, 2004, **3**, 375.
- [97] (a) Y. Lu, Y. Yin, Z. Y. Li, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 785; (b) Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8718; (c) S. A. Maier, M. L. Brogersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha, H. A. Atwater, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1501.
- [98] (a) B. Gates, B. Mayers, B. Cattle, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 219; (b) B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12852; (c) B. Gates, B. Mayers, A. Grossman, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1749; (d) B. Mayers, Y. Xia, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1875; (e) B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1380.
- [99] (a) X. Wang, Y. D. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4790; (b) X. Wang, Y. Li, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7522.
- [100] R. X. Yan, X. M. Sun, X. Wang, Q. Peng, Y. D. Li, *Chem.-Eur. J.*, 2005, **11**, 2183.
- [101] (a) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, 1969, **69**, 365; (b) P.

- Bocchetta, C. Sunseri, G. Chiavarotti, F. Di Quarto, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 3175.
- [102] (a) C. R. Martin, *Science*, 1994, **266**, 1961; (b) G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *PNAS*, 2005, **102**, 7074; (c) J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrsporn, U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003, **21**, 763; (d) H. Masuda, H. Asoh, M. Wanatabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Namamura, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 186; (e) G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, R. S. Ruoff, *Chem Mater.*, 1998, **10**, 260.
- [103] C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1739.
- [104] (a) L. Zhao, M. Steinhart, M. Yosef, S. K. Lee, S. Schlecht, *Sensors and Actuators B*, 2005, **109**, 86; (b) L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 311; (c) K. Nielsch, F. J. Castano, C. A. Ross, R. Krishnan, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 034318; (d) Y. Mao, T. J. Park, S. S. Wong, *Chem. Comm.*, 2005, 5721.
- [105] (a) M. Daub, M. Knez, U. Gösele, K. Nielsch, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 09J111; (b) X. P. Shen, M. Han, J. M. Hong, Z. Xue, Z. Xu, *Chem. Vap. Dep.*, 2005, **11**, 250; (c) J. Bachmann, J. Jing, M. Knez, S. Barth, H. Shen, S. Mathur, U. Gösele, K. Nielsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9554.
- [106] (a) S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbes, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1269; (b) S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 59.
- [107] (a) Z. Zhang, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.*, 1998, **13**, 1745; (b) Z. Zhang, D. Gektmann, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1183.
- [108] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature*, 1993, **361**, 333; (b) E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science*, 1994, **265**, 1850; (c) D. Ugarte, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Science*, 1996, **274**, 1897; (d) J. P. Tessonier, G. Wine, C. Estournes, C. Leuvrey, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Catal. Today*, 2005, **102**, 29; (e) C. Pham-Huu, N. Keller, C. Estournes, G. Ehret, J. M. Greneche, M. J. Ledoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3716; (f) L. Guan, K. Suenaga, Z. Shi, Z. Gu, S. Iijima, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1532.
- [109] (a) G. Yi, W. Schwarzacher, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 1746; (b) M. E. T. Morales, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, J. Vetter, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 62; (c) M. Barbic, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 9341; (d) Z. Miao, D. Xu, J. Ouyang, G. Guo, X. Zhao, Y. Tang, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 717.

- [110] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 113.
- [111] (a) M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature*, 1999, **402**, 393; (b) S. Kwan, F. Kim, J. Arkana, P. Yang, *Chem. Comm.*, 2001, 447; (c) M. A. ElSayed, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 257.
- [112] (a) C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 80; (b) P. L. Gai, M. A. Harmer, *Nano Lett.*; 2002, **7**, 771; (c) C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1765; (d) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1389; (e) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Comm.*, 2001, 617; (f) C. J. Murhy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C. J. Orendorff, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7544;
- [113] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2000, **404**, 59.
- [114] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Cluster Sci.*, 2002, **13**, 521.
- [115] (a) G. M. Bose, *Recherches sur la cause et sur la Véritable théorie de l'électricité*, Wittenberg, 1745; (b) Lord Rayleigh, *Philos. Mag.*, 1882, **14**, 184.
- [116] (a) J. F. Cooley, *US692,631*, 1902; (b) W. J. Morton, *US 705,691*, 1902; (c) J. F. Cooley, *US 745, 276*, 1903.
- [117] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.*, 2004,**16**,1151.
- [118] (a) D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 555; (b) D. Li, J. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1167.
- [119] (a) Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1929; (b) Y. Zhang, Z. M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3406; (c) D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, *Small*, 2005, **1**, 83; (d) D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 933; (e) J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1562; (f) A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 5670.
- [120] (a) T. J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M. Viano, M. Y. Chiang, A. M. Biatty, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2172; (b) S. D. Dingman, N. P. Rath, P. D. Markowitz, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1470; (c) H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, L. W. Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 16168; (d) K. L. Hull, J. W. Grebinski, T. H. Kosel, M. Kuno, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4416.
- [121] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7511.
- [122] F. M. Davidson III, R. Wiacek, B. A. Korgel, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 230.

- [123] (a) Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 9; (b) Z. L. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**, 159.
- [124] (a) G. W. Sears, *Acta Metallur.*, 1955, **3**, 361; (b) G. W. Sears, *Acta Metallur.*, 1955, **3**, 367.
- [125] (a) N. Wang, Y. F. Zhang, Y. H. Tang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, R16024; (b) S. T. Lee, N. Wang, C. S. Lee, *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, **286**, 16.
- [126] (a) C.C. Chen, C. C. Yeh, C. C. Chen, M. Y. Yu, H. L. Liu, J. J. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, J. Y. Peng, Y. F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2791; (b) Y. W. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nature Nanotechn.*, 2006, **1**, 186; (c) J. Zhang, L. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2003, **21**, 2415.
- [127] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprzack, "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM, International, 1990, Vol. 1, 428.
- [128] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3165.
- [129] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 096105.
- [130] S. Kodambaka, J. B. Hannon, R. M. Tromp, F. M. Ross, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 1292.
- [131] K. A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, W. Seifert, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 761.
- [132](a) A. I. Persson, L. E. Froberg, S. Jeppesen, M. T. Björk, L. Samuelson, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 034313; (b) Y. Kim, H. J. Joyce, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, M. Paladugu, J. Zou, A. A. Suvorova, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 599.
- [133] (a) S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Science*, 2007, **316**,729; (b) V. Schmidt, U. Gösele, *Science*, 2007, **316**, 698.
- [134] L. Brewer, *Chem. Rev.*, 1952, **52**, 1.
- [135] T. Y. Tan, S. T. Lee, U. Gösele, *Appl. Phys. A*, 2002, **74**, 423.
- [136] Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8673.
- [137] C. N. R. Rao, G. Gundiah, F. L. Deepak, A. Govindaraj, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 440.
- [138] A. C. Jones, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2576.
- [139] H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Application, Second Ed.", 1998.
- [140] P. Mohan, J. Motohisa, T. Fukui, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2903.
- [141] (a) A. I. Hochbaum, R. Fang, R. He, P. Yang, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 457; (b) R. Fan, Y. Wu, D. Li, M. Yue, A. Majumdar, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5254.

- [142] J. Yao, X. Yan, G. Lu, K. Zhang, X. Chen, L. Jiang, B. Yang, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 81.
- [143] P. Mauri, M. Peter, V. Mahalingam, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 451.
- [144] T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgstrom, L. Montelius, W. Seifert, L. Samuelsson, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 699.
- [145] B. Nikoobakht, C. A. Michaels, S. J. Stranicka, M. D. Vaudin, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 3244.
- [146] J. Huang, A. R. Tao, S. Connor, R. He, P. Yang, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 524.
- [147] (a) J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 3854; (b) K. Kempa, B. Kimball, J. Rybczynski, Z. P. Huang, P. F. Wu, D. Steeves, M. Sennet, M. Giesirg, D. V. G. L. N. Rao, D. L. Carnahan, D. Z. Wang, J. Y. Lao, W. Z. Li, Z. F. Ren, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 13; (c) J. Rybczynski, D. Banerjee, A. Kosiorek, M. Giersig, Z. F. Ren, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2037.
- [148] K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N. B. Wong, R. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 163123.
- [149] D. F. Liu, Y. J. Xiang, X. C. Wu, Z. X. Zhang, L. F. Liu, L. Song, X. W. Zhao, S. D. Luo, W. J. Ma, J. Shen, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, S. S. Xie, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2375.
- [150] H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, F. Syrowka, A. Dagar, A. Krost, M. Zaccharias, *J. Cryst. Growth*, 2006, **287**, 34.
- [151] H. Chik, J. Liang, S. G. Cloutier, N. Kouklin, J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3376;
- [152] Z. H. Wu, X. Y. Mei, D. Kim, M. Blumin, H. E. Ruda, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 5177.
- [153] W. Lee, M. Alexe, K. Nielsch, U. Gösele, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3325.
- [154] A. Chen, S. J. Chua, P. Chen, X. Y. Chen, L. K. Jian, *Nanotechnol.*, 2006, **17**, 3903.
- [155] D. S. Kim, R. Ji, H. J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, M. Zaccharias, *Small*, 2007, **3**, 76; (b) E. C. Greyson, Y. Babayan, T. W. Odom, *Adv. Mater.*, 2004, **15**, 1348.
- [156] (a) B. J. Ohlsson, M. T. Bjork, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, L. R. Wallenberg, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**, 3335; (b) T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelsson, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**, 3627.
- [157] K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 035601.
- [158] D. Whang, S. Jin, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 951.

- [160] A. J. Mieszawka, R. Jalilian, G. U. Sumanasekera, F. P. Zamborini, *Small*, 2007, **3**, 722.
- [161] (a) M. S. Gudixsen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature*, 2002, **415**, 617; (b) M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 87; (c) M. T. Bjork, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 1058; (d) M. T. Bjork, C. Thelander, A. E. Hansen, L. E. Jensen, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1621; (e) K. A. Dick, S. Kodambaka, M. C. Reuter, K. Deppert, L. Samuelson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, F. M. Ross, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1817.
- [162] B. W. Maynor, J. Li, C. Lu, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6409.
- [163] Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu, C. M. Lieber, *Nature*, 2004, **430**, 61.
- [164] J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C. M. Lieber, *Nature*, 1999, **399**, 48.
- [165] (a) J. G. Wang, M. L. Tian, T. E. Mallouk, M. H. W. Chan, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1313; (b) W. F. Paxton, K. C. Kistler, Christine C Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13424; (c) D. J. Pena, J. K. N. Mbindyo, A. J. Carado, T. E. Mallouk, C. D. Keating, B. Razavi, T. S. Mayer, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7458; (d) W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gösele, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6050.
- [166] J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C. M. Lieber, *Nature*, 2006, **441**, 489.
- [167] (a) F. Qian, F. Gradecak, Y. Li, C. Y. Wen, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2287; (b) F. Qian, Y. Li, F. Gradecak, D. Wang, C. J. Barrelet, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1975.
- [168] N. Skold, L. S. Karlsson, M. W. Larsson, M. E. Pistol, W. Seifert, J. Tragardh, L. Samuelson, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1943.
- [169] S. J. An, W. I. Park, G. C. Yi, Y. J. Kim, H. B. Kang, M. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3612.
- [170] (a) S. Han, C. Li, Z. Liu, B. Lei, D. Zhang, W. Lin, X. Liu, T. Tang, C. Zhou, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1241; (b) B. Lei, S. Han, C. Li, D. Zhang, D. Liu, C. Zhou, *Nanotechn.*, 2007, **18**, 044019.
- [171] (a) K. W. Chang, J. J. Wu, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 241; (b) O. Hayden, A. B. Greytak, D. C. Bell, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 701; (c) H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. Gösele, *Nature Mater.*, 2006, **5**, 627.

- [172] S. Mathur, H. Shen, N. Donia, T. Ruegamer, V. Sivakov, U. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9746.
- [173] (a) J. G. Wang, M. L. Tian, N. Kumar, T. E. Mallouk, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1247; (b) A. Kolmakov, Y. Zhang, M. Moskovits, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1125.
- [174] (a) S. J. May, J. G. Zheng, B. W. Wessels, L. J. Lauhon, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 298; (b) J. P. Ge, Y. D. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 157; (c) D. Moore, Z. L. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3898; (d) D. Moore, Y. Ding, Z. L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 5150.
- [175] (a) K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, T. Martensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nature Mater.*, 2004, **3**, 380; (b) K. A. Dick, K. Deppert, T. Martensson, W. Seifert, L. Samuelson, *J. Cryst. Growth*, 2004, **272**, 131; (c) K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, W. Seifert, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 1603; (d) K. A. Dick, Z. Geretovszky, A. Mikkelsen, L. S. Karlsson, E. Lundgren, J. O. Malm, J. N. Andersen, L. Samuelson, W. Seifert, B. A. Wacaser, K. Deppert, *Nanotechn.*, 2006, **17**, 1344; (e) Z. H. Lan, C. H. Liang, C. C. Hsu, C. T. Wu, H. M. Lin, S. Dhara, K. H. Chen, L. C. Chen, C. C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**, 233.
- [176] K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nanotechn.*, 2007, **18**, 035601.
- [177] K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2842.
- [178] (a) L. Xu, Y. Su, S. Li, Y. Chen, Q. Zhou, S. Yin, Y. Feng, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 760; (b) D. F. Zhang, L. D. Sun, C. J. Jia, Z. G. Yan, L. P. You, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13492; (c)
- [179] (a) R. Ostermann, D. Li, Y. Yin, J. T. McCann, Y. Xia, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 1297; (b) C. Ye, L. Zhang, X. Fang, Y. Wang, P. Yan, J. Zhao, *Adv. Mater.*, 2006, **16**, 1019.
- [180] (a) C. S. Lao, J. Liu, P. Gao, L. Zhang, D. Davidovic, R. Tumala, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 263; (b) T. H. Kim, S. Y. Lee, N. K. Cho, H. K. Seong, H. J. Choi, S. W. Jung, S. K. Lee, *Nanotechn.*, 2006, **17**, 3394.
- [181] G. Yu, A. Cao, C. M. Lieber, *Nature Nanotechn.*, 2007, **2**, 372.
- [182] D. Whang, S. Jin, Y. Wu, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1255.
- [183] S. Acharya, A. B. Panda, N. Belman, S. Efrima, Y. Golan, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 210.
- [184] S. Jin, D. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. Wu, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 915.
- [185] (a) Y. Huang, X. Duan, C. M. Lieber, *Small*, 2005, **1**, 142; (b) Y. Huang, X. Duan, Q.

- Wie, C. M. Lieber, *Science*, 2001, **291**, 630; (c) X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, J. L. Goldman, *Nature*, 2003, **425**, 274; (d) M. C. McAlpine, R. S. Friedman, S. Jin, K. H. Lin, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1531.
- [186] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, J. R. Heath, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 379.
- [187] (a) J. H. Ahn, H. S. Kim, K. J. Lee, S. Jeon, S. J. Kang, Y. Sun, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, *Science*, 2006, **314**, 1754; (b) Y. Sun, J. A. Rogers, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1953.
- [188] Y. Sun, W. M. Choi, H. Jiang, Y. Y. Huang, J. A. Rogers, *Nature Nanotechn.*, 2006, **1**, 201.
- [189] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 149.
- [190] (a) Z. H. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y. M. Lin, P. Avouris, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1497; (b) Z. Zhong, Y. Fang, W. Lu, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 1143.
- [191] (a) M. T. Bjork, O. Hayden H. Schmid, H. Riel, W. Riess, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 142110; (b) H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, M. Meyyappan, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1247; (c) P. C. Chang, Z. Fan, C. J. Chein, D. Stichtenroth, C. Ronning, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 133113.
- [192] (a) Y. Li, F. Qian, J. Xiang, C. M. Lieber, *Mater. Today*, 2006, **9**, 18; (b) C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. J. Ohlsson, U. Gösele, L. Samuelson, *Mater. Today*, 2006, **9**, 28.
- [193] M. C. McAlpine, R. S. Friedmann, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 443.
- [194] C. Li, J. Ly, B. Lei, W. Fan, D. Zhang, J. Han, M. Meyyappan, M. Thompson, C. Zhou, *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108**, 9646.
- [195] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber, *Science*, 2001, **294**, 1313.
- [196] Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, C. M. Lieber, *Science*, 2003, **302**, 1377.
- [197] (a) Z. L. Wang, J. Song, *Science*, 2006, **312**, 242; (b) X. Wang, J. Song, J. Liu, Z. L. Wang, *Science*, 2007, **316**, 102; (c) Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 889.
- [198] X. Wang, J. Zhou, J. Song, N. Xu, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2768.
- [199] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Science*, 2001, **293**, 1455.
- [200] Y. Jiang, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. M. Meng, X. Fan, S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 1795.
- [201] (a) C. J. Barrelet, A. B. Greytak, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1981; (b) A. B. Greytak, C. J. Barrelet, Y. Li, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 151103.
- [202] D. J. Sirbuli, M. Law, P. Pauzauskie, H. Q. Yan, A. V. Maslov, K. Knutsen, C. Z. Ning,

- R. J. Saykelly, P. Yang, *Proc. Natal. Acad. Sci. USA*, 2005, **102**, 7800.
- [203] P. J. Pazauskie, P. Yang, *Materials Today*, 2006, **9**, 36.
- [204] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. M. Lieber, *Nature*, 2003, **421**, 241.
- [205] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, Z. F. Ren, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 1719.
- [206] L. Zhao, L. Gao, *J. Mater. Chem.* 2004, **14**, 1001.
- [207] H. M. Kim, Y. H. Cho, H. Lee, S. I. Kim, S. R. Ryu, D. Y. Kim, T. W. Kang, K. S. Chung, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1059.
- [208] J. A. Streifer, H. Kim, B. A. Nichols, R. J. Hamers, *Nanotechn.* 2005, **16**, 1868.
- [209] J. Hahm, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 51.
- [210](a) E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy, M. A. Reed, *Nature*, 2007, **445**, 519; (b) Z. Gao, A. Agarwal, A. D. Trigg, N. Singh, C. Fang, C. H. Tung, Y. Fan, K. D. Buddharaju, J. Kong, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 3291.
- [211] Y. L. Bunimovich, Y. S. Shin, W. S. Yeo, M. Amori, G. Kwong, J. R. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16323.
- [212] (a) E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, D. Calestani, L. Zanotti, M. Zha, *Sensors and Actuators B*, 2005, **111**, 2; (b) M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 659.
- [213] (a) C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Zha, A. Zappettini, *Sensors and Actuators B*, 2005, **109**, 2; (b) Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 1923.
- [214] Y. Zhang, A. Kolmakov, S. Chretien, H. Metiu, M. Moskovits, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 403.
- [215] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 667.
- [216] T. Gao, T. Wang, *Chem. Comm.*, 2004, 2558.
- [217] (a) M. F. Yu, M. Z. Atashbar, X. L. Chen, *IEEE Sens. J.*, 2005, **5**, 20; (b) C.C. Chen, C. Chen, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 1105.
- [218] (a) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. HE, X. G. Gao, J. P. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3085; (b) Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **242**, 212; (c) Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, H. T. Wang, X. L. He, X. G. Gao, J. P. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3085; (d) Q. Kuang, C. S. Lao, Z. L. Wang, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6070.
- [219] (a) V. V. Sysoev, B. K. Button, K. Wepsiec, S. Dmitriev, A. Kolmakov, *Nano Lett.*, 2006,

- 6, 1584; (b) V. V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider, E. Strelcov, A. Kolmakov, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 3182.
- [220] (a) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 102; (b) A. C. Jones, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2576; (c) A. C. Jones, P. R. Chalker, *J. Phys: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R80; (d) A. C. Jones, *J. Cryst. Growth*, 1993, **129**, 728.
- [221] (a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, **30**, 545; (b) A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Institute of Physics Publishing: Bristol and Philadelphia, 1996.
- [222] (a) A.C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O'Kane, J. M. Gaskell, L. M. Smith, *Chem. Vap. Depos.*, 2006, **12**, 83; (b) S. Mathur, M. Veith, T. Ruegamer, E. Hemmer, H. Shen, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 1304.
- [223] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser, R. Haberkorn, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2000, **17**, 145.
- [224] S. Mathur, H. Shen, R. Rapaliciute, A. Kareiva, N. Donia, *Chem. Mater.*, 2004, **14**, 3259.
- [225] (a) S. Mathur, H. Shen, M. Veith, R. Rapalaviciute, T. Agne, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 2027; (b) R. R. Monchamp, *J. Cryst. Growth*, 1971, **11**, 310.
- [226] (a) E. G. Gillan, A. R. Barron, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 3037; (b) A. N. McInnes, M. B. Power, A. R. Barron, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1344.
- [227] S. Polarz, A. V. Orlov, M. W. E. Van den Berg, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7892.
- [228] (a) T. Trindade, P. O'Brian, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 161; (b) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8706.
- [229] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press: San Diego, 1990; (b) U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3701.
- [230] F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, M. Veith, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1755.
- [231] M. Veith, A. Altherr, N. Lecerf, S. Mathur, K. Valtchev, E. Fritscher, *Nanostructured Materials*, 1999, **12**, 191.
- [232] K. K. Deb, M. D. Hill, J. F. Kelly, *J. Mater. Res.*, 1992, **7**, 3296.
- [233] (a) S. Yajima, T. Shishido, H. Kayano, *Nature*, 1978, **73**, 525; (b) Z. F. Zhang, C. S. Scotto, R. M. Laine, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2715; (c) Z. F. Zhang, F. Babonneau, R. M. Laine, Y. Mu, J. F. Harrod, J. A. Rahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **74**, 670.

- [234] (a) H. Kadokura, Y. Okuhara, M. Mitsuya, H. Funakobu, *Chem. Vap. Dep.* 2000, **6**, 225; (b) K. Amanuma, T. Hase, Y. Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**, 221; (c) C. T. Chen, T. Li, X. Zhang, S. B. Desu, *J. Mater. Res.*, 1997, **12**, 1569.
- [235] Y. Kim, H. K. Chae, K. S. Lee, W. I. Lee, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2317.
- [236] (a) J. F. Janik, R. L. Wells, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2708; (b) J. W. Hwang, J. P. Compbell, J. Kozubowski, S. A. Hanson, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 517; (c) K. E. Consalves, G. Carlson, S. P. Rangarian, M. Benaissa, M. J. Jose-Yamacan, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1451.
- [237] A. C. Frank, R. A. Fischer, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 961.
- [238] (a) J. McMurran, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6638; (b) J. McMurran, J. Kouvetakis, D. C. Nesting, D. J. Smith, J. L. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5233.
- [239] J. McMurran, J. Kouvetakis, D. J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 883.
- [240] (a) J. Mueller, S. Bendix, *Chem. Commun.*, 2001, 911; (b) M. M. Sung, C. Kim, S. H. Yoo, C. G. Kim, Y. Kim, *Chem. Vap. Dep.*, 2002, **8**, 50; (c) H. Winkler, A. Devi, A. Manz, A. Wohlfahrt, W. Rogge, R. A. Fischer, *Phys. Stat. Sol. A*, 2000, **177**, 27.
- [241] (a) S. Mathur, M. Driess, *Compreh. Organomet. Chem. III*, Hrsg.: R. H. Crabtree and D. Michael, Elsevier, 2006; (b) J. S. Ritch, T. Chivers, M. Afzaal, P. O'Brian, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1622; (c) U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 35; (d) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**, 763.
- [242] (a) M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. L. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 121; (b) C. D. Chandler, G. D. Fallon, A. J. Koplich, B. O. West, *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 1427.
- [243] D. J. Houlton, A. C. Jones, P. W. Haycock, E. P. Williams, J. Bull, G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Dep.*, 1995, **1**, 26.
- [244] S. Mathur, R. Ganesan, I. Grobelsek, H. Shen, T. Ruegamer, S. Barth, *Adv. Engin. Mater.*, 2007, **9**, 658.
- [245] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 931
- [246] J. Vesenka, D. Manne, T. M. Giberson, E. Henderson, *Biophys. J.*, 1993, **65**, 992.
- [247] (a) K. H. Park, S. Lee, K. H. Koh, R. Lacerda, K. B. K. Teo, W. I. Milne, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 24311; (b) L. Gangloff, E. Minoux, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. Semet, V. T. Binh, M.H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J. P. Schnell, D. Pribat, D. G.

- Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne and P. Legagneux, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 1575.
- [248] (a) S. G. Ihn, J. I. Song, T. W. Kim, D. S. Leem, T. Lee, S. G. Lee, E. K. Koh, K. Song *Nano Lett.*, 2007, **7**, 39; (b) H. Jagannathan, M. Deal, Y. Nishi, J. Woodruff, C. Chidsey, P. C. McIntyre *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 024318; (c) C. X. Chan, Z. Liu, S. K. Hark, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 193123; (c) Y. Cai, S. K. Chan, I.K. Sou, Y. F. Chan, D. S. Su, N. Wang, *Small*, 2006, **3**, 111.
- [249] (a) P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B*, 1996, **31**, 99; (b) E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B*, 2001, **78**, 73; (c) N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surf. Sci.*, 1978, **86**, 335.
- [250] (a) M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. D. Yang, *Angew. Chem.*, 2002, **114**, 2511; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 2405; (b) H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 158.
- [251] C. Y. Nam, D. Tham, J. E. Fischer, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2029.
- [252] V. Gopal, V. Radmilovic, C. Daraio, S. Jin, P. Yang, E. A. Stach, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2059.
- [253] (a) N. Barsan, U. Weimar, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, **15**, R813; (b) W. Schmid, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors Actuators B*, 2003, **89**, 232; (c) W. Schmid, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors Actuators B*, 2004, **103**, 362; (d) N. Barsan, R. Ionescu, *Sensors Actuators B*, 1993, **12**, 71; (e) A. Vancu, C. Moise, A. Tomescu, R. Ionescu, *Sensors Actuators B*, 1999, **61**, 39.
- [254] (a) K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Goepel, *Sens. Actuators B*, 1991, **1**, 135; (b) U. Weimar, W. Goepel, *Sens. Actuators B*, 1995, **26**, 13; (c) F. Hernandez-Ramirez, A. Tarancon, O. Casals, E. Pellicer, J. Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, S. Barth, S. Mathur, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 085429.
- [255] W. Goepel, K. L. Schierbaum, *Sens. Actuators B*, 1995, **26**, 1.
- [256] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science*, 2005, **79**, 47.
- [257] S. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, **17**, 366; (b) A. M. Volodin, A. E. Cherkasin, *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 1981, **17**, 329; (c) S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy*, 1995, **51**, 883.
- [258] F. Hernandez-Ramirez, A. Tarancon, O. Casals, J. Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, S. Barth, S. Mathur, T. Y. Choi, D. Poulidakos, V. Callegari, P. M. Nellen, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5577.
- [259] Y. P. Zhao, B. Q. Wei, P. M. Ajayan, G. Ramanath, T. M. Lu, G. C. Wang, A. Rubio, S.

- Roche, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 201402.
- [260] (a) A. Kolmakov, M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2004, **34**, 151; (b) S. Dmitriev, Y. Lilach, B. Button, M. Moskovits, A. Kolmakov, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 055707.
- [261] E. Comini, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, Z. Pan, G. Sberveglieri, Z. L. Wang, *J. Phys Chem.*, 2004, **108**, 1882.
- [262] (a) J. Oviedo, M. J. Gillan, *Surf. Sci.*, 2001, **490**, 221; (b) M. A. Maeki-Jaskari, T. T. Rantala, G. G. Golovanov, *Surf. Sci.*, 2005, **577**, 127.
- [263] J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, *Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, H675.
- [264] J. Liu, P. Gao, W. Mai, C. Lao, Z. L. Wang, R. Tummala, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 063125
- [265] (a) J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, A. Dieguez, J. L. Alay, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, W. Goepel, J. Fresenius, *Anal. Chem.*, 1998, **361**, 110; (b) E. Traversa, *Sensors Actuators B*, 1995, **23**, 135; (c) A. Cabot, J. Arbiol, J. R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Goepel, *Sens. Actuators B*, 2000, **70**, 87; (d) M. E. Franke, T. J. Koplín, U. Simon, *Small*, 2006, **2**, 36; (e) D. Koziej, N. Barsan, N. Shimazoe, N. Yamazoe, J. Szuber, U. Weimar, *Sens. Actuators B*, 2006, **118**, 98.
- [266] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catalys. Today*, 2001, **70**, 139.
- [267] N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.*, 2001, **7**, 143.
- [268] B. Kamp "Beiträge zur Sensorik redox – aktiver Gase", Dissertation, 2002, Max – Planck – Institut Stuttgart.
- [269] F. Hernandez-Ramirez, A. Tarancon, O. Casals, J. Arbiol, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, *Sens. Actuators B*, 2007, **121**, 3.
- [270] Q. Kuang, C. Lao, Z. L. Wang, Z. Xie, L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 6070.
- [271] (a) M. I. Baraton, L. Merhari, *Nanostr. Mater.*, 1998, **10**, 699; (b) M. I. Baraton, L. Merhari, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2004, **24**, 1399.
- [272] (a) G. Wang, Q. Wang, L. Wu, J. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 22029; (b) Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **242**, 212; (c) R. J. Wu, Y. L. Sun, C. C. Lin, H. W. Chen, M. Chavali, *Sens. Actuators B*, 2006, **115**, 198.
- [273] E. W. Thornton, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc- Faraday Trans.*, 1975, **71**, 461.
- [274] G. Heiland, D. Kohl in T. Seiyama (ed.), "Chemical Sensor Technology", Vol. 1, 1-35, Kodansha, Tokyo.
- [275] V. A. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*. University Press, Cambridge, 1994, 312.

- [276] M. Caldararu, D. Sprinceana, V. T. Popa, N. I. Ionescu, *Sens. Actuators B*, 1996, **30**, 35.
- [277] (a) P. K. Clifford, D. T. Tuma, *Sens. Actuators B*, 1982, **3**, 233; (b) K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Goepel, *Sensors and Actuators B*, 1991, **3**, 205.
- [278] (a) K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boerker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, E. S. Eydil, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1793; (b) J. E. Evans, K. W. Springer, J. Z. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 6222; (c) J. L. Blackburn, D. C. Selmarten, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 14154.
- [279] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, *J. Cryst. Growth*, 1974, **27**, 118.
- [280] D. G. Ramlan, S. J. May, J. G. Zheng, J. E. Allen, B.W. Wessels, L. J. Lauhon, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 50.
- [281] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boerker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, E. S. Eydil, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1793.
- [282] Z. L. Wang, Z. W. Pa, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1029.
- [283] Q. Wan, M. Wie, D. Zhi, J. L. MacManus-Driscoll, M. G. Blamire, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 234.
- [284] P. Gao, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12653.
- [285] D. Wang, G. Qiang, C. Yang, Z. Zhong, C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 871.
- [286] K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, T. Martensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nature Mater.*, 2004, **3**, 380.
- [287] J. Robertson, *J. Phys. C*, 1979, **12**, 4767.
- [288] (a) C. R. Aita, Y. Liu, M. L. Kao, S. D. Hansen, *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, 749; (b) A. Z. Moshfegh, A. Ignatiev, *Thin Solid Films*, 1991, **198**, 251; (c) J. C. Parker, D. J. Lam, Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, 5289; (d) J. Luksich, C. R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1991, **9**, 542; (e) M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, E. L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 1995, **265**, 22.
- [289] S. Mathur, T. Ruegamer, I. Grobelsek, *Chem. Vap. Depos.*, 2007, **13**, 42.
- [290] (a) J. E. Evans, K. W. Springer, J. Z. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 6222; (b) J. L. Blackburn, D. C. Selmarten, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 14154.
- [291] a) S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H. B. Gao, *Chem. Vap. Depos.*, 2002, **8**, 277; b) S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, *Thin Solid Films*, 2006, **502**, 88.
- [292] Z. Zhong, J. Ho, J. Teo, S. Shen, A. Gedanken, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4776.

- [293] (a) Y. X. Lu, J. S. Claydon, E. Ahmad, Y. B. Xu, M. Ali, B. J. Hickey, S. M. Thompson, J. A. D. Matthew, K. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 10C313; (b) A. M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal, R. Soulimane, M. Koubaa, J. P. Renard, *Phys. Stat. Sol. A*, 2004, **201**, 1392; (c) J. M. D. Coey, C. L. Chien, *Mat. Res. Bull.*, 2003, **28**, 720.
- [294] (a) M. Shinkai, *J. Bioscience Bioengineering*, 2002, **94**, 606; (b) A. Q. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R167.
- [295] (a) N. Nitin, L. E. W. LaConte, O. Zurkiya, X. Hu, G. Bao, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2004, **9**, 706; (b) R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C. A. Rabito, H. H. Bengel, L. Josephson, *Radiology*, 1990, **175**, 498; (c) M. Braehler, R. Georgieva, N. Buske, A. Mueller, S. Mueller, J. Pinkernelle, U. Teichgraeber, A. Voigt, H. Baeumler, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2505.
- [296] (a) A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, *Cancer Gene Therapy*, 2001, **8**, 649; (b) N. Morishita, H. Nakagami, R. Morishita, S. Takeda, S. Mishima, B. Terazono, S. Nishijima, Y. Kaneda, N. Tanaka, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 2005, **334**, 1121; (c) T. Sugimoto, in *Monodisperse Particles*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands 2001.
- [297] J. Spandl, M. Kusserow, I. Bruedgam, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, **629**, 968.
- [298] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1114.
- [299] V. Sivakov, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, 2005.
- [300] (a) D. M. Lind, S. D. Berry, G. Chern, H. Mathias, L. R. Testardi, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 1838; (b) D. H. Zhang, Z. Q. Liu, S. Han, C. Li, B. Lei, M. P. Steward, J. M. Tour, C. W. Zhou, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 2151.
- [301] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron-oxides*, VCH, Weinheim, 1996.
- [302] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.*, 2002, **70**, 1.
- [303] S. Mathur, *Habilitationsschrift*, Universität des Saarlandes, 2003.
- [304] M. Ziese, H. J. Blythe, *J. Phys.: Cond. Matter*, 2000, **12**, 13.
- [305] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. I. Balcells, F. F. Putris, F. T. Parker, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 734.
- [306] M. T. Chang, L. J. Chou, C. H. Hsieh, Y. L. Chueh, Z. L. Wang, Y. Murakami, D. Shindo, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2290.
- [307] S. Hill, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, 2001.
- [308] R. Gupta, A. Singh, R. C. Mehrotra, *Ind. J. Chem. A*, 1991, **30**, 592.
- [309] (a) F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, M. Veith, *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1755; (b)

- S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, **84**, 1921; (c) G. Garg, R.K. Dubey, A. Singh, R. C. Mehrothra, *Polyhedron* 1991, **10**, 1733; (d) S. Mathur, S. Barth, H. Shen, *Chem. Vap. Dep.* 2005, **11**, 11; (e) M. Veith, M. Haas, V. Huch, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 95.
- [310] (a) M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforschung*, 1986, **B41**, 1071; (b) M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron*, 1998, **17**, 1005.
- [311] A. P. Purdy, C. F. George, *Polyhedron*, 1994, **13**, 709.
- [312] (a) K. W. Klinkhammer, *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1419; (b) F. Feil, S. Harder, *Organometallics*, 2000, **19**, 5010; (c) M. Moore, S. Gambarotta, C. Bensimon, *Organometallics*, 1997, **16**, 1086; (d) G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics*, 2002, **21**, 5115.
- [313] C. E. Anson, W. Klopper, J.-S. Lee, L. Ponikiewski, A. Rothenberger, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 2032.
- [314] (a) M. Matjejeff, J. Linden, M. Karpinnen, H. Yamauchi, *Solid State Chem.*, 2007, **180**, 2316; (b) P. M. Babu, G. V. Rao, S. Uthanna, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **78**, 208; (c) D. R. Kammler, B. J. Harder, N. W. Hrabe, N. M. McDonald, G. B. Gonzalez, D. A. Penake, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 2345; (d) S. E. Dali, M. J. Chockalingam, *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **70**, 73.
- [315] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **33**, 1.
- [316] R. A. Andersen, K. Faegri Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 1782.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Erscheinungsformen eindimensionaler Strukturen: (a) Nanowires NWs, (b) Nanorods NRs, (c) Nanobelts NBs und (d) NanotubesNTs. - 4 -
- Abbildung 2: Kristallstrukturbestimmtes Wachstum von (a) α -Selen-,^[98c] (b) $\text{Pr}(\text{OH})_3$ - und (c) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanodrähten.^[99a] - 10 -
- Abbildung 3: Wachstum von Nanoröhren bzw. Nanodrähten in vorgegebenen Templaten. - 12 -
- Abbildung 4: Skizze der unterschiedlichen Wachstumsschritte während eines VLS-Wachstums. Katalysatorpartikel (a) bildet eine flüssige Legierung (b), welche bei Übersättigung, mit der abgeschiedenen Spezies zur Nukleation eines Drahtes (c) führt. (d) Dieser Draht wächst solange die Versorgung mit gasförmigem Material gewährleistet ist. - 17 -
- Abbildung 5: Schematischer Aufbau zur Hochtemperatursublimation bzw. Carbothermalsynthese eindimensionaler Strukturen. - 20 -
- Abbildung 6: (a) Gasphasentransport-Synthese von Nanohelixen aus ZnO-Nanobelts^[65a] und (b) gerichtete ZnO-Nanodrähte^[10c], die durch Carbothermalsynthese hergestellt wurden. - 20 -
- Abbildung 7: Schichtdickenevolution in einem tubularen Reaktor mit dem Substrat (a) parallel zum Gasfluss und (b) gekippt zur Flussrichtung. - 22 -
- Abbildung 8: InAs-InP-Nanowire-Heterostrukturen von Samuelson et al.^[161b] - 28 -
- Abbildung 9: Schematische Darstellung komplexer eindimensionaler Strukturen, mit (a) axialen und (b) radialen Heterostrukturen sowie (c) gerichteten bzw. ungeordneten hierarchischen Strukturen. - 30 -
- Abbildung 10: Anordnung nach der Langmuir-Blodgett-Technik und selektiver Aufbau von Si-Nanodraht-Netzwerken.^[182] - 32 -
- Abbildung 11: (a) horizontaler und (b) vertikaler Feldeffekt-Transistor. - 33 -
- Abbildung 12: (a) Logischer Schaltkreis von Si-Nanodrähten^[196] und (b) Nano-Piezo-Generator basierend auf Stromproduktion durch Ultraschallwellen mittels Bauteilen aus ZnO-Nanodrähten.^[197b] - 34 -
- Abbildung 13: (a) p-n-Übergang bei Nanodraht-Arrangements für Nano-LEDs und (b) nanodrahtbasierte FET-Anordnung mit Elektrolumineszenz am NW-Ende aufgrund von Wellenleitereigenschaften. - 36 -
- Abbildung 14: Kern-Multischalen-Nanodrähte erlauben ein Emissionsspektrentuning innerhalb eines breiten Bereichs.^[167a] - 37 -

- Abbildung 15: Röntgendiffraktogramm einer SnO₂-Beschichtung bei Substrattemperaturen zwischen 600 – 800 °C auf einer Al₂O₃-Keramik. - 45 -
- Abbildung 16: Zinndioxid-Morphologien bei Substrattemperaturen von 550 (a+b), 650 °C (c) und 700 °C (d-f) auf polykristalliner Al₂O₃-Keramik und (0001)-orientierten Einkristallen (b). - 46 -
- Abbildung 17: REM-Aufnahme einer mit Au-Partikeln bedeckten Siliziumoxid-Oberfläche. - 47 -
- Abbildung 18: REM-Aufnahmen von SnO₂-Nanodrähten mit nominellem Durchmesser von (a) 70 nm, (b) 500 nm und 900 nm, synthetisiert bei 700 °C. - 48 -
- Abbildung 19: (a) REM-Aufnahme von SnO₂-NWs unterschiedlichen Durchmessers und (b) hohe areale Dichte von Zinnoxid-Nanodrähten geringer Durchmesservarianz auf einem TEM-Netz. (c) Nano-Punkt-EDX-Spektrum von globularem Partikel und Nanodrahtmaterial mit zugehörigem TEM-Bild (Einsatz). Das HR-TEM-Bild erlaubt mit dem entsprechenden SAED die Bestimmung der Wachstumsrichtung und enthüllt die Einkristallinität der Nanostruktur (d). - 49 -
- Abbildung 20: (a + b) Selektives NW-Wachstum durch aufdampfen von Katalysatormaterial mit Hilfe von Schablonen und durch Aufbringen von Partikeln aus einer Kolloidlösung ohne (c) sowie mit Poly-L-Lysin als Linker (d). (b) und großes Bild in (c) sind unter einem Winkel von 30° aufgenommen. - 51 -
- Abbildung 21: SnO₂ NWs auf Rutil-Substraten in (a + b) (001), (c) (100) und (d) (111) Orientierung bei T_S = 650 °C und T_P = 25 °C. - 53 -
- Abbildung 22: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahme mit entsprechendem FFT-Bild und Beugungssimulation eines SnO₂-NWs, gewachsen auf einer [001]-TiO₂-Oberfläche. (b) zeigt den REM-Querschnitt gerichtet gewachsener SnO₂ NWs auf einem [001]-orientierten TiO₂-Einkristall und (c) ein TEM der Nanodrahtbasis. - 55 -
- Abbildung 23: SnO₂-Nanodraht-Photoschalter (Ø 900 nm) unter zyklischer Bestrahlung mit UV-Licht (370 nm). - 56 -
- Abbildung 24: (a) Standardisiertes Photoleitfähigkeitsspektrum von SnO₂-NWs unterschiedlicher radialer Ausdehnung. REM-Aufnahmen von Kammelektroden mit verbrückenden SnO₂-NWs, deren durchschnittlicher Durchmesser (b) 70 nm und (c) 900 nm beträgt und (d) durchmesserabhängige Variation der Bandlücke, welche an den Photoleitfähigkeitskurven extrapoliert wurden. - 57 -
- Abbildung 25: (a) Vierpunkt-Kontakte eines SnO₂-NWs und (b) reversible Impedanzabhängigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck eines SnO₂-NWs (Ø 50 nm) in synthetischer Luft (SA) und reinem Stickstoff (N₂). - 60 -

- Abbildung 26: Durchmesserabhängigkeit der Sensitivität von SnO₂-Einzeldrähten bei einem Atmosphärenwechsel von synthetischer Luft zu reinem Stickstoff. - 61 -
- Abbildung 27: (a) Zyklisches Ansprechverhalten eines SnO₂-Nanodrahtes (r = 20 nm) gegenüber reinem Stickstoff und Pulsen mit synthetischer Luft (indiziert durch blaue Markierung) und (b) höhere Auflösung eines einzelnen Pulses synthetischer Luft bei 300 °C. - 63 -
- Abbildung 28: (a) Schematische Reaktion bei der Kohlenmonoxid-Oberflächenreaktion und Auswirkungen auf die Verarmungsschicht. (b) Sensitivitätsunterschiede bei der Detektion von CO-Konzentrationen in synthetischer Luft im Bereich von 5-790 ppm mittels eines SnO₂-Einzeldrahtes (r = 21 nm) und (c) eines Drahtes (r = 35 nm) bei einem 1000 ppm CO-Puls. Einzelne CO/SA-Pulse sind gekennzeichnet durch blaue On-Off-Rechtecke. - 65 -
- Abbildung 29: Vergleich von SnO₂-Einzeldraht-Sensoren unterschiedlich Durchmessers und eines kommerziellen partikelbasierten Sensors. - 66 -
- Abbildung 30: Zyklisches Ansprechverhalten eines SnO₂-Nanodrahtes (r = 25 nm) gegenüber unterschiedlichen H₂O-Konzentrationen in (a) reinem Stickstoff und (b) synthetischer Luft. (c) Doppel-logarithmische Auftragung der erhaltenen Sensitivitäten aus (a) und (b) in Abhängigkeit der H₂O-Konzentration, zeigt den durch Sauerstoffspezies verursachten Offset. - 69 -
- Abbildung 31: Gasdetektion unterschiedlicher Spezies mittels eines SnO₂-Einzeldrahtbauteils in folgender Reihenfolge der Pulse: 200 ppm CO, H₂O 50 % rel. Luftfeuchte bei 25 °C und simultane Injektion gleicher Konzentrationen. - 70 -
- Abbildung 32: Bauteilversagen an den Kontaktflächen zwischen FIB-Leiterbahn und Nanodraht. - 72 -
- Abbildung 33: REM-Aufnahmen von SnO₂-V₂O₅-Heterostrukturen zeigen (a) einzelne Vanadiumoxid-Kristallite bzw. (b) in Strukturbeziehung zum Substrat gewachsene Nanorods auf SnO₂-Nanodraht-Substraten (kleine Bilder illustrieren die parallele und senkrechte Konfiguration der V₂O₅-Nanorods auf SnO₂ NWs) - 74 -
- Abbildung 34: (a) TEM- und (b) HR-TEM-Aufnahmen einer Vanadiumoxid-Zinnoxid-Sandwichstruktur mit FFTs und Gitterabständen von V₂O₅ und SnO₂ sowie einer Vergrößerung der Grenzfläche. - 75 -
- Abbildung 35: Schematische Darstellung der Zinnoxid-Vanadiumoxid-Heterostruktur mit Nukleation von Wachstumskeimen, die im weiteren Verlauf zu Nanorods wachsen (hinterlegt mit SnO₂-NW-Querschnitt). - 76 -

- Abbildung 36: Photoleitfähigkeiten von reinen SnO₂-Nanodrähten und SnO₂-V₂O₅-Heterostrukturen zeigen eine Rotverschiebung nach der Oberflächenmodifikation der SnO₂-Nanodrähte. - 77 -
- Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm von SnO₂/Fe₃O₄-Kern-Schale-Strukturen auf polykristallinem Aluminiumoxid (700 °C / 600 °C). - 78 -
- Abbildung 38: REM-Aufnahmen von SnO₂ Nanodrähten (a) vor und (b) nach der Abscheidung der Fe₃O₄-Hülle bei 600 °C. - 79 -
- Abbildung 39: Spannungsabhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck eines SnO₂/Fe₃O₄-Kern-Schale-Einzeldrahtes (SnO₂-Ø: 50 nm, Fe₃O₄: r ~ 75 nm) bei einem konstanten Stromfluss (10 nA). - 80 -
- Abbildung 40: Temperaturabhängige Phasenevolution bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen.^[298] - 81 -
- Abbildung 41: (a) REM-Aufnahmen einer Hämatitschicht abgeschieden bei 375 °C und (b) Magnetit-Kristalle, die bei 825 °C synthetisiert wurden. (c) Phasencharakterisierung der bei 825 °C hergestellten Magnetitschichten. - 82 -
- Abbildung 42: REM-Aufnahmen von Magnetit-Mikronadeln (a), und Magnetit-Nanodrähten auf polykristallinem Al₂O₃ (b) und MgO (100) Einkristall (c) bei T_S = 825 °C. (d) zeigt Fe₃O₄-Nanosägen gerichtet auf einem MgO (100) Einkristall gewachsen bei T_S = 800 °C. - 84 -
- Abbildung 43: (a) TEM-Aufnahme eines Magnetit-Nanodrahtes mit charakteristischer Stufe und (b) hoch-aufgelöste Abbildung eines Nanodrahtes in der Nähe des Katalysatortropfens mit Indizierung der [220]-Netzebenen und korrespondierender FFT-Abbildung. (c) zeigt die bei der Kristallisation des Katalysatortropfens ausgebildete Koinzidenzkorngrenze mit Versetzungen, die durch weiße Pfeile hervorgehoben werden. (d) zeigt das epitaktische Wachstum in großer Entfernung (> 1µm) von der Gold-Magnetit-Wachstumsfront. - 85 -
- Abbildung 44: (a) TEM und (b) HRTEM von Magnetit-Nanosägen mit entsprechendem FFT (links oben) und einer Elektronenbeugungssimulation (rechte Ecke). (c) und (d) zeigen die Spitzen einer Magnetit-Nanosäge mit unterschiedlichen Kontrasten, die ein 2D-Wachstum vermuten lassen (markiert durch Striche). - 86 -
- Abbildung 45: (a) REM-Seitenansicht einer Fe₃O₄-Nanosäge zeigt die abgewinkelten Seitenfacetten und (b) hierarchische Fe₃O₄-Nanowire-Struktur mit farbigem Bildungsschema. - 88 -
- Abbildung 46: (a) REM- und TEM-Aufnahmen von Fe₃O₄-Nanodrähten und -Nanobelts synthetisiert mittels CVD von [Fe₃(OⁱBu)₈] bei 800 °C. - 88 -

- Abbildung 47: (a) Raumtemperatur I-V-Messung von Magnetit-Drähten in 2-Punktanordnung, wie oben abgebildet, mit ohmschen und teilweise Schottky-Kontakten (kleines Bild). - 89 -
- Abbildung 48: Röntgendiffraktogramm einer bei 700 °C auf Silizium (100) gewachsen In_2O_3 -Schicht. - 91 -
- Abbildung 49: Nanorodherstellung mittels Goldkatalysatoren und (a) und Galliumtropfen (b) auf polykristallinem Aluminiumoxid. (c) orientiertes Wachstum auf a-cut Saphir und (d) Einfluss von hohem Precursorfluss auf die Bildung von Mikrostrukturen bei 700 °C. - 92 -
- Abbildung 50: TEM-Aufnahmen von (a) Indiumoxidnanodrähten mit abnehmender Oberflächenstrukturierung in Wachstumsrichtung und Katalysatorpartikel an der Spitze. (b) dekorierte In_2O_3 -Nanodrahte zeigen Zwillingstruktur. - 93 -
- Abbildung 51: Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{FeGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ stellvertretend für die beiden ebenso beschriebenen isotypen Strukturen. - 95 -
- Abbildung 52: (a) Schematische Darstellung von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind und (b) eine Skizze des gleichen Moleküls mit Wasserstoffatomen und eingezeichneten möglichen agostischen Wechselwirkungen. - 101 -
- Abbildung 53: Kristallstruktur von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind. Die Manganspezies ist isotyp. - 104 -
- Abbildung 54: Kristallstruktur von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$, wobei die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt sind. - 108 -
- Abbildung 55: Diffraktogramme von NiGa_2O_4 -Pulvern durch Sol-Gel-Synthese aus einer $[\text{NiGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ -Vorstufe. - 111 -
- Abbildung 56: Diffraktogramme von In_2O_3 -NiO-Komposit-Pulvern durch Sol-Gel-Synthese aus einer $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ -Vorstufe. - 112 -
- Abbildung 57: Schematischer Aufbau des verwendeten Kaltwand-CVD-Reaktors. - 121 -

6 Anhang

Restliche Daten der Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$

Tabelle 14. Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des U^{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	1438(1)	7839(1)	1164(1)	18(1)
Al(1)	2395(2)	7391(1)	159(1)	19(1)
Al(2)	612(2)	8528(1)	2133(1)	22(1)
O(5)	548(4)	7560(2)	1820(1)	18(1)
O(1)	814(4)	7744(3)	415(2)	27(1)
O(2)	3017(4)	7302(2)	830(1)	19(1)
O(3)	2203(5)	6531(4)	-176(2)	48(2)
O(8)	1466(5)	8551(4)	2707(2)	45(1)
O(6)	1374(8)	8882(3)	1571(2)	66(2)
O(7)	-1074(7)	8853(4)	2179(2)	66(2)
O(4)	3250(6)	8178(4)	-111(2)	51(2)
C(1)	-526(5)	7826(4)	163(2)	22(1)
C(2)	-374(7)	8183(4)	-370(3)	33(2)
C(3)	-1177(7)	6997(4)	122(3)	31(1)
C(4)	-1348(7)	8392(5)	507(3)	44(2)
C(6)	5292(6)	6832(4)	692(2)	28(1)
C(5)	4334(8)	7209(7)	1070(3)	63(3)
C(11)	4323(8)	6809(8)	1562(3)	73(4)
C(10)	3804(9)	5721(6)	-563(4)	65(3)
C(9)	2416(8)	5783(4)	-346(5)	67(3)
C(8)	4854(10)	8075(7)	1209(5)	74(3)
C(12)	1334(11)	5460(6)	-671(4)	71(3)
C(14)	3759(6)	8544(3)	-543(2)	21(1)
C(18)	-175(6)	6826(3)	1958(2)	24(1)
C(16)	3333(9)	9415(4)	-513(3)	48(2)
C(15)	5303(7)	8488(5)	-493(4)	50(2)
C(19)	-1611(9)	6928(5)	1764(4)	56(2)
C(17)	3274(10)	8175(6)	-1051(3)	57(2)

C(20)	184(19)	6590(7)	2471(4)	153(9)
C(13)	2304(13)	5313(7)	232(4)	81(4)
C(29)	-1262(9)	9782(5)	2860(3)	49(2)
C(25)	2740(8)	10050(4)	1799(3)	40(2)
C(24)	1901(10)	9739(4)	889(3)	51(2)
C(22)	1662(12)	9735(5)	1415(3)	67(3)
C(26)	-1978(10)	9179(6)	2556(3)	56(2)
C(23)	334(12)	10267(6)	1451(4)	72(3)
C(21)	482(13)	6145(6)	1606(5)	85(4)
C(28)	-3172(12)	9484(8)	2220(6)	101(5)
C(27)	-2411(16)	8452(9)	2947(6)	118(6)
C(30)	2494(7)	8443(4)	3088(2)	27(1)
C(33)	1945(12)	8028(8)	3545(3)	77(3)
C(31)	3538(10)	7901(9)	2858(4)	87(4)
C(32)	3028(18)	9229(7)	3261(4)	117(6)

Tabelle 15. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $[\text{FeAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

Fe(1)-O(5)	1,977(4)	Fe(1)-O(1)	1,993(4)
Fe(1)-O(2)	2,006(4)	Fe(1)-O(6)	2,014(5)
Fe(1)-Al(1)	2,8652(18)	Fe(1)-Al(2)	2,8723(18)
Al(1)-O(3)	1,664(5)	Al(1)-O(4)	1,707(6)
Al(1)-O(2)	1,804(4)	Al(1)-O(1)	1,805(4)
Al(2)-O(8)	1,664(4)	Al(2)-O(6)	1,746(5)
Al(2)-O(7)	1,750(6)	Al(2)-O(5)	1,787(4)
O(5)-C(18)	1,454(6)	O(1)-C(1)	1,451(6)
O(2)-C(5)	1,420(8)	O(3)-C(9)	1,329(9)
O(8)-C(30)	1,387(7)	O(6)-C(22)	1,492(9)
O(7)-C(26)	1,441(10)	O(4)-C(14)	1,370(7)
C(1)-C(2)	1,497(8)	C(1)-C(3)	1,512(9)
C(1)-C(4)	1,534(9)	C(6)-C(5)	1,509(10)
C(5)-C(11)	1,421(12)	C(5)-C(8)	1,555(15)
C(10)-C(9)	1,496(13)	C(9)-C(12)	1,427(12)
C(9)-C(13)	1,675(15)	C(14)-C(17)	1,495(9)
C(14)-C(16)	1,500(9)	C(14)-C(15)	1,521(9)
C(18)-C(20)	1,401(10)	C(18)-C(19)	1,488(11)
C(18)-C(21)	1,591(12)	C(29)-C(26)	1,431(13)
C(25)-C(22)	1,509(11)	C(24)-C(22)	1,374(12)
C(22)-C(23)	1,578(15)	C(26)-C(28)	1,514(13)
C(26)-C(27)	1,629(16)	C(30)-C(32)	1,461(11)
C(30)-C(33)	1,475(11)	C(30)-C(31)	1,499(12)
O(5)-Fe(1)-O(1)	131,83(17)	O(5)-Fe(1)-O(2)	129,30(16)
O(1)-Fe(1)-O(2)	76,77(16)	O(5)-Fe(1)-O(6)	123,3(2)
O(2)-Fe(1)-O(6)	129,6(2)	O(5)-Fe(1)-Al(1)	150,70(12)
O(1)-Fe(1)-Al(1)	38,62(12)	O(2)-Fe(1)-Al(1)	38,63(11)
O(6)-Fe(1)-Al(1)	134,58(14)	O(5)-Fe(1)-Al(2)	37,87(11)
O(1)-Fe(1)-Al(2)	140,62(13)	O(2)-Fe(1)-Al(2)	142,29(11)
O(6)-Fe(1)-Al(2)	36,85(14)	Al(1)-Fe(1)-Al(2)	171,43(6)
O(3)-Al(1)-O(4)	119,2(3)	O(3)-Al(1)-O(2)	116,6(3)
O(4)-Al(1)-O(2)	107,0(3)	O(3)-Al(1)-O(1)	112,3(2)
O(4)-Al(1)-O(1)	110,3(3)	O(2)-Al(1)-O(1)	86,94(19)
O(3)-Al(1)-Fe(1)	130,3(2)	O(4)-Al(1)-Fe(1)	110,5(2)
O(2)-Al(1)-Fe(1)	43,96(13)	O(1)-Al(1)-Fe(1)	43,55(13)

O(8)-Al(2)-O(6)	120,1(3)	O(8)-Al(2)-O(7)	112,4(3)
O(6)-Al(2)-O(7)	112,9(4)	O(8)-Al(2)-O(5)	115,0(2)
O(6)-Al(2)-O(5)	86,5(2)	O(7)-Al(2)-O(5)	106,6(3)
O(8)-Al(2)-Fe(1)	128,4(2)	O(6)-Al(2)-Fe(1)	43,77(17)
O(7)-Al(2)-Fe(1)	118,61(18)	O(5)-Al(2)-Fe(1)	42,79(12)
C(18)-O(5)-Al(2)	130,2(4)	C(18)-O(5)-Fe(1)	129,5(3)
Al(2)-O(5)-Fe(1)	99,34(18)	C(1)-O(1)-Al(1)	130,4(3)
C(1)-O(1)-Fe(1)	131,3(3)	Al(1)-O(1)-Fe(1)	97,83(18)
C(5)-O(2)-Al(1)	133,6(4)	C(5)-O(2)-Fe(1)	124,9(4)
Al(1)-O(2)-Fe(1)	97,41(18)	(9)-O(3)-Al(1)	160,9(6)
C(30)-O(8)-Al(2)	161,0(5)	C(22)-O(6)-Al(2)	128,8(5)
C(22)-O(6)-Fe(1)	131,1(5)	Al(2)-O(6)-Fe(1)	99,4(2)
C(26)-O(7)-Al(2)	140,3(5)	C(14)-O(4)-Al(1)	149,6(5)
O(1)-C(1)-C(2)	108,7(5)	O(1)-C(1)-C(3)	108,7(5)
C(2)-C(1)-C(3)	110,5(5)	O(1)-C(1)-C(4)	107,0(5)
C(2)-C(1)-C(4)	110,8(6)	C(3)-C(1)-C(4)	111,1(6)
O(2)-C(5)-C(11)	113,3(7)	O(2)-C(5)-C(6)	110,5(6)
C(11)-C(5)-C(6)	113,7(8)	O(2)-C(5)-C(8)	106,6(8)
C(11)-C(5)-C(8)	103,8(9)	C(6)-C(5)-C(8)	108,5(8)
O(3)-C(9)-C(12)	114,4(8)	O(3)-C(9)-C(10)	110,0(7)
C(12)-C(9)-C(10)	115,4(10)	O(3)-C(9)-C(13)	97,1(9)
C(12)-C(9)-C(13)	105,5(8)	C(10)-C(9)-C(13)	112,8(8)
O(4)-C(14)-C(17)	114,0(6)	O(4)-C(14)-C(16)	105,6(6)
C(17)-C(14)-C(16)	110,8(6)	O(4)-C(14)-C(15)	107,4(6)
C(17)-C(14)-C(15)	109,5(6)	C(16)-C(14)-C(15)	109,4(6)
C(20)-C(18)-O(5)	110,5(6)	C(20)-C(18)-C(19)	123,1(10)
O(5)-C(18)-C(19)	107,0(5)	C(20)-C(18)-C(21)	103,9(10)
O(5)-C(18)-C(21)	103,7(6)	C(19)-C(18)-C(21)	106,9(7)
C(24)-C(22)-O(6)	107,9(7)	C(24)-C(22)-C(25)	119,5(9)
O(6)-C(22)-C(25)	106,7(7)	C(24)-C(22)-C(23)	103,1(8)
O(6)-C(22)-C(23)	110,0(8)	C(25)-C(22)-C(23)	109,4(8)
C(29)-C(26)-O(7)	108,7(8)	C(29)-C(26)-C(28)	115,6(9)
O(7)-C(26)-C(28)	103,2(8)	C(29)-C(26)-C(27)	108,2(9)
O(7)-C(26)-C(27)	108,6(8)	C(28)-C(26)-C(27)	112,2(11)
O(8)-C(30)-C(32)	110,0(7)	O(8)-C(30)-C(33)	109,6(7)
C(32)-C(30)-C(33)	108,1(8)	O(8)-C(30)-C(31)	107,0(6)
C(32)-C(30)-C(31)	113,9(10)	C(33)-C(30)-C(31)	108,1(8)

Tabelle 16. [FeAl₂(O^tBu)₈]:Uij-Werte des Temperaturfaktors $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	17(1)	26(1)	11(1)	0(1)	4(1)	-7(1)
Al(1)	13(1)	32(1)	13(1)	4(1)	4(1)	3(1)
Al(2)	38(1)	14(1)	14(1)	-3(1)	-7(1)	6(1)
O(5)	26(2)	11(2)	19(2)	-2(1)	10(2)	-7(2)
O(1)	10(2)	54(3)	16(2)	-3(2)	0(1)	6(2)
O(2)	18(2)	21(2)	17(2)	5(2)	-1(1)	0(2)
O(3)	34(3)	72(4)	38(3)	-35(3)	4(2)	-7(3)
O(8)	43(3)	67(4)	23(2)	-10(2)	-15(2)	10(3)
O(6)	145(6)	33(3)	19(2)	-3(2)	17(3)	-57(4)
O(7)	65(4)	83(5)	49(3)	-38(3)	-15(3)	45(3)--
O(4)	61(4)	51(3)	43(3)	21(3)	34(3)	7(3)
C(1)	9(3)	36(3)	19(3)	-3(2)	-1(2)	1(2)
C(2)	27(3)	36(4)	35(3)	15(3)	-6(3)	-5(3)
C(3)	22(3)	37(4)	33(3)	1(3)	2(2)	-2(3)
C(4)	16(3)	60(5)	57(5)	-28(4)	0(3)	4(3)
C(6)	23(3)	30(3)	30(3)	0(3)	7(2)	5(3)
C(5)	19(4)	134(10)	34(4)	8(5)	1(3)	22(5)
C(11)	28(4)	165(11)	27(4)	26(5)	-3(3)	31(5)
C(10)	43(5)	73(6)	78(6)	-52(5)	-6(4)	23(4)
C(9)	22(4)	19(3)	158(10)	-17(5)	-12(5)	-1(3)
C(8)	52(6)	67(6)	101(8)	-30(6)	-23(6)	9(5)
C(12)	91(8)	61(6)	61(6)	-24(5)	9(5)	-28(6)
C(14)	20(3)	20(3)	22(3)	3(2)	9(2)	-3(2)
C(18)	24(3)	13(3)	33(3)	14(2)	2(2)	-8(2)
C(16)	63(5)	25(3)	56(5)	3(3)	4(4)	6(3)
C(15)	18(4)	55(5)	77(6)	-3(4)	0(4)	4(3)
C(19)	60(6)	45(5)	64(5)	13(4)	-6(4)	-22(4)
C(17)	67(6)	70(6)	33(4)	-15(4)	0(4)	-3(5)
C(20)	290(20)	74(8)	79(8)	63(7)	-125(11)	-110(11)
C(13)	109(10)	57(6)	76(7)	8(5)	-31(7)	-19(6)
C(29)	63(5)	53(5)	30(4)	-8(3)	13(3)	19(4)
C(25)	57(5)	17(3)	46(4)	2(3)	-2(3)	-19(3)
C(24)	82(6)	18(3)	53(5)	17(3)	-17(4)	-12(4)

C(22)	123(9)	32(4)	44(5)	6(4)	1(5)	-35(5)
C(26)	55(6)	63(6)	52(5)	-10(4)	15(4)	16(4)
C(23)	100(8)	39(5)	80(7)	17(5)	26(6)	24(5)
C(21)	100(9)	30(5)	126(10)	-15(6)	32(7)	-9(5)
C(28)	81(8)	85(9)	132(11)	-18(8)	-61(8)	22(7)
C(27)	132(13)	110(12)	117(11)	-26(9)	83(10)	-23(10)
C(30)	33(3)	29(3)	18(3)	-5(2)	-9(2)	4(3)
C(33)	95(8)	116(9)	21(4)	5(5)	-4(4)	-23(7)
C(31)	43(6)	166(13)	53(6)	9(7)	-1(4)	42(7)
C(32)	226(17)	52(6)	66(7)	6(5)	-83(9)	-47(8)

Restliche Daten der Einkristallstrukturbestimmung von [FeGa₂(O^tBu)₈]

Tabelle 17. Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für [FeGa₂(O^tBu)₈].

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U^{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	2827(1)	587(1)	7448(1)	24(1)
Ga(2)	6260(1)	2363(1)	7354(1)	25(1)
Fe	4621(1)	1416(1)	7568(1)	23(1)
O(1)	4193(3)	450(2)	7744(3)	26(1)
O(2)	3182(3)	1527(2)	7554(3)	25(1)
O(3)	2677(3)	370(3)	6313(3)	35(1)
O(4)	1887(4)	272(3)	8076(3)	43(1)
O(5)	5297(3)	1889(2)	6639(2)	28(1)
O(6)	5750(3)	1838(2)	8265(3)	29(1)
O(7)	5870(4)	3256(3)	7479(3)	45(1)
O(8)	7494(3)	2290(3)	7072(3)	49(1)
C(1)	4733(5)	-175(3)	7605(4)	31(1)
C(2)	5046(6)	-174(4)	6667(5)	43(2)
C(3)	4081(5)	-798(3)	7740(6)	44(2)
C(4)	5618(5)	-185(4)	8266(5)	47(2)
C(5)	2569(5)	2136(3)	7602(4)	29(1)
C(6)	1663(5)	2046(4)	6971(6)	45(2)
C(7)	2299(6)	2242(4)	8527(5)	48(2)
C(9)	1851(5)	32(4)	5860(4)	36(1)
C(10)	922(5)	439(4)	5956(5)	42(2)
C(11)	1747(6)	-702(4)	6159(7)	58(2)
C(12)	2106(6)	24(5)	4905(5)	59(2)
C(13)	1803(5)	148(3)	8987(4)	35(1)
C(14)	2688(5)	401(4)	9537(5)	44(2)
C(15)	869(5)	506(4)	9210(5)	44(2)
C(16)	1678(6)	-622(4)	9096(6)	52(2)
C(17)	5147(5)	1914(3)	5683(4)	30(1)
C(18)	5189(6)	2657(4)	5390(4)	42(2)
C(19)	5942(5)	1504(4)	5298(4)	42(2)
C(20)	4150(5)	1596(4)	5428(4)	38(2)

C(21)	5841(5)	1983(3)	9200(4)	32(1)
C(22)	6930(6)	2065(5)	9479(5)	52(2)
C(23)	5283(6)	2633(4)	9376(4)	43(2)
C(24)	5419(8)	1389(4)	9666(5)	58(2)
C(25)	6362(6)	3808(6)	7504(5)	55(2)
C(26)	5695(7)	4366(4)	7903(6)	59(2)
C(27)	7312(6)	3783(4)	8102(6)	54(2)
C(28)	6592(8)	4060(5)	6603(6)	70(3)
C(29)	8249(6)	1822(6)	7157(7)	70(3)
C(30)	7803(8)	1111(5)	7358(8)	81(3)
C(31)	8764(7)	1787(6)	6336(7)	75(3)
C(32)	3165(5)	2741(3)	7310(5)	36(1)
C(33)	8979(7)	2041(8)	7906(7)	96(4)

Tabelle 18. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für [FeGa₂(O^tBu)₈].

Ga(1)-O(4)	1,772(5)	Ga(1)-O(3)	1,793(4)
Ga(1)-O(2)	1,903(4)	Ga(1)-O(1)	1,909(4)
Ga(1)-Fe	1,778(5)	Ga(2)-O(7)	1,838(5)
Ga(2)-O(5)	1,894(4)	Ga(2)-O(6)	1,908(4)
Ga(2)-Fe	2,9426(10)	Fe-O(2)	1,979(4)
Fe-O(5)	1,985(4)	Fe-O(6)	1,994(4)
Fe-O(1)	1,999(4)	O(1)-C(1)	1,450(7)
O(2)-C(5)	1,459(7)	O(3)-C(9)	1,443(8)
O(4)-C(13)	1,434(8)	O(5)-C(17)	1,471(7)
O(6)-C(21)	1,463(7)	O(7)-C(25)	1,270(11)
O(8)-C(29)	1,379(10)	C(1)-C(4)	1,524(9)
C(1)-C(3)	1,530(9)	C(1)-C(2)	1,534(10)
C(5)-C(7)	1,510(9)	C(5)-C(32)	1,522(9)
C(5)-C(6)	1,528(9)	C(9)-C(10)	1,514(9)
C(9)-C(11)	1,516(11)	C(9)-C(12)	1,534(10)
C(13)-C(14)	1,509(10)	C(13)-C(15)	1,516(10)
C(13)-C(16)	1,525(10)	C(17)-C(19)	1,504(9)
C(17)-C(18)	1,521(9)	C(17)-C(20)	1,523(9)
C(21)-C(24)	1,500(10)	C(21)-C(23)	1,515(10)
C(21)-C(22)	1,527(10)	C(25)-C(28)	1,523(11)

C(25)-C(27)	1,537(11)	C(25)-C(26)	1,574(12)
C(29)-C(31)	1,491(13)	C(29)-C(33)	1,530(13)
C(29)-C(30)	1,555(16)		
O(4)-Ga(1)-O(3)	114,3(2)	O(4)-Ga(1)-O(2)	118,5(2)
O(3)-Ga(1)-O(2)	108,8(2)	O(4)-Ga(1)-O(1)	123,9(2)
O(3)-Ga(1)-O(1)	103,89(19)	O(2)-Ga(1)-O(1)	82,89(17)
O(4)-Ga(1)-Fe	142,48(17)	O(3)-Ga(1)-Fe	103,18(15)
O(2)-Ga(1)-Fe	41,89(12)	O(1)-Ga(1)-Fe	42,54(12)
O(8)-Ga(2)-O(7)	112,9(3)	O(8)-Ga(2)-O(5)	116,9(2)
O(7)-Ga(2)-O(5)	109,3(2)	O(8)-Ga(2)-O(6)	122,6(2)
O(7)-Ga(2)-O(6)	108,0(2)	O(5)-Ga(2)-O(6)	83,57(17)
O(8)-Ga(2)-Fe	136,1(2)	O(7)-Ga(2)-Fe	110,86(19)
O(5)-Ga(2)-Fe	41,81(12)	O(6)-Ga(2)-Fe	42,15(12)
O(2)-Fe-O(5)	117,09(17)	O(2)-Fe-O(6)	133,76(17)
O(5)-Fe-O(6)	79,11(17)	O(2)-Fe-O(1)	78,74(16)
O(5)-Fe-O(1)	133,88(17)	O(6)-Fe-O(1)	122,70(17)
O(2)-Fe-Ga(1)	39,96(11)	O(5)-Fe-Ga(1)	129,99(12)
O(6)-Fe-Ga(1)	150,90(13)	O(1)-Fe-Ga(1)	40,21(11)
O(2)-Fe-Ga(2)	133,98(11)	O(5)-Fe-Ga(2)	39,52(12)
O(6)-Fe-Ga(2)	39,96(12)	O(1)-Fe-Ga(2)	147,26(12)
Ga(1)-Fe-Ga(2)	168,49(4)	C(1)-O(1)-Ga(1)	125,6(3)
C(1)-O(1)-Fe	128,1(4)	Ga(1)-O(1)-Fe	97,25(17)
C(5)-O(2)-Ga(1)	130,3(3)	C(5)-O(2)-Fe	131,6(3)
Ga(1)-O(2)-Fe	98,15(17)	C(9)-O(3)-Ga(1)	127,5(4)
C(13)-O(4)-Ga(1)	134,7(4)	C(17)-O(5)-Ga(2)	127,2(4)
C(17)-O(5)-Fe	134,1(4)	Ga(2)-O(5)-Fe	98,67(17)
C(21)-O(6)-Ga(2)	127,4(4)	C(21)-O(6)-Fe	128,1(4)
Ga(2)-O(6)-Fe	97,88(18)	C(25)-O(7)-Ga(2)	130,7(5)
C(29)-O(8)-Ga(2)	138,4(7)	O(1)-C(1)-C(4)	107,5(5)
O(1)-C(1)-C(3)	109,9(5)	C(4)-C(1)-C(3)	110,0(6)
O(1)-C(1)-C(2)	108,5(5)	C(4)-C(1)-C(2)	111,4(6)
C(3)-C(1)-C(2)	109,5(6)	O(2)-C(5)-C(7)	109,9(5)
O(2)-C(5)-C(32)	107,2(5)	C(7)-C(5)-C(32)	110,1(5)
O(2)-C(5)-C(6)	108,5(5)	C(7)-C(5)-C(6)	111,8(6)
C(32)-C(5)-C(6)	109,2(6)	O(3)-C(9)-C(10)	110,3(5)
O(3)-C(9)-C(11)	111,9(6)	C(10)-C(9)-C(11)	111,6(6)

O(3)-C(9)-C(12)	104,1(6)	C(10)-C(9)-C(12)	110,4(6)
C(11)-C(9)-C(12)	108,2(7)	O(4)-C(13)-C(14)	112,0(5)
O(4)-C(13)-C(15)	105,8(6)	C(14)-C(13)-C(15)	112,1(6)
O(4)-C(13)-C(16)	107,0(6)	C(14)-C(13)-C(16)	110,7(6)
C(15)-C(13)-C(16)	109,1(6)	O(5)-C(17)-C(19)	108,9(5)
O(5)-C(17)-C(18)	108,8(5)	C(19)-C(17)-C(18)	110,3(6)
O(5)-C(17)-C(20)	107,5(5)	C(19)-C(17)-C(20)	109,9(6)
C(18)-C(17)-C(20)	111,3(6)	O(6)-C(21)-C(24)	108,1(5)
O(6)-C(21)-C(23)	109,3(5)	C(24)-C(21)-C(23)	110,2(6)
O(6)-C(21)-C(22)	107,9(5)	C(24)-C(21)-C(22)	110,3(7)
C(23)-C(21)-C(22)	110,9(6)	O(7)-C(25)-C(28)	113,0(8)
O(7)-C(25)-C(27)	114,4(7)	C(28)-C(25)-C(27)	109,4(7)
O(7)-C(25)-C(26)	106,2(6)	C(28)-C(25)-C(26)	107,1(8)
C(27)-C(25)-C(26)	106,1(7)	O(8)-C(29)-C(31)	110,2(9)
O(8)-C(29)-C(33)	109,2(8)	C(31)-C(29)-C(33)	109,1(9)
O(8)-C(29)-C(30)	108,0(8)	C(31)-C(29)-C(30)	110,1(9)
C(33)-C(29)-C(30)	110,1(10)		

Tabelle 19. [FeGa₂(O^tBu)₈]:Uij-Werte des Temperaturfaktors $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ga(1)	23(1)	20(1)	29(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Ga(2)	23(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
Fe	24(1)	23(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-3(1)
O(1)	22(2)	20(2)	36(2)	-1(2)	0(2)	1(2)
O(2)	24(2)	18(2)	33(2)	-1(2)	9(2)	0(2)
O(3)	29(2)	53(3)	24(2)	-14(2)	-2(2)	5(2)
O(4)	36(3)	57(3)	37(3)	11(2)	5(2)	-12(2)
O(5)	31(2)	34(2)	18(2)	-1(2)	1(2)	-5(2)
O(6)	33(2)	32(2)	23(2)	-3(2)	-1(2)	-7(2)
O(7)	45(3)	48(3)	41(3)	-13(2)	-7(2)	22(2)
O(8)	28(2)	75(4)	47(3)	-8(3)	14(2)	9(2)
C(1)	32(3)	18(3)	41(3)	-5(2)	-5(3)	7(2)
C(2)	51(4)	31(3)	48(4)	-7(3)	7(3)	9(3)
C(3)	40(4)	21(3)	71(5)	6(3)	-5(3)	3(3)
C(4)	40(4)	38(4)	60(5)	-2(3)	-14(3)	9(3)
C(5)	30(3)	16(2)	41(3)	-6(2)	8(2)	1(2)
C(6)	33(3)	28(3)	74(5)	-4(3)	-6(3)	11(3)
C(7)	57(5)	38(4)	52(4)	-10(3)	28(4)	-1(3)
C(9)	35(3)	38(3)	36(3)	-12(3)	-1(3)	1(3)
C(10)	34(3)	42(4)	50(4)	-14(3)	-5(3)	1(3)
C(11)	48(5)	31(4)	92(7)	-15(4)	-15(4)	1(3)
C(12)	53(5)	84(7)	38(4)	-21(4)	-2(4)	0(5)
C(13)	37(3)	33(3)	34(3)	6(3)	3(3)	-4(3)
C(14)	42(4)	54(4)	36(4)	3(3)	2(3)	-3(3)
C(15)	36(4)	44(4)	54(4)	2(3)	10(3)	-2(3)
C(16)	57(5)	37(4)	62(5)	13(4)	11(4)	-4(4)
C(17)	35(3)	34(3)	21(3)	0(2)	0(2)	-3(3)
C(18)	59(5)	38(4)	28(3)	3(3)	-2(3)	-5(3)
C(19)	41(4)	57(4)	29(3)	-5(3)	8(3)	0(3)
C(20)	38(3)	51(4)	24(3)	-2(3)	-2(3)	-7(3)
C(21)	39(3)	37(3)	19(3)	-3(2)	-2(2)	-5(3)
C(22)	42(4)	80(6)	33(4)	-11(4)	-9(3)	3(4)
C(23)	55(4)	49(4)	26(3)	-7(3)	6(3)	3(4)

C(24)	96(7)	54(5)	25(3)	7(3)	3(4)	-21(5)
C(25)	35(4)	101(7)	30(4)	22(4)	10(3)	11(4)
C(26)	61(5)	34(4)	80(6)	1(4)	0(5)	1(4)
C(27)	56(5)	44(4)	63(5)	-8(4)	4(4)	-12(4)
C(28)	82(7)	59(6)	70(6)	0(5)	21(5)	-31(5)
C(29)	43(5)	98(8)	67(6)	-34(6)	-11(4)	29(5)
C(30)	71(7)	61(6)	111(9)	1(6)	15(6)	21(5)
C(31)	40(5)	93(8)	93(8)	-30(6)	18(5)	5(5)
C(32)	37(3)	25(3)	47(4)	2(3)	9(3)	4(3)
C(33)	43(5)	171(14)	72(7)	-33(8)	-11(5)	8(7)

Restliche Daten der Einkristallstrukturbestimmung von $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$

Tabelle 20. Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des U_{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5000	1157,6(7)	7500	34,5(3)
In(1)	7139,2(5)	1013,8(4)	8610,4(3)	48,8(2)
O(1)	6546(5)	603(3)	7728(2)	39,5(11)
O(2)	5600(4)	1682(3)	8272(2)	39,7(11)
O(3)	8745(8)	1447(6)	8920(4)	107(3)
O(4)	6611(7)	167(4)	9173(3)	71(19)
C(10)	7060(8)	-41(5)	7445(4)	55(2)
C(11)	6399(15)	-86(7)	6799(5)	97(5)
C(12)	8367(12)	132(11)	7482(10)	181(12)
C(13)	6898(16)	-793(7)	7758(6)	111(6)
C(20)	5070(8)	2304(5)	8569(4)	48,8(19)
C(21)	5568(13)	3090(7)	8436(7)	94(4)
C(22)	5408(17)	2178(9)	9222(5)	132(7)
C(23)	3718(9)	2303(7)	8328(7)	099(5)
C(30)	9428(9)	2064(6)	8709(4)	56(2)
C(31)	8722(16)	2213(10)	8138(8)	142(8)
C(32)	10563(15)	1660(17)	8723(11)	208(14)
C(33)	9340(2)	2685(15)	9132(10)	202(12)
C(40)	7413(8)	-94(5)	9682(4)	54(2)
C(41)	8471(12)	-521(9)	9562(5)	94(4)
C(42)	7722(12)	539(8)	10149(5)	86(4)
C(43)	6646(13)	-703(9)	9976(7)	115(6)

Tabelle 21. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $[\text{NiIn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

In(1)-O(3)	1,949(8)	In(1)-O(4)	2,079(7)
In(1)-O(2)	2,083(5)	In(1)-O(1)	2,101(5)
In(1)-Ni(1)	3,1364(8)	Ni(1)-O(1)	1,954(5)
Ni(1)-O(2)	1,962(5)	Ni(1)-In(1)	3,1364(8)
O(1)-C(10)	1,439(9)	C(10)-C(13)	1,483(16)
C(10)-C(12)	1,487(16)	C(10)-C(11)	1,512(15)
O(2)-C(20)	1,438(9)	C(20)-C(22)	1,472(14)
C(20)-C(21)	1,494(15)	C(20)-C(23)	1,513(14)
O(3)-C(30)	1,430(12)	C(30)-C(31)	1,404(18)
C(30)-C(33)	1,44(2)	C(30)-C(32)	1,442(18)
O(4)-C(40)	1,392(11)	C(40)-C(41)	1,462(15)
C(40)-C(42)	1,497(15)	C(40)-C(43)	1,572(15)
O(3)-In(1)-O(4)	113,1(3)	O(3)-In(1)-O(2)	125,2(3)
O(4)-In(1)-O(2)	106,3(3)	O(3)-In(1)-O(1)	124,5(4)
O(4)-In(1)-O(1)	106,5(3)	O(2)-In(1)-O(1)	74,97(19)
O(3)-In(1)-Ni(1)	140,6(3)	O(4)-In(1)-Ni(1)	106,27(19)
O(2)-In(1)-Ni(1)	37,78(13)	O(1)-In(1)-Ni(1)	37,66(13)
O(1)-Ni(1)-O(1)	122,8(3)	O(1)-Ni(1)-O(2)	81,1(2)
O(1)-Ni(1)-O(2)	125,9(2)	O(1)-Ni(1)-O(2)	125,9(2)
O(1)-Ni(1)-O(2)	81,1(2)	O(2)-Ni(1)-O(2)	126,4(3)
O(1)-Ni(1)-In(1)	41,07(14)	O(1)-Ni(1)-In(1)	132,84(15)
O(2)-Ni(1)-In(1)	40,58(14)	O(2)-Ni(1)-In(1)	146,02(14)
O(1)-Ni(1)-In(1)	132,84(15)	O(1)-Ni(1)-In(1)	41,06(14)
O(2)-Ni(1)-In(1)	146,02(14)	O(2)-Ni(1)-In(1)	40,58(14)
In(1)-Ni(1)-In(1)	171,13(5)	C(10)-O(1)-Ni(1)	131,1(5)
C(10)-O(1)-In(1)	126,4(5)	Ni(1)-O(1)-In(1)	101,3(2)
O(1)-C(10)-C(13)	109,5(9)	O(1)-C(10)-C(12)	107,9(8)
C(13)-C(10)-C(12)	110,7(13)	O(1)-C(10)-C(11)	107,9(8)
C(13)-C(10)-C(11)	109,8(9)	C(12)-C(10)-C(11)	111,0(12)
C(20)-O(2)-Ni(1)	130,2(5)	C(20)-O(2)-In(1)	127,8(4)
Ni(1)-O(2)-In(1)	101,6(2)	O(2)-C(20)-C(22)	108,5(7)
O(2)-C(20)-C(21)	110,2(8)	C(22)-C(20)-C(21)	107,4(11)
O(2)-C(20)-C(23)	108,1(7)	C(22)-C(20)-C(23)	114,1(11)
C(21)-C(20)-C(23)	108,5(9)	C(30)-O(3)-In(1)	132,4(7)
C(31)-C(30)-O(3)	101,2(11)	C(31)-C(30)-C(33)	112,7(14)
O(3)-C(30)-C(33)	101,3(12)	C(31)-C(30)-C(32)	116,3(14)

O(3)-C(30)-C(32)	100,5(12)	C(33)-C(30)-C(32)	120,4(17)
C(40)-O(4)-In(1)	120,7(6)	O(4)-C(40)-C(41)	114,8(9)
O(4)-C(40)-C(42)	112,7(8)	C(41)-C(40)-C(42)	113,4(10)
O(4)-C(40)-C(43)	103,8(8)	C(41)-C(40)-C(43)	107,1(10)
C(42)-C(40)-C(43)	103,6(10)		

Tabelle 22. [NiIn₂(O^tBu)₈]:

Uij-Werte des Temperaturfaktors : $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ni(1)	33,2(6)	324(6)	36,2(7)	0	6(5)	0
In(1)	44,5(4)	45,1(4)	50	-9,6(2)	-7,7(2)	12,8(2)
O(1)	40(3)	37(3)	41(3)	-8(2)	6(2)	8(2)
O(2)	38(3)	44(3)	35(3)	-7(2)	2(2)	13(2)
O(3)	79(6)	121(7)	105(7)	44(6)	-20(5)	-33(5)
O(4)	68(4)	76(5)	63(4)	19(4)	0(3)	-1(4)
C(10)	46(5)	51(5)	69(6)	-24(4)	12(4)	6(4)
C(11)	164(14)	72(7)	61(7)	-24(6)	37(8)	32(8)
C(12)	67(8)	185(18)	31(3)	-180(2)	79(13)	-28(10)
C(13)	177(16)	51(6)	89(9)	-14(6)	-10(9)	35(8)
C(20)	55(5)	45(4)	47(4)	-6(4)	13(4)	14(4)
C(21)	111(10)	56(6)	120(11)	-18(7)	32(8)	-2(7)
C(22)	222(19)	131(12)	52(6)	10(7)	53(9)	103(13)
C(23)	50(6)	75(8)	177(14)	-51(9)	32(7)	11(5)
C(30)	62(5)	56(5)	49(5)	9(4)	9(4)	-2(4)
C(31)	124(13)	122(13)	150(15)	-74(12)	-46(11)	34(11)
C(32)	76(11)	340(4)	220(2)	140(2)	52(13)	87(16)
C(33)	210(2)	240(3)	162(19)	-130(2)	40(17)	-90(2)
C(40)	46(5)	49(5)	63(5)	11(4)	-3(4)	-1(4)
C(41)	85(8)	122(11)	71(7)	16(7)	5(6)	41(8)
C(42)	96(9)	102(9)	52(6)	-2(6)	0(6)	9(7)
C(43)	98(10)	121(12)	114(11)	60(10)	-6(8)	-33(9)

Restliche Daten der Einkristallstrukturbest. von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$

Tabelle 23. Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$.
 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U_{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Co	0	901(1)	0	53(1)
K	1682(1)	0	2166(2)	88(1)
O(1)	710(3)	0	-644(4)	53(1)
O(2)	849(2)	1315(2)	1536(4)	75(1)
C(1)	1252(4)	0	-1796(8)	64(2)
C(2)	688(7)	0	-3278(9)	90(2)
C(3)	1831(4)	734(4)	-1616(9)	92(2)
C(4)	981(4)	2007(3)	2386(6)	79(1)
C(5)	1450(6)	1788(6)	3934(9)	133(3)
C(6)	115(7)	2374(6)	2527(12)	145(4)
C(7)	1572(10)	2534(6)	1674(17)	200(7)
C(8)	3938(14)	0	1410(30)	213(9)
C(9)	3870(9)	669(10)	2280(18)	180(5)
C(10)	3800(8)	711(8)	3593(16)	155(4)
C(11)	3749(13)	0	4350(30)	168(6)
C(12)	3700(20)	0	5660(40)	308(17)

Tabelle 24. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für $[K_2Co_2(\mu_3-O^tBu)_2(\mu_2-O^tBu)_4(tol)_2]$.

Co-O(2)#1	1,897(3)	Co-O(2)	1,897(3)
Co-O(1)	2,026(3)	Co-O(1)#2	2,026(2)
Co-K#2	3,3731(15)	Co-K	3,3732(15)
K-O(2)	2,612(4)	K-O(2)#3	2,612(4)
K-O(1)	2,755(4)	K-Co#2	3,3731(15)
K-C(11)	3,48(2)	K-C(5)#3	3,505(9)
K-C(10)	3,527(13)	K-C(10)#3	3,527(13)
K-C(9)	3,532(15)	K-C(9)#3	3,532(15)
O(1)-C(1)	1,432(7)	O(1)-Co#2	2,026(3)
O(2)-C(4)	1,415(6)	C(1)-C(2)	1,487(11)
C(1)-C(3)#3	1,534(7)	C(1)-C(3)	1,534(7)
C(4)-C(6)	1,493(10)	C(4)-C(7)	1,495(11)
C(4)-C(5)	1,526(10)	C(8)-C(9)#3	1,404(19)
C(8)-C(9)	1,404(19)	C(9)-C(10)	1,216(17)
C(10)-C(11)	1,408(15)	C(11)-C(12)	1,21(3)
C(11)-C(10)#3	1,408(15)		
O(2)#1-Co-O(2)	136,0(2)	O(2)#1-Co-O(1)	114,32(16)
O(2)-Co-O(1)	99,14(16)	O(2)#1-Co-O(1)#2	99,14(16)
O(2)-Co-O(1)#2	114,32(16)	O(1)-Co-O(1)#2	80,70(16)
O(2)#1-Co-K#2	50,41(11)	O(2)-Co-K#2	168,52(13)
O(1)-Co-K#2	83,09(11)	O(1)#2-Co-K#2	54,73(12)
O(2)#1-Co-K	168,51(13)	O(2)-Co-K	50,41(11)
O(1)-Co-K	54,72(12)	O(1)#2-Co-K	83,09(11)
K#2-Co-K	125,51(3)	O(2)-K-O(2)#3	119,33(16)
O(2)-K-O(1)	67,59(9)	O(2)#3-K-O(1)	67,59(9)
O(2)-K-Co#2	87,80(8)	O(2)#3-K-Co#2	34,04(7)
O(1)-K-Co#2	36,90(5)	O(2)-K-Co	34,04(7)
O(2)#3-K-Co	87,80(8)	O(1)-K-Co	36,90(5)
Co#2-K-Co	54,49(3)	O(2)-K-C(11)	119,92(8)
O(2)#3-K-C(11)	119,92(8)	O(1)-K-C(11)	148,0(4)
Co#2-K-C(11)	152,14(8)	Co-K-C(11)	152,14(8)
O(2)-K-C(5)#3	140,8(2)	O(2)#3-K-C(5)#3	42,68(16)
O(1)-K-C(5)#3	110,27(15)	Co#2-K-C(5)#3	75,23(15)
Co-K-C(5)#3	123,10(16)	C(11)-K-C(5)#3	83,4(2)

O(2)-K-C(10)	100,1(2)	O(2)#3-K-C(10)	140,5(2)
O(1)-K-C(10)	132,8(2)	Co#2-K-C(10)	162,4(2)
Co-K-C(10)	129,5(2)	C(11)-K-C(10)	23,2(2)
C(5)#3-K-C(10)	106,6(3)	O(2)-K-C(10)#3	140,5(2)
O(2)#3-K-C(10)#3	100,1(2)	O(1)-K-C(10)#3	132,8(2)
Co#2-K-C(10)#3	129,5(2)	Co-K-C(10)#3	162,4(2)
C(11)-K-C(10)#3	23,2(2)	C(5)#3-K-C(10)#3	71,4(3)
C(10)-K-C(10)#3	40,4(4)	O(2)-K-C(9)	99,1(3)
O(2)#3-K-C(9)	135,9(3)	O(1)-K-C(9)	113,9(3)
Co#2-K-C(9)	143,6(3)	Co-K-C(9)	120,5(3)
C(11)-K-C(9)	37,2(4)	C(5)#3-K-C(9)	115,6(3)
C(10)-K-C(9)	19,8(3)	C(10)#3-K-C(9)	44,3(3)
O(2)-K-C(9)#3	135,9(3)	O(2)#3-K-C(9)#3	99,1(3)
O(1)-K-C(9)#3	113,9(3)	Co#2-K-C(9)#3	120,5(3)
Co-K-C(9)#3	143,6(3)	C(11)-K-C(9)#3	37,2(4)
C(5)#3-K-C(9)#3	82,2(3)	C(10)-K-C(9)#3	44,3(3)
C(10)#3-K-C(9)#3	19,8(3)	C(9)-K-C(9)#3	37,9(5)
C(1)-O(1)-Co#2	127,45(13)	C(1)-O(1)-Co	127,45(13)
Co#2-O(1)-Co	99,30(16)	C(1)-O(1)-K	112,6(4)
Co#2-O(1)-K	88,37(12)	Co-O(1)-K	88,37(12)
C(4)-O(2)-Co	137,9(4)	C(4)-O(2)-K	125,5(3)
Co-O(2)-K	95,55(13)	O(1)-C(1)-C(2)	109,9(6)
O(1)-C(1)-C(3)#3	108,3(4)	C(2)-C(1)-C(3)#3	110,1(5)
O(1)-C(1)-C(3)	108,3(4)	C(2)-C(1)-C(3)	110,1(5)
C(3)#3-C(1)-C(3)	110,2(7)	O(2)-C(4)-C(6)	110,1(5)
O(2)-C(4)-C(7)	108,5(6)	C(6)-C(4)-C(7)	112,9(9)
O(2)-C(4)-C(5)	107,7(6)	C(6)-C(4)-C(5)	109,0(7)
C(7)-C(4)-C(5)	108,4(8)	C(9)#3-C(8)-C(9)	109(2)
C(10)-C(9)-C(8)	129(2)	C(10)-C(9)-K	79,8(10)
C(8)-C(9)-K	82,5(12)	C(9)-C(10)-C(11)	116,6(17)
C(9)-C(10)-K	80,3(10)	C(11)-C(10)-K	76,3(10)
C(12)-C(11)-C(10)	120,0(10)	C(12)-C(11)-C(10)#3	120,0(10)
C(10)-C(11)-C(10)#3	120(2)	C(12)-C(11)-K	112(2)
C(10)-C(11)-K	80,5(10)	C(10)#3-C(11)-K	80,5(10)

Tabelle 25. $[\text{K}_2\text{Co}_2(\mu_3\text{-O}^i\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Bu})_4(\text{tol})_2]$:Uij-Werte des Temperaturfaktors $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Co	56(1)	43(1)	59(1)	0	7(1)	0
K	84(1)	70(1)	99(1)	0	-26(1)	0
O(1)	54(2)	48(2)	59(2)	0	14(2)	0
O(2)	83(2)	56(2)	82(2)	-16(2)	-5(2)	-5(2)
C(1)	67(4)	58(3)	71(4)	0	26(3)	0
C(2)	120(7)	86(5)	68(4)	0	27(4)	0
C(3)	83(4)	85(4)	115(5)	3(3)	41(4)	-20(3)
C(4)	92(4)	59(3)	83(3)	-20(2)	5(3)	-17(2)
C(5)	153(7)	138(7)	99(5)	-39(5)	-13(5)	-22(6)
C(6)	150(8)	117(7)	164(9)	-65(6)	9(7)	20(6)
C(7)	277(15)	117(8)	234(14)	-57(8)	131(12)	-107(9)

Restliche Daten der Einkristallstrukturbest. von $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$ **Tabelle 26.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$.
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U^{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mn	8734(1)	2(1)	5302(1)	17(1)
K	9477(1)	-1211(1)	3314(1)	24(1)
O(1)	9859(1)	715(1)	4517(1)	20(1)
O(2)	7840(1)	-615(1)	4236(1)	26(1)
O(3)	8563(1)	597(1)	6634(1)	26(1)
C(1)	9625(1)	1315(1)	3733(1)	24(1)
C(2)	8738(1)	1875(1)	4105(1)	36(1)
C(3)	9232(1)	895(1)	2706(1)	32(1)
C(4)	10649(1)	1802(1)	3563(1)	38(1)
C(5)	6729(1)	-738(1)	4022(1)	26(1)
C(6)	6280(2)	-1280(1)	4871(2)	48(1)
C(7)	6132(1)	75(1)	3997(2)	41(1)
C(8)	6561(2)	-1163(2)	2960(2)	57(1)
C(9)	7726(1)	886(1)	7221(1)	23(1)
C(10)	8217(2)	1282(1)	8223(1)	45(1)
C(11)	7056(2)	1522(1)	6589(2)	45(1)
C(12)	6982(2)	195(1)	7511(2)	44(1)
O(4)	9531(1)	-2845(1)	3422(1)	43(1)
C(13)	10340(2)	-3457(1)	3412(2)	49(1)
C(14)	8553(2)	-3240(2)	3672(2)	62(1)
C(15A)	10159(5)	-3987(3)	4385(5)	50(1)
C(16A)	9006(4)	-3909(3)	4525(5)	50(1)
C(15B)	9934(4)	-4144(3)	4062(4)	50(1)
C(16B)	8781(4)	-4019(3)	4136(4)	50(1)
O(5)	8788(1)	-1510(1)	1285(1)	47(1)
C(17)	9592(2)	-1831(1)	-277(1)	40(1)
C(18)	9173(2)	-2196(1)	720(1)	44(1)
C(19A)	8293(3)	-1031(2)	530(3)	46(1)
C(20A)	8756(3)	-1216(2)	-537(3)	46(1)
C(19B)	8538(5)	-756(4)	529(5)	46(1)
C(20B)	9256(5)	-874(4)	-316(5)	46(1)

Tabelle 27. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^i\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$.

Mn-O(3)	1,9798(10)	Mn-O(2)	1,809(10)
Mn-O(1)#1	2,1070(9)	Mn-O(1)	2,1151(9)
Mn-K	3,3907(4)	Mn-K#1	3,3936(4)
K-O(2)	2,5961(10)	K-O(3)#1	2,6295(10)
K-O(4)	2,6879(13)	K-O(5)	2,7173(13)
K-O(1)#1	2,9513(10)	K-Mn#1	3,3935(4)
O(1)-C(1)	1,4204(15)	O(1)-Mn#1	2,1069(9)
O(1)-K#1	2,9514(10)	O(2)-C(5)	1,4030(15)
O(3)-C(9)	1,3969(15)	O(3)-K#1	2,6296(10)
C(1)-C(4)	1,528(2)	C(1)-C(2)	1,530(2)
C(1)-C(3)	1,531(2)	C(5)-C(8)	1,524(2)
C(5)-C(7)	1,527(2)	C(5)-C(6)	1,530(2)
C(9)-C(12)	1,522(2)	C(9)-C(10)	1,527(2)
C(9)-C(11)	1,533(2)	O(4)-C(13)	1,421(2)
O(4)-C(14)	1,427(3)	C(13)-C(15B)	1,503(5)
C(13)-C(15A)	1,541(6)	C(14)-C(16B)	1,429(5)
C(14)-C(16A)	1,622(6)	C(15A)-C(16A)	1,457(7)
C(15B)-C(16B)	1,453(6)	O(5)-C(19A)	1,360(4)
O(5)-C(18)	1,434(2)	O(5)-C(19B)	1,587(7)
C(17)-C(20A)	1,472(4)	C(17)-C(18)	1,524(2)
C(17)-C(20B)	1,626(6)	C(19A)-C(20A)	1,536(5)
C(19B)-C(20B)	1,449(9)		
O(3)-Mn-O(2)	139,07(4)	O(3)-Mn-O(1)#1	108,12(4)
O(2)-Mn-O(1)#1	102,53(4)	O(3)-Mn-O(1)	103,82(4)
O(2)-Mn-O(1)	108,52(4)	O(1)#1-Mn-O(1)	78,23(4)
O(3)-Mn-K	167,68(3)	O(2)-Mn-K	49,74(3)
O(1)#1-Mn-K	59,62(3)	O(1)-Mn-K	75,94(3)
O(3)-Mn-K#1	50,64(3)	O(2)-Mn-K#1	168,05(3)
O(1)#1-Mn-K#1	75,95(3)	O(1)-Mn-K#1	59,53(3)
K-Mn-K#1	122,256(8)	O(2)-K-O(3)#1	126,19(3)
O(2)-K-O(4)	111,79(4)	O(3)#1-K-O(4)	111,19(4)
O(2)-K-O(5)	106,68(4)	O(3)#1-K-O(5)	109,41(4)
O(4)-K-O(5)	82,77(5)	O(2)-K-O(1)#1	69,86(3)
O(3)#1-K-O(1)#1	70,30(3)	O(4)-K-O(1)#1	102,88(4)

O(5)-K-O(1)#1	174,11(4)	O(2)-K-Mn	35,61(2)
O(3)#1-K-Mn	92,68(2)	O(4)-K-Mn	123,74(3)
O(5)-K-Mn	137,02(3)	O(1)#1-K-Mn	38,017(18)
O(2)-K-Mn#1	92,83(2)	O(3)#1-K-Mn#1	35,60(2)
O(4)-K-Mn#1	122,94(3)	O(5)-K-Mn#1	139,40(3)
O(1)#1-K-Mn#1	38,148(18)	Mn-K-Mn#1	57,744(8)
C(1)-O(1)-Mn#1	126,76(7)	C(1)-O(1)-Mn	127,05(8)
Mn#1-O(1)-Mn	101,77(4)	C(1)-O(1)-K#1	120,07(8)
Mn#1-O(1)-K#1	82,36(3)	Mn-O(1)-K#1	82,32(3)
C(5)-O(2)-Mn	135,36(8)	C(5)-O(2)-K	129,97(8)
Mn-O(2)-K	94,64(4)	C(9)-O(3)-Mn	138,25(8)
C(9)-O(3)-K#1	124,82(8)	Mn-O(3)-K#1	93,76(4)
O(1)-C(1)-C(4)	108,98(11)	O(1)-C(1)-C(2)	108,68(10)
C(4)-C(1)-C(2)	110,33(13)	O(1)-C(1)-C(3)	109,28(11)
C(4)-C(1)-C(3)	109,93(12)	C(2)-C(1)-C(3)	109,62(13)
O(2)-C(5)-C(8)	108,73(12)	O(2)-C(5)-C(7)	110,30(12)
C(8)-C(5)-C(7)	109,91(16)	O(2)-C(5)-C(6)	109,92(13)
C(8)-C(5)-C(6)	108,91(16)	C(7)-C(5)-C(6)	109,06(14)
O(3)-C(9)-C(12)	110,83(13)	O(3)-C(9)-C(10)	108,60(11)
C(12)-C(9)-C(10)	109,44(14)	O(3)-C(9)-C(11)	110,39(12)
C(12)-C(9)-C(11)	108,54(14)	C(10)-C(9)-C(11)	109,00(15)
C(13)-O(4)-C(14)	106,91(15)	C(13)-O(4)-K	136,14(12)
C(14)-O(4)-K	116,48(12)	O(4)-C(13)-C(15B)	105,4(2)
O(4)-C(13)-C(15A)	104,8(2)	C(15B)-C(13)-C(15A)	20,7(2)
O(4)-C(14)-C(16B)	110,4(2)	O(4)-C(14)-C(16A)	101,0(2)
C(16B)-C(14)-C(16A)	20,8(2)	C(16A)-C(15A)-C(13)	103,8(4)
C(15A)-C(16A)-C(14)	106,4(4)	C(16B)-C(15B)-C(13)	107,0(3)
C(14)-C(16B)-C(15B)	105,8(3)	C(19A)-O(5)-C(18)	104,41(19)
C(19A)-O(5)-C(19B)	19,4(3)	C(18)-O(5)-C(19B)	111,6(3)
C(19A)-O(5)-K	132,21(18)	C(18)-O(5)-K	121,57(11)
C(19B)-O(5)-K	118,4(3)	C(20A)-C(17)-C(18)	100,75(19)
C(20A)-C(17)-C(20B)	32,2(2)	C(18)-C(17)-C(20B)	107,8(2)
O(5)-C(18)-C(17)	104,39(16)	O(5)-C(19A)-C(20A)	109,6(3)
C(17)-C(20A)-C(19A)	103,4(2)	C(20B)-C(19B)-O(5)	103,8(5)
C(19B)-C(20B)-C(17)	106,0(4)		

Tabelle 28. $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$:Uij-Werte des Temperaturfaktors $-2\pi^2 [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mn	13(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
K	18(1)	26(1)	26(1)	-7(1)	4(1)	0(1)
O(1)	17(1)	20(1)	24(1)	7(1)	4(1)	2(1)
O(2)	14(1)	34(1)	30(1)	-9(1)	2(1)	-2(1)
O(3)	18(1)	32(1)	27(1)	-9(1)	6(1)	0(1)
C(1)	24(1)	22(1)	26(1)	7(1)	7(1)	2(1)
C(2)	43(1)	30(1)	35(1)	10(1)	9(1)	16(1)
C(3)	35(1)	37(1)	23(1)	4(1)	1(1)	0(1)
C(4)	37(1)	35(1)	41(1)	15(1)	5(1)	-10(1)
C(5)	15(1)	32(1)	31(1)	-10(1)	2(1)	-2(1)
C(6)	29(1)	51(1)	67(1)	6(1)	11(1)	-8(1)
C(7)	23(1)	43(1)	57(1)	-3(1)	1(1)	5(1)
C(8)	26(1)	90(2)	55(1)	-44(1)	-3(1)	-2(1)
C(9)	19(1)	28(1)	21(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(10)	32(1)	69(1)	35(1)	-24(1)	7(1)	-5(1)
C(11)	49(1)	47(1)	41(1)	4(1)	8(1)	24(1)
C(12)	34(1)	50(1)	48(1)	7(1)	12(1)	-11(1)
O(4)	49(1)	27(1)	54(1)	-2(1)	2(1)	5(1)
C(13)	50(1)	32(1)	68(1)	6(1)	22(1)	7(1)
C(14)	39(1)	50(1)	98(2)	-17(1)	3(1)	1(1)
O(5)	40(1)	74(1)	27(1)	-10(1)	4(1)	3(1)
C(17)	42(1)	51(1)	29(1)	-7(1)	9(1)	-9(1)
C(18)	49(1)	53(1)	31(1)	-10(1)	8(1)	-19(1)

Tabelle 29. Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	8088	1554	4216	53
H(2B)	8570	2292	3570	53
H(2C)	8988	2137	4766	53
H(3A)	9795	527	2478	47
H(3B)	9074	1308	2162	47
H(3C)	8576	583	2821	47
H(4A)	10919	2043	4232	56
H(4B)	10485	2236	3050	56
H(4C)	11200	1440	3299	56
H(6A)	6649	-1807	4880	72
H(6B)	5504	-1362	4718	72
H(6C)	6399	-1016	5558	72
H(7A)	6215	332	4691	62
H(7B)	5364	-17	3811	62
H(7C)	6434	432	3472	62
H(8A)	6841	-818	2410	86
H(8B)	5788	-1259	2806	86
H(8C)	6945	-1684	2982	86
H(10A)	8666	884	8619	68
H(10B)	7637	1470	8655	68
H(10C)	8662	1748	8037	68
H(11A)	7525	1972	6396	68
H(11B)	6486	1731	7018	68
H(11C)	6729	1270	5950	68
H(12A)	6650	-49	6868	66
H(12B)	6417	407	7942	66
H(12C)	7402	-220	7909	66
H(13A)	11070	-3211	3462	59
H(13B)	10259	-3785	2760	59
H(14A)	8193	-3502	3045	74
H(14B)	8046	-2856	3983	74

H(15A)	10357	-4562	4259	60
H(15B)	10588	-3783	5010	60
H(16A)	8880	-3726	5248	60
H(16B)	8639	-4439	4401	60
H(15C)	10071	-4674	3723	60
H(15D)	10304	-4142	4772	60
H(16C)	8366	-4451	3750	60
H(16D)	8590	-4024	4880	60
H(17A)	10312	-1578	-142	48
H(17B)	9630	-2243	-841	48
H(18A)	8580	-2587	548	53
H(18B)	9757	-2480	1136	53
H(19A)	8411	-450	711	55
H(19B)	7506	-1137	490	55
H(20A)	8191	-1435	-1042	55
H(20B)	9072	-722	-840	55
H(19C)	7773	-758	258	55
H(19D)	8694	-235	900	55
H(20A)	9903	-525	-211	55
H(20B)	8884	-738	-1002	55

Restliche Daten der Einkristallstrukturbest. von $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$

Tabelle 30. Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$.
 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U^{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Fe	3721(1)	4(1)	5299(1)	17(1)
K	5513(1)	1207(1)	6654(1)	23(1)
O(1)	4858(1)	666(1)	4512(1)	19(1)
O(2)	3550(1)	615(1)	6570(1)	26(1)
O(3)	2859(1)	-633(1)	4287(1)	25(1)
O(4)	6218(1)	1493(1)	8700(1)	43(1)
O(5)	5458(1)	2843(1)	6592(1)	40(1)
C(1)	4625(1)	1277(1)	3734(1)	22(1)
C(2)	3754(1)	1846(1)	4119(1)	32(1)
C(4)	5658(1)	1761(1)	3566(1)	34(1)
C(3)	4221(1)	875(1)	2695(1)	30(1)
C(5)	2725(1)	887(1)	7191(1)	22(1)
C(6)	3250(1)	1243(1)	8215(1)	39(1)
C(8)	2053(2)	1547(1)	6603(2)	40(1)
C(7)	1979(2)	186(1)	7450(2)	40(1)
C(9)	1742(1)	-742(1)	4053(1)	26(1)
C(10)	1283(2)	-1305(1)	4880(2)	44(1)
C(11)	1578(2)	-1133(2)	2961(2)	52(1)
C(12)	1162(1)	76(1)	4052(2)	35(1)
C(13)	5849(2)	2182(1)	9271(1)	40(1)
C(14)	5416(2)	1824(1)	10270(1)	35(1)
C(15A)	6248(3)	1188(2)	10531(3)	40(1)
C(15B)	5786(5)	884(4)	10336(5)	40(1)
C(16)	6650(2)	931(2)	9468(2)	67(1)
C(17)	6439(2)	3235(2)	6341(2)	55(1)
C(18A)	6201(4)	4010(3)	5858(4)	46(1)
C(19A)	4882(4)	4005(3)	5651(4)	46(1)
C(18B)	5999(4)	3883(3)	5449(5)	46(1)
C(19B)	5075(5)	4174(4)	5991(5)	46(1)
C(20)	4649(2)	3455(1)	6591(2)	46(1)

Tabelle 31. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$.

Fe-O(2)	1,9171(10)	Fe-O(3)	1,9199(11)
Fe-O(1)#1	2,0728(10)	Fe-O(1)	2,0810(9)
Fe-K#1	3,3533(4)	Fe-K	3,3534(4)
K-O(3)#1	2,5817(10)	K-O(2)	2,6100(11)
K-O(5)	2,6917(14)	K-O(4)	2,7139(13)
K-O(1)	2,9112(11)	K-Fe#1	3,3533(4)
K-C(3)#1	3,5302(18)	O(1)-C(1)	1,4211(17)
O(1)-Fe#1	2,0728(10)	O(2)-C(5)	1,3997(16)
O(3)-C(9)	1,4042(17)	O(3)-K#1	2,5817(10)
O(4)-C(16)	1,419(3)	O(4)-C(13)	1,433(2)
O(5)-C(20)	1,418(2)	O(5)-C(17)	1,426(3)
C(1)-C(3)	1,524(2)	C(1)-C(2)	1,531(2)
C(1)-C(4)	1,531(2)	C(5)-C(7)	1,525(2)
C(5)-C(6)	1,525(2)	C(5)-C(8)	1,529(2)
C(9)-C(11)	1,523(2)	C(9)-C(12)	1,523(2)
C(9)-C(10)	1,533(3)	C(13)-C(14)	1,521(2)
C(14)-C(15A)	1,488(4)	C(14)-C(15B)	1,613(6)
C(15A)-C(16)	1,522(4)	C(15B)-C(16)	1,582(6)
C(17)-C(18A)	1,435(5)	C(17)-C(18B)	1,617(6)
C(18A)-C(19A)	1,635(7)	C(19A)-C(20)	1,535(5)
C(18B)-C(19B)	1,451(7)	C(19B)-C(20)	1,516(6)
O(2)-Fe-O(3)	139,11(4)	O(2)-Fe-O(1)#1	108,72(4)
O(3)-Fe-O(1)#1	102,48(4)	O(2)-Fe-O(1)	103,96(4)
O(3)-Fe-O(1)	109,28(4)	O(1)#1-Fe-O(1)	74,89(4)
O(2)-Fe-K#1	168,17(3)	O(3)-Fe-K#1	50,06(3)
O(1)#1-Fe-K#1	59,45(3)	O(1)-Fe-K#1	74,16(3)
O(2)-Fe-K	50,90(3)	O(3)-Fe-K	168,62(3)
O(1)#1-Fe-K	74,24(3)	O(1)-Fe-K	59,42(3)
K#1-Fe-K	121,092(8)	O(3)#1-K-O(2)	126,56(4)
O(3)#1-K-O(5)	111,74(4)	O(2)-K-O(5)	110,51(4)
O(3)#1-K-O(4)	106,88(4)	O(2)-K-O(4)	110,05(4)
O(5)-K-O(4)	81,96(5)	O(3)#1-K-O(1)	68,79(3)
O(2)-K-O(1)	69,36(3)	O(5)-K-O(1)	105,88(4)
O(4)-K-O(1)	171,94(4)	O(3)#1-K-Fe#1	34,76(2)

O(2)-K-Fe#1	93,18(2)	O(5)-K-Fe#1	125,42(3)
O(4)-K-Fe#1	135,62(3)	O(1)-K-Fe#1	37,819(19)
O(3)#1-K-Fe	93,34(3)	O(2)-K-Fe	34,75(2)
O(5)-K-Fe	124,08(3)	O(4)-K-Fe	138,43(3)
O(1)-K-Fe	37,981(19)	Fe#1-K-Fe	58,907(8)
O(3)#1-K-C(3)#1	71,92(4)	O(2)-K-C(3)#1	73,74(4)
O(5)-K-C(3)#1	167,76(4)	O(4)-K-C(3)#1	85,81(4)
O(1)-K-C(3)#1	86,35(3)	Fe#1-K-C(3)#1	64,50(3)
Fe-K-C(3)#1	66,14(3)	C(1)-O(1)-Fe#1	125,91(8)
C(1)-O(1)-Fe	125,96(8)	Fe#1-O(1)-Fe	105,11(4)
C(1)-O(1)-K	117,26(8)	Fe#1-O(1)-K	82,73(3)
Fe-O(1)-K	82,60(3)	C(5)-O(2)-Fe	139,59(9)
C(5)-O(2)-K	124,54(9)	Fe-O(2)-K	94,35(4)
C(9)-O(3)-Fe	134,81(9)	C(9)-O(3)-K#1	129,92(9)
Fe-O(3)-K#1	95,17(4)	C(16)-O(4)-C(13)	106,74(15)
C(16)-O(4)-K	128,41(15)	C(13)-O(4)-K	121,61(12)
C(20)-O(5)-C(17)	106,85(16)	C(20)-O(5)-K	136,43(12)
C(17)-O(5)-K	115,94(13)	O(1)-C(1)-C(3)	109,23(12)
O(1)-C(1)-C(2)	109,12(11)	C(3)-C(1)-C(2)	109,93(13)
O(1)-C(1)-C(4)	109,31(12)	C(3)-C(1)-C(4)	109,60(13)
C(2)-C(1)-C(4)	109,63(14)	O(2)-C(5)-C(7)	110,57(14)
O(2)-C(5)-C(6)	108,28(12)	C(7)-C(5)-C(6)	109,74(14)
O(2)-C(5)-C(8)	110,26(13)	C(7)-C(5)-C(8)	108,86(14)
C(6)-C(5)-C(8)	109,12(15)	O(3)-C(9)-C(11)	108,42(12)
O(3)-C(9)-C(12)	110,20(13)	C(11)-C(9)-C(12)	109,71(16)
O(3)-C(9)-C(10)	109,62(14)	C(11)-C(9)-C(10)	109,15(17)
C(12)-C(9)-C(10)	109,71(14)	O(4)-C(13)-C(14)	104,66(16)
C(15A)-C(14)-C(13)	100,34(18)	C(15A)-C(14)-C(15B)	29,0(2)
C(13)-C(14)-C(15B)	107,4(2)	C(14)-C(15A)-C(16)	105,1(2)
C(16)-C(15B)-C(14)	96,8(3)	O(4)-C(16)-C(15A)	107,0(2)
O(4)-C(16)-C(15B)	105,4(3)	C(15A)-C(16)-C(15B)	29,3(2)
O(5)-C(17)-C(18A)	110,0(2)	O(5)-C(17)-C(18B)	101,5(3)
C(18A)-C(17)-C(18B)	21,5(2)	C(17)-C(18A)-C(19A)	103,7(3)
C(20)-C(19A)-C(18A)	96,6(3)	C(19B)-C(18B)-C(17)	97,4(4)
C(18B)-C(19B)-C(20)	106,7(4)	O(5)-C(20)-C(19B)	106,6(2)
O(5)-C(20)-C(19A)	104,5(2)	C(19B)-C(20)-C(19A)	20,9(2)

Tabelle 32. $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^i\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$:Uij-Werte des Temperaturfaktors : $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Fe	11(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
K	16(1)	28(1)	25(1)	-6(1)	4(1)	0(1)
O(1)	15(1)	22(1)	22(1)	5(1)	4(1)	2(1)
O(2)	16(1)	34(1)	28(1)	-12(1)	7(1)	0(1)
O(3)	11(1)	36(1)	29(1)	-10(1)	2(1)	-2(1)
O(4)	34(1)	70(1)	25(1)	-9(1)	3(1)	4(1)
O(5)	43(1)	28(1)	48(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(1)	19(1)	20(1)	28(1)	8(1)	8(1)	3(1)
C(2)	36(1)	29(1)	31(1)	8(1)	9(1)	13(1)
C(4)	30(1)	34(1)	36(1)	14(1)	5(1)	-7(1)
C(3)	32(1)	37(1)	22(1)	3(1)	2(1)	1(1)
C(5)	17(1)	30(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(6)	28(1)	58(1)	30(1)	-16(1)	7(1)	-3(1)
C(8)	42(1)	39(1)	39(1)	0(1)	5(1)	16(1)
C(7)	29(1)	52(1)	38(1)	8(1)	6(1)	-11(1)
C(9)	12(1)	34(1)	31(1)	-9(1)	2(1)	-2(1)
C(10)	26(1)	41(1)	64(1)	2(1)	13(1)	-6(1)
C(11)	22(1)	82(2)	50(1)	-36(1)	-3(1)	-2(1)
C(12)	21(1)	43(1)	41(1)	-3(1)	2(1)	5(1)
C(13)	44(1)	49(1)	28(1)	-8(1)	7(1)	-16(1)
C(14)	35(1)	45(1)	26(1)	-5(1)	6(1)	-5(1)
C(16)	62(2)	102(2)	37(1)	-5(1)	1(1)	43(2)
C(20)	44(1)	35(1)	64(1)	7(1)	21(1)	7(1)

Tabelle 33. Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[\text{K}_2\text{Fe}_2(\mu_3\text{-O}^i\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Bu})_4(\text{thf})_4]$

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3098	1533	4237	47
H(2B)	3584	2265	3582	47
H(2C)	4021	2105	4784	47
H(4A)	5931	2003	4241	50
H(4B)	5494	2194	3045	50
H(4C)	6209	1398	3304	50
H(3A)	4780	507	2457	45
H(3B)	4063	1294	2155	45
H(3C)	3560	565	2804	45
H(6A)	3701	828	8585	58
H(6B)	2684	1421	8672	58
H(6C)	3702	1709	8047	58
H(8A)	2526	2001	6435	60
H(8B)	1490	1740	7052	60
H(8C)	1714	1321	5944	60
H(7A)	1643	-41	6790	59
H(7B)	1413	385	7892	59
H(7C)	2402	-238	7834	59
H(10A)	1648	-1833	4868	65
H(10B)	503	-1379	4715	65
H(10C)	1403	-1062	5586	65
H(11A)	1863	-773	2428	77
H(11B)	802	-1225	2792	77
H(11C)	1962	-1655	2962	77
H(12A)	1238	313	4764	53
H(12B)	391	-3	3843	53
H(12C)	1481	443	3547	53
H(13A)	5271	2476	8848	48
H(13B)	6454	2563	9451	48
H(14A)	5393	2235	10842	42
H(14B)	4686	1585	10128	42
H(15A)	5925	721	10891	48

H(15B)	6850	1411	10999	48
H(15C)	6118	736	11045	48
H(15D)	5184	506	10133	48
H(16A)	7452	940	9497	81
H(16B)	6400	373	9286	81
H(17A)	6828	2890	5848	66
H(17B)	6913	3311	6995	66
H(18A)	6558	4067	5182	55
H(18B)	6441	4461	6338	55
H(19A)	4562	4554	5711	55
H(19B)	4642	3759	4959	55
H(18C)	6531	4319	5338	55
H(18D)	5780	3618	4764	55
H(19C)	4507	4384	5473	55
H(19D)	5297	4617	6489	55
H(20A)	4703	3765	7264	56
H(20B)	3915	3213	6492	56

Restliche Daten der Einkristallstrukturbest. von $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$

Tabelle 34. Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für $[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$.
 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U^{ij} Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mn	88(1)	1308(1)	1267(1)	38(1)
Na	-1723(3)	1116(3)	-1178(3)	48(1)
O(1)	772(5)	584(5)	-631(4)	38(1)
O(3)	1697(7)	1047(6)	2364(5)	50(1)
O(2)	-1471(6)	2364(6)	965(5)	49(1)
O(4)	-2574(8)	2192(8)	-2451(7)	74(2)
C(1)	2016(8)	1005(8)	-1088(7)	43(2)
C(2)	3417(9)	585(10)	-590(9)	56(2)
C(3)	1936(11)	375(12)	-2577(8)	67(3)
C(4)	2014(12)	2473(9)	-633(12)	69(3)
C(5)	-2052(11)	3556(9)	1713(10)	60(2)
C(6)	2497(10)	1853(10)	3489(8)	56(2)
C(7)	3938(14)	1175(16)	3551(13)	104(5)
C(8)	2879(18)	3136(14)	3457(12)	96(4)
C(9)	1584(17)	1988(14)	4632(9)	93(4)
C(10)	-3480(20)	3720(20)	1066(19)	175(12)
C(11)	-1011(18)	4636(13)	1760(18)	111(5)
C(12)	-2320(30)	3610(19)	3003(15)	182(13)
C(13)	-3988(14)	2705(18)	-2571(16)	114(6)
C(14)	-3799(16)	3591(13)	-3144(13)	93(4)
C(15)	-2438(15)	3132(15)	-3959(13)	93(4)
C(16)	-1651(17)	2338(17)	-3361(16)	112(5)

Tabelle 35. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$.

Mn-O(2)	1,971(5)	Mn-O(3)	1,984(5)
Mn-O(1)#1	2,105(6)	Mn-O(1)	2,111(5)
Mn-Na	3,098(3)	Mn-Na#1	3,103(3)
Mn-Mn#1	3,214(3)	Na-O(3)#1	2,284(7)
Na-O(2)	2,284(6)	Na-O(4)	2,337(7)
Na-O(1)	2,481(6)	Na-Mn#1	3,103(3)
O(1)-C(1)	1,427(9)	O(1)-Mn#1	2,105(6)
O(3)-C(6)	1,410(10)	O(3)-Na#1	2,284(7)
O(2)-C(5)	1,406(10)	O(4)-C(16)	1,422(16)
O(4)-C(13)	1,446(13)	C(1)-C(4)	1,533(13)
C(1)-C(2)	1,532(11)	C(1)-C(3)	1,554(12)
C(5)-C(12)	1,475(18)	C(5)-C(10)	1,518(18)
C(5)-C(11)	1,526(17)	C(6)-C(8)	1,504(18)
C(6)-C(9)	1,535(14)	C(6)-C(7)	1,545(15)
C(13)-C(14)	1,41(2)	C(14)-C(15)	1,556(18)
C(15)-C(16)	1,493(18)		
O(2)-Mn-O(3)	150,9(2)	O(2)-Mn-O(1)#1	106,9(2)
O(3)-Mn-O(1)#1	94,8(2)	O(2)-Mn-O(1)	95,3(2)
O(3)-Mn-O(1)	107,3(2)	O(1)#1-Mn-O(1)	80,6(2)
O(2)-Mn-Na	47,42(17)	O(3)-Mn-Na	159,84(17)
O(1)#1-Mn-Na	79,36(15)	O(1)-Mn-Na	52,87(14)
O(2)-Mn-Na#1	159,4(2)	O(3)-Mn-Na#1	47,31(18)
O(1)#1-Mn-Na#1	52,79(14)	O(1)-Mn-Na#1	79,15(15)
Na-Mn-Na#1	117,55(7)	O(2)-Mn-Mn#1	104,57(18)
O(3)-Mn-Mn#1	104,49(17)	O(1)#1-Mn-Mn#1	40,39(13)
O(1)-Mn-Mn#1	40,24(15)	Na-Mn-Mn#1	58,85(7)
Na#1-Mn-Mn#1	58,70(7)	O(3)#1-Na-O(2)	134,1(2)
O(3)#1-Na-O(4)	110,3(3)	O(2)-Na-O(4)	114,6(3)
O(3)#1-Na-O(1)	78,3(2)	O(2)-Na-O(1)	78,5(2)
O(4)-Na-O(1)	132,2(3)	O(3)#1-Na-Mn	100,79(17)
O(2)-Na-Mn	39,45(14)	O(4)-Na-Mn	146,5(3)
O(1)-Na-Mn	42,71(12)	O(3)#1-Na-Mn#1	39,68(14)
O(2)-Na-Mn#1	100,42(17)	O(4)-Na-Mn#1	143,0(2)
O(1)-Na-Mn#1	42,49(14)	Mn-Na-Mn#1	62,45(7)
C(1)-O(1)-Mn#1	126,9(4)	C(1)-O(1)-Mn	127,0(5)

Mn#1-O(1)-Mn	99,4(2)	C(1)-O(1)-Na	120,2(4)
Mn#1-O(1)-Na	84,7(2)	Mn-O(1)-Na	84,42(17)
C(6)-O(3)-Mn	134,6(5)	C(6)-O(3)-Na#1	132,3(5)
Mn-O(3)-Na#1	93,0(2)	C(5)-O(2)-Mn	134,1(6)
C(5)-O(2)-Na	131,9(6)	Mn-O(2)-Na	93,1(2)
C(16)-O(4)-C(13)	109,2(9)	C(16)-O(4)-Na	119,4(7)
C(13)-O(4)-Na	131,2(7)	O(1)-C(1)-C(4)	109,2(6)
O(1)-C(1)-C(2)	109,9(6)	C(4)-C(1)-C(2)	110,4(8)
O(1)-C(1)-C(3)	108,9(7)	C(4)-C(1)-C(3)	109,9(8)
C(2)-C(1)-C(3)	108,6(7)	O(2)-C(5)-C(12)	110,1(9)
O(2)-C(5)-C(10)	108,9(9)	C(12)-C(5)-C(10)	109,4(17)
O(2)-C(5)-C(11)	109,2(8)	C(12)-C(5)-C(11)	112,2(15)
C(10)-C(5)-C(11)	106,9(15)	O(3)-C(6)-C(8)	111,9(8)
O(3)-C(6)-C(9)	107,6(8)	C(8)-C(6)-C(9)	112,1(10)
O(3)-C(6)-C(7)	106,9(8)	C(8)-C(6)-C(7)	107,9(11)
C(9)-C(6)-C(7)	110,4(11)	C(14)-C(13)-O(4)	107,7(11)
C(13)-C(14)-C(15)	105,0(10)	C(16)-C(15)-C(14)	103,8(10)
O(4)-C(16)-C(15)	107,4(11)		

Tabelle 36. $[\text{Na}_2\text{Mn}_2(\mu_3\text{-O}^t\text{Bu})_2(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_4(\text{thf})_2]$:Uij-Werte des Temperaturfaktors : $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Mn	42(1)	39(1)	38(1)	20(1)	6(1)	10(1)
Na	50(2)	55(2)	49(2)	32(2)	3(1)	14(1)
O(1)	38(3)	45(3)	38(3)	23(3)	8(2)	10(2)
O(3)	60(4)	49(4)	41(3)	16(3)	-5(2)	8(3)
O(2)	49(3)	46(4)	54(3)	22(3)	13(2)	17(3)
O(4)	59(4)	109(6)	93(5)	81(5)	10(3)	23(4)
C(1)	35(4)	52(5)	52(4)	30(4)	8(3)	5(3)
C(2)	44(5)	72(6)	58(5)	33(5)	5(4)	12(4)
C(3)	54(5)	109(9)	50(5)	42(6)	15(4)	4(5)
C(4)	67(6)	57(6)	105(8)	55(6)	23(5)	5(4)
C(5)	66(6)	41(5)	71(6)	18(5)	21(5)	16(4)
C(6)	52(5)	67(6)	42(4)	16(5)	-3(4)	6(4)
C(7)	67(8)	124(12)	93(8)	17(9)	-36(7)	14(7)
C(8)	125(12)	78(9)	73(7)	19(7)	-4(7)	-5(8)
C(9)	126(11)	99(10)	46(5)	19(6)	13(6)	-24(8)
C(10)	157(17)	148(17)	151(15)	-15(14)	-30(14)	116(15)
C(11)	119(11)	61(8)	166(14)	54(10)	56(11)	12(7)
C(12)	350(30)	123(15)	94(10)	48(10)	111(15)	140(20)
C(13)	57(7)	189(17)	148(12)	119(13)	27(7)	46(9)
C(14)	106(10)	89(9)	92(8)	45(8)	-8(7)	43(8)
C(15)	88(8)	112(11)	104(9)	69(9)	12(7)	5(7)
C(16)	87(9)	150(14)	149(12)	108(12)	35(9)	43(9)

Lebenslauf

Name, Vorname Sven Barth
Adresse Schmelzstrasse 71 66450 Bexbach
Geburtsdatum 25.09.1976
Email barth_sven@gmx.de

Werdegang

- Daten seit 01.09.2006
- *Name der Institution* *Universität Würzburg, Institut für Anorganische Chemie*
97074 Würzburg
- Position Doktorand

- Daten seit 01.01.2004
- *Name der Institution* *Leibniz-Institut für Neue Materialien, Abt. für CVD-Technologie*
66123 Saarbrücken
- Position Doktorand

- Daten 09.2003 – 07.2006
- *Name der Institution* *Universität des Saarlandes, Studienkolleg*
66123 Saarbrücken
- Position Lehrer (Chemie)

- Daten 15.01.2003 – 28.07.2003
- *Name der Institution* *Leibniz-Institut für Neue Materialien, Abt. für CVD-Technologie*
66123 Saarbrücken
- Tätigkeitsfeld Diplomarbeit

- Daten 01.05.2002 – 31.12.03
- *Name der Institution* *Leibniz-Institut für Neue Materialien, Abt. für CVD-Technologie*
66123 Saarbrücken
- Tätigkeitsfeld Studentische Hilfskraft

- Daten 01.08.2001 – 31.10.2001
- *Name der Institution* *Universität des Saarlandes, Institut für Physikalische Chemie*
66123 Saarbrücken
- Tätigkeitsfeld Studentische Hilfskraft

Ausbildung

- Daten Oktober 1997 – August 2003
- Name der Institution Universität des Saarlandes, Saarbücken
- Qualifikation Chemie-Diplom
Diplomarbeitsthema: "Übergangsmetallgallate der Form $MGa_2(O^tBu)_8$ (M = Cu, Ni) und deren Einsatz im CVD-Prozess"

- Daten April – Juni 2001
- Name der Institution University of Surrey
Guildford, UK
Vertiefungsarbeit in anorganischer Chemie
Thema: "Fe and Co doped $La_{9.33+x}Si_{6-y}M_yO_{26+z}$ - Apatites for SOFC applications"

- Daten August 1987 – Juli 1996
- Name der Institution Saarpfalz-Gymnasium, Homburg / Saar
- Qualifikation Abitur

- Daten August 1983 – Juli 1987
- Name der Institution Grundschule Niederbexbach
Bexbach

Militär-/ Ersatzdienst

- Daten 01.07.1996 – 31.07.1997 Zivildienst
- Name der Institution Seniorenheim Höcherberg, Bexbach

Veröffentlichungen in begutachteten Zeitschriften

1. "Synthesis and conductivities of the apatite-type systems, $La_{9.33+x}Si_{6-y}M_yO_{26+z}$ ($M=Co, Fe, Mn$) and $La_8Mn_2Si_6O_{26}$ "
J. McFarlane, **S. Barth**, M. Swaffer, J.E.H. Sansom, P.R. Slater, *Ionics*, 2002, **8**, 149.
2. "Synthese, Charakterisierung und Gasphasenverhalten eines neuen Heterometallalkoxids $[NiGa_2(OBu^t)_8]$ "
S. Barth, S. Mathur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 1709.
3. "Vapor Growth of $NiGa_2O_4$ Films: Advantages and Limitations of Single Molecular Source"
S. Mathur, **S. Barth**, H. Shen, *Chem. Vap. Dep.*, 2005, **11**, 11.
4. "Size-Dependent Photoconductance in SnO_2 Nanowires"
S. Mathur, **S. Barth**, H. Shen, J.-C. Pyun, Ulf Werner, *Small*, 2005, **1**, 713.
5. "Nanostructured Films of Iron, Tin and Titanium Oxides By Chemical Vapour Deposition"
S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, **S. Barth**, A. Nilsson, P. Kuhn, *Thin Solid Films*, 2006, **502**, 88.
6. "Size- and Surface-dependent Photoresistance in SnO_2 Nanowires"
S. Mathur, **S. Barth**, J.-C. Pyun, H. Shen, in *Assembly at the Nanoscale - Toward Functional Nanostructured Materials*, edited by Cengiz S. Ozkan, Federico Rosei, Gregory P. Lopinski, Zhong L. Wang (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **910E**, Warrendale, PA, 2006), 0901-Rb15-02.
7. "Four- probe Measurements and Impedance Spectroscopy of Individual SnO_2 Nanowires"
F. Hernandez-Ramirez, J. Rodriguez, O. Casals, A. Tarancon, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, **S. Barth**, S. Mathur, T. Y. Choi, D. Poulikakos, V. Callegari, P. M. Nellen, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5577.

8. *“Electrical Properties of Individual Tin Oxide Nanowires Contacted to Platinum Electrodes”*
F. Hernandez-Ramirez, A. Tarancon, O. Casals, E. Pellicer, J. Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, **S. Barth**, S. Mathur, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 085429.
9. *“Water Vapor Detection with Individual Tin Oxide Nanowires”*
F. Hernandez-Ramirez, **S. Barth**, A. Tarancon, O. Casals, E. Pellicer, J. Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, S. Mathur, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 424016.
10. *“Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays of Controlled Geometry and Tunable Magnetism by Atomic Layer Deposition”*
J. Bachmann, J. Jing, M. Knez, **S. Barth**, H. Shen, S. Mathur, U. Gösele, K. Nielsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9554.
11. *“Plasma-Assisted Modulation of Morphology and Composition in Tin-Oxide Nanostructures for Sensing Applications”*
S. Mathur, R. Ganesan, I. Grobelsek, H. Shen, T. Ruegamer, **S. Barth**, *Adv. Eng. Mater.*, 2007, **9**, 658.
12. *“Portable Microsensors Based on Individual SnO₂ Nanowires”*
F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, A. Tarancon, **S. Barth**, O. Casals, R. Jimenez–Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, M. A. Juli, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, S. Mathur, A. Helwig, J. Spannake, G. Mueller, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 495501.
13. *“Molecule–based Growth of Aligned SnO₂ Nanowires and Branched SnO₂ / V₂O₅ Heterostructures”*
S. Mathur, **S. Barth**, *Small*, 2007, **3**, 2070.
14. *“Chemical Vapor Growth of One-dimensional Magnetite Nanostructures”*
S. Mathur, **S. Barth**, U. Werner, F. Hernandez-Ramirez, A. Romano-Rodriguez, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1550.
15. *“One-Dimensional Semiconductor Nanostructures: Growth, Characterization and Device Applications”*
S. Mathur, **S. Barth**, *Z. Phys. Chem.* 2008, **222**, 307.

16. *"Insight into the Oxygen Diffusion in SnO₂ Nanowires"*
F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, A. Tarancon, **S. Barth**, O. Casals, R. Jimenez–Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, M. A. Juli, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, S. Mathur, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, angenommen.
17. *"Molecular Tailored Bioactivity of TiO₂ surfaces"*
S. Mathur, J. Altmayer, **S. Barth**, M. Mueller, 2008 eingereicht.
18. *"Amplified Electrochemical DNA-Sensing of Nanostructured Metal Oxide Films deposited in Disposable Graphite Electrodes Functionalized by Chemical Vapor Deposition"*
S. Mathur, C. Cavelius, **S. Barth**, J. Altmayer, A. Erdem, 2008 eingereicht.

Veröffentlichungen in anderen Zeitschriften und Tagungsberichte

1. *"Nanostructured Films of Iron, Tin and Titanium Oxides by Chemical Vapour Deposition"*
S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, **S. Barth**, A. Nilsson and P. Kuhn, *Proc. of the 5th ICCG*, 2004, 231.
2. *"Single-Step Molecular Building Block Approach to Nanoscaled AB₂O₄ Spinel Oxides"*
S. Mathur, H. Shen, **S. Barth**, E. Hemmer, T. Ruegamer and C. Cavelius, *Natural Sciences, Chemistry, Chemical Technology, Kyrgyz National University Letters*, 2004, **3**, 108.
3. *"Protective and Bio-compatible Nanostructured Surfaces by CVD Techniques : Controlled Modulation of Surface and Phase Structures"*
S. Mathur, J. Altmayer, E. Hemmer, N. Donia, **S. Barth**, T. Ruegamer, P. Kuhn, C. Cavelius, S. Hao, *6th International Conference on Glass and Plastics: Advanced Coatings for Large-Area or High-Volume Products / ed. M. A. Aegerter, Dresden - Germany*, 2006, 133.

4. “*Electrical Gas Sensor Characterization of Individual Tin Oxide Nanowires Contacted by Focused Ion Beam Techniques*”
F. Hernandez-Ramirez, A. Tarancon, O. Casals, E. Pellicer, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, **S. Barth** and S. Mathur, *Proc. of ACerS MS&T Conference*, 2006.
5. “*Microporous ZrO₂ Film Preparation by Chemical Vapor Deposition*”
S. Mathur, E. Hemmer, **S. Barth**, J. Altmayer, N. Donia, N. Lecerf, I. Kumakiri and R. Bredesen, *Proc. 9th Int. Conf. on Inorganic Membranes* / ed. R. Bredesen and H. Raeder, Lillehammer - Norway, 2006, 524.
6. “*One-dimensional Semiconductor Nanostructures: Growth, Characterisation and Device Application*”
S. Mathur, H. Shen, **S. Barth**, N. Donia, *Proc. Spie*, 2006, **6340**, 634008.
7. “*Inorganic Nanomaterials Through Chemical Design*”
S. Mathur, H. Shen, **S. Barth**, C. Cavellius, *Spie Newsroom*, DOI: 10.1117/2.1200602.0080, 2006.
8. “*Microporous ZrO₂ Membrane Preparation by Liquid-Injection MOCVD*”
S. Mathur, E. Hemmer, **S. Barth**, J. Altmayer, N. Donia, *Proc. 31st Daytona Beach Conference*/ ed. S. Mathur und J. Singh, 2007, 165.

Vorträge und Posterpräsentationen

- Nano 2004, Wiesbaden, 20.-24. Juni 2004
Poster-Titel: “*Molecule Derived Nanomaterials*”
- Gesellschaft Deutscher Chemiker Jahrestagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung (GDCH), Marburg, 13.-15. September 2004
Poster-Titel: “*Synthese, Charakterisierung und Gasphasenverhalten eines neuen Heterometallalkoxids [NiGa₂(OBU[†])₈][†]*”
- SFB – Klausurtagung 2004 (Sonderforschungsbereich 277), Oktober 2004
Vortrags-Titel: “*Tin Oxide Nanostructures by Chemical Vapor Deposition*”

- SFB – Klausurtagung 2005 (Sonderforschungsbereich 277), Oktober 2005
Vortrags-Titel: “From Molecules to Nanoscaled Films and Wires”
- MRS Fall Meeting Boston, 28.11.-02. Dezember 2005
Vortrags-Titel. “Structure-dependent Properties of SnO₂ Nanowires”
- MRS Fall Meeting Boston, 28.11.-02. Dezember 2005
Vortrags-Titel. “Self-catalysed Growth of Ge and Core-Shell Ge/Si-C-N Nanowires”
- MRS Spring Meeting San Francisco, 17.-21. April 2006
Poster-Titel: “Ge and Core-Shell Ge/Si-C-N Nanowires: Mechanistic Investigations on Auto-Catalytic Growth”
- MRS Spring Meeting San Francisco, 17.-21. April 2006
Poster-Titel: “Metal Oxide Nanowires: Growth, Applications and Devices”
- MRS Spring Meeting San Francisco, 17.-21. April 2006
Vortrags-Titel: “Chemically Designed Nanoparticles and Nanowires: Growth, Characterization and Device Application”
- E-MRS Spring Meeting Nice, 28 Mai - 2 Juni 2006
Vortrags-Titel: “Metal Oxide Nanowires: Growth, Applications and Devices”
- E-MRS Spring Meeting Nice, 28 Mai - 2 Juni 2006
Poster-Titel: “Protective and Biocompatible Nanostructured Surfaces by Chemical Vapor Deposition”
- CC-NanoChem Summer School, 24.-28. Juli 2006
Vortrags-Titel: “Nanostructured Surfaces by CVD”
- The American Ceramic Society’s 108th Annual Meeting combined with MS&T ‘06 – Materials Science and Technology 2006 Conference and Exhibition, 15. -19. Oktober 2006
Vortrags-Titel: “Metal Oxide Nanowires: Growth, Applications and Devices”

- 31st International Cocoa Beach Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 22. -26. Januar 2007
Vortrags-Titel: "Tin Oxide Nanowires by Chemical Vapor Deposition: Functional Properties and Device Applications"
- MRS Spring Meeting San Francisco, 09.-13. April 2007
Vortrags-Titel: "Chemically Designed Nanoparticles and Nanowires: Controlled Growth, Applications and Devices"
- 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 17.-21. Juni 2007
Vortrags-Titel: "Chemical Nanotechnology: Controlled Growth, Characterization and Device Applications of Nanoparticles and Nanowires"
- Universität Barcelona, Institut für Physik und Elektrotechnik, 30. August 2007
Vortrags-Titel: "Growth, Characterization and Devices of One-dimensional Oxide Nanowires"
- Universität Uppsala, Institut für Materialchemie, 18. Dezember 2007
Vortrags-Titel: "Growth, Characterization and Devices of One-dimensional Oxide Nanowires"

Auszeichnungen

- "Graduate Student Award" der European Materials Research Society beim E-MRS Spring Meeting (EMRS'06) in Nizza, 28. Mai – 2. Juni 2006.
- Posterpreis (2. Platz) bei der "31st International Cocoa Beach Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites", 22. -26. Januar 2007.