

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## Die Reaktion von $\text{Sn}_3^{4-}$ mit einkristallinen Goldfolien: Epitaktisches Wachstum einer Faserstruktur von AuSn-Kristalliten bei Raumtemperatur

Von Robert C. Haushalter\*, Michael M. J. Treacy und Stephen B. Rice

Seit den Veröffentlichungen über Isolierung und Charakterisierung von Salzen des  $\text{Sn}_3^{4-}$ -Anions mit Alkalimetallen<sup>[1]</sup> und über die Zersetzungsreaktionen von Salzen mit großen organischen Kationen<sup>[2]</sup> sind nur wenige Untersuchungen zur chemischen Reaktivität dieser Polyanionen von Hauptgruppenelementen bekannt geworden. Wir konnten in den letzten Jahren zeigen, daß sich mit diesen Clusteranionen interessante neue Materialien herstellen lassen, z. B. metallisierte organische Polymere<sup>[3]</sup> und anorganische Feststoffe<sup>[4]</sup> sowie ein neuartiges, amorphes, metallisches Spinglas<sup>[5]</sup>. Beim Studium der Reaktivität elektronegativer Übergangsmetalle gegenüber solchen Polyanionen fanden wir, daß  $\text{Sn}_3^{4-}$  und  $\text{Pb}_3^{4-}$  augenblicklich reine Metalle wie Gold oder Platin angreifen<sup>[4]</sup>. Da jedoch die Reaktionsprodukte niemals vollständig identifiziert wurden, untersuchten wir jetzt die Umsetzung von  $\text{Sn}_3^{4-}$  mit einer einkristallinen Goldfolie mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Werden 20 nm dicke einkristalline Goldfolien ( $[001]$  senkrecht zur Folienoberfläche) in eine Lösung von  $\text{K}_4\text{Sn}_3$  in Ethyldiamin (en) eingetaucht, so ändert sich augenblicklich die Farbe der Folien von goldfarben nach silbergrau<sup>[6]</sup>. Die TEM-Untersuchung<sup>[7]</sup> der Folien ergab die in Abbildung 1 gezeigten Beugungsbilder. Selbst nach sehr kurzen Eintauchzeiten beweisen diese Beugungsbilder (Abb. 1b) die Bildung einer neuen kristallinen Phase. Man beobachtet neben den starken Einkristall-Reflexen von nicht umgesetztem Gold und vielen verstreuten, schwachen Reflexen von  $\beta$ -Sn eine Reihe stark texturierter Pulver-Reflexe, die sämtlich dem hexagonalen AuSn zugeordnet werden können.

Auf den ersten Blick erscheint das Beugungsbild von AuSn etwas verwirrend, denn die für polykristallines Material typischen ringförmigen Pulver-Reflexe werden von scharfen punktförmigen Reflexen belegt. Deren Anordnung zeigt überdies einen strengen geometrischen Zusammenhang mit der Au-Unterlage, der eindeutig für ein epitaktisches Wachstum spricht. Das Auftreten sowohl von Pulver-Reflexen als auch von punktförmigen Einkristall-Reflexen der Phase AuSn könnte man zwar mit dem Ne-

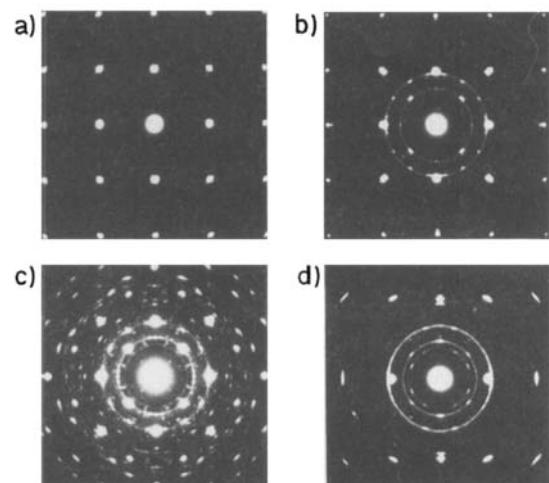


Abb. 1. TEM-Beugungsbilder ausgewählter Zonen von einkristallinen Goldfolien vor und nach Reaktion [6] mit en-Lösungen von  $\text{K}_4\text{Sn}_3$ . a)  $[001]_{\text{Au}}$  vor der Reaktion; b)  $[001]_{\text{Au}}$  nach kurzem Eintauchen; c)  $[001]_{\text{Au}}$  nach langem Eintauchen; d)  $[001]_{\text{Au}}$  nach kurzem Eintauchen, für die TEM-Aufnahme leicht in Richtung  $[112]_{\text{Au}}$  gekippt. Bei dieser Aufnahme zeigt, anders als bei b) und c), der innerste Beugungsrings scharfe wohldefinierte Reflexe (siehe Text).

beneinander von polykristallinem und epitaktisch gewachsenem Material erklären, jedoch kann man dazu nicht verstehen, warum z. B. der Reflex  $(10\bar{1}0)$  von AuSn keine punktförmigen Texturen aufweist. Scharfe Reflexe tauchen aber auch bei  $(10\bar{1}0)$  auf, wenn die Folie gegen den Elektronenstrahl geneigt wird (Abb. 1d). Um den Grund für das Nebeneinander beider Reflextypen zu finden, wurden die Folien mit weiteren elektronenmikroskopischen Verfahren studiert.

Die üblichen Hellfeld-Abbildungen ergaben sofort nach der Reaktion die Bedeckung der Goldfolie mit einer dünnen Schicht AuSn. Längere Reaktionszeiten führen zu stärkerer Bedeckung, doch wird schließlich eine passivierende Schicht gebildet, wie die Anwesenheit von Au-Reflexen selbst nach langem Eintauchen der Folien in  $\text{Sn}_3^{4-}$ -gesättigte Lösungen zeigt (Abb. 1c). Nach den Beugungsbildern, die von vielen einzelnen AuSn-Kristalliten aufgenommen wurden, haben sämtliche Kristallite verschiedene kristallographische Orientierungen. Den Daten zufolge liegt die Epitaxie einer Fasertextur<sup>[8]</sup> vor, wobei die hexagonale *c*-Achse von AuSn,  $[0001]_{\text{AuSn}}$ , stets in der Ebene liegt, die durch die Richtungen  $[001]_{\text{Au}}$  und  $[110]_{\text{Au}}$  definiert wird. Dies bedeutet, daß die Achse  $[1\bar{2}10]_{\text{AuSn}}$  Parallelorientierung mit der Richtung  $[1\bar{1}0]_{\text{Au}}$  anstrebt (oder mit den symmetriäquivalenten Richtungen  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$  und  $[1\bar{1}0]$ , außer wenn  $[0001]_{\text{AuSn}}$  und  $[001]_{\text{Au}}$  parallel verlaufen. Wenn diese Annahme gilt, sollte das Beugungsmuster anhand der gleichen Kriterien simuliert werden können.

In Abbildung 2 sind oben die Beugungsvektoren, die von den vier Orientierungen  $[10\bar{1}1]$ ,  $[10\bar{1}2]$  und  $[20\bar{2}1]$  erzeugt werden, verschieden gekennzeichnet, nämlich als schwarz ausgefüllte Kreise, Quadrate bzw. Sechsecke. Die entsprechend der vierzähligen Symmetrie der Au-Unterlage erzeugten Reflexe sind durch gleiche, aber offene Symbole dargestellt. Wird der Winkel  $\theta$  zwischen den Achsen  $[001]_{\text{Au}}$  und  $[0001]_{\text{AuSn}}$  für die verschiedenen Kristallite größer, so verlaufen diese ausgewählten kristallographischen Achsen sukzessive colinear zum einfallenden Elektronenstrahl, d. h. die Beugungsbedingungen werden er-

[\*] Dr. R. C. Haushalter, Dr. M. M. J. Treacy, Dr. S. B. Rice  
Exxon Research and Engineering Company  
Annandale, NJ 08801 (USA)

füllt. Auf diese Weise lassen sich die meisten der scharfen AuSn-Reflexe in Abbildung 1b und 1c erklären); lediglich die Entstehung einiger schwacher Satellitenreflexe auf dem Pulver-Reflex {2021} und die Entstehung der ringförmigen Pulver-Reflexe selbst bleiben noch offen. Das Auftreten der ringförmigen Reflexe läßt sich mit der Annahme erklären, daß bei paralleler Stellung von  $[0001]_{\text{AuSn}}$  und  $[001]_{\text{Au}}$  für die AuSn-Kristallite Orientierungen mit beliebigem ausgezeichneten Azimutwinkel erlaubt sind. Nur bei dieser ausgezeichneten Anordnung entfällt also die Einschränkung, nach der die Achsen  $[1\bar{2}10]_{\text{AuSn}}$  und  $[1\bar{1}0]_{\text{Au}}$  parallel zueinander verlaufen, und es entstehen die in Abbildung 1b und 1c dargestellten ringsförmigen Reflexe.

Ein Modell für das angenommene epitaktische Wachstum von AuSn bietet Abbildung 2 unten. Verläuft  $[0001]_{\text{AuSn}}$  nahezu parallel zu  $[001]_{\text{Au}}$  ( $\theta = 0^\circ$ ), z. B. bei Teilchen I, dann können die AuSn-Kristallite jeden Azimutwinkel einnehmen. Neigt sich aber die Achse  $[0001]_{\text{AuSn}}$  in den durch  $[001]/[110]_{\text{Au}}$  bzw.  $[001]/[1\bar{1}0]_{\text{Au}}$  gebildeten Ebenen (Teilchen II bzw. V), so wird die Achse  $[1\bar{2}10]_{\text{Au}}$  immer stärker in eine Orientierung parallel zu  $[1\bar{1}0]_{\text{Au}}$  bzw.  $[110]_{\text{Au}}$  gezwungen (Teilchen III und IV). Es ist gerade das sich mit dem Neigungswinkel veränderliche Einhalten der Azi-

mutbedingung ( $\{1\bar{2}\bar{1}\}_{\text{Ausn}}$  parallel zu  $\{1\bar{1}\bar{0}\}_{\text{Ausn}}$ ), welches zu dem typischen Nebeneinander von punktförmigen und ringsförmigen Reflexen führt.

Der genaue Mechanismus des epitaktischen Wachstums von AuSn bei der Reaktion von  $\text{Sn}_3^{4-}$  mit Au ist unklar, vor allem deshalb, weil wir das Schicksal des Kaliums nicht kennen. Bei der Metallisierung organischer Polymere mit Polyanionen<sup>[3]</sup> wurde dieses zum Metall oxidiert, während das Polymer gleichzeitig reduziert wurde; dabei wurde das Gegenion des Polyanions intercaliert. Falls auch jetzt eine kaliumhaltige Phase bei der AuSn-Bildung entstanden wäre, müßte sie entweder amorph sein, und damit durch das Beugungsexperiment nicht nachweisbar, oder beim Kontakt mit Luft während des ca. 1 min dauernden Transfers ins Mikroskop zerstört worden sein. Eine andere Möglichkeit wäre, daß bei der Reaktion von Au mit  $\text{Sn}_3^{4-}$  höherreduzierte Cluster gebildet werden. Schließlich könnten aber auch anionische Au/Sn-Intermediate entstehen, die sich auf der Oberfläche schnell zersetzen, oder auch Solvens an der Reaktion beteiligt sein. Es ist nicht bekannt, ob das sich nach der Reaktion auf der Folie befindende metallische Zinn ein Reaktionsprodukt ist, oder ob es von der Umsetzung des stark reduzierenden  $\text{Sn}_3^{4-}$  mit dem Lösungsmittel oder mit Lösungsmittelverunreinigungen herrührt. Die Situation wird noch komplizierter dadurch, daß schon bei relativ niedrigen Temperaturen Sn und Au sowie deren Legierungen schnelle Diffusion aufweisen<sup>[4]</sup>, wodurch die Zusammensetzung der primär gebildeten Phasen verändert wurde.

Zusammenfassend: Das Polyanion  $\text{Sn}_4^{4-}$  reagiert außerordentlich schnell mit orientierten Gold-Einkristallfolien zu  $\text{AuSn}$ . Die  $\text{AuSn}$ -Kristallite wachsen so, daß die Achse  $[0001]_{\text{AuSn}}$  in der Ebene liegt, die von  $[110]_{\text{Au}}$  und  $[001]_{\text{Au}}$  gebildet wird, und daß dabei  $[1\bar{2}10]_{\text{AuSn}}$  eine Orientierung parallel zu  $[1\bar{1}0]_{\text{Au}}$  (bzw. symmetrieequivalenten Achsen) in der Ebene der Au-Folie anstrebt. Je mehr sich  $[0001]_{\text{AuSn}}$  aber aufrichtet und sich damit der Richtung von  $[001]_{\text{Au}}$  annähert, desto weniger wird diese Bedingung eingehalten, und sie verschwindet, wenn beide Achsen parallel sind. Dann kann jeder Azimutwinkel zur Au-Oberfläche eingenommen werden. Dieses epitaktische Wachstum von  $\text{AuSn}$ -Kristalliten verursacht ein Nebeneinander von scharfen punktförmigen und ringsförmigen Reflexen bei der Elektronenbeugung.

Eingegangen am 18. Januar 1987 [Z 2049]

- [1] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* 82 (1970) 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 895; L. Diehl, K. Kodadedeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3404.
  - [2] L. Diehl, K. Kodadedeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* B31 (1976) 522.
  - [3] R. C. Haushalter, L. Krause, *Thin Solid Films* 102 (1983) 161; R. C. Haushalter, L. Krause in K. Mittal (Hrsg.): *Polyimides*, Vol. 2, Plenum, New York 1984, S. 735.
  - [4] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 558; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 766.
  - [5] R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* 96 (1984) 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 169.
  - [6] Die Au-Folien, die auf einem 200 mesh-Au-Netz befestigt waren, wurden in Lösungen von  $K_2Sn$ , in gereinigtem und eingetaucht: Bei kurzen Eintauchzeiten wurden die Proben 5 s in eine  $10^{-4}$  M Lösung getautcht, für starke Bedeckung 30 min in eine gesättigte Lösung. Nach dem Eintauchen wurden die Proben mit ein mehrmals gewaschen. Alle Arbeitsgänge wurden unter Helium ( $< 1$  ppm O<sub>2</sub>) ausgeführt.
  - [7] Instrumente: a) Philips 400T(FEG)TEM bei 100 kV mit einem energiedispersiven Röntgenstrahl-Detektor; b) Philips 430T(LaB<sub>6</sub>)TEM bei 300 kV; c) VG HB501A STEM bei 100 kV.
  - [8] L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy* (Springer Series in Optical Sciences 36), Springer, Berlin 1984, S. 407.
  - [9] L. Buene, *Thin Solid Films* 43 (1977) 285; S. Nakahara, R. McCoy, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 42; D. Dufner, L. Eyring, *J. Sol. State Chem.* 62 (1986) 112.

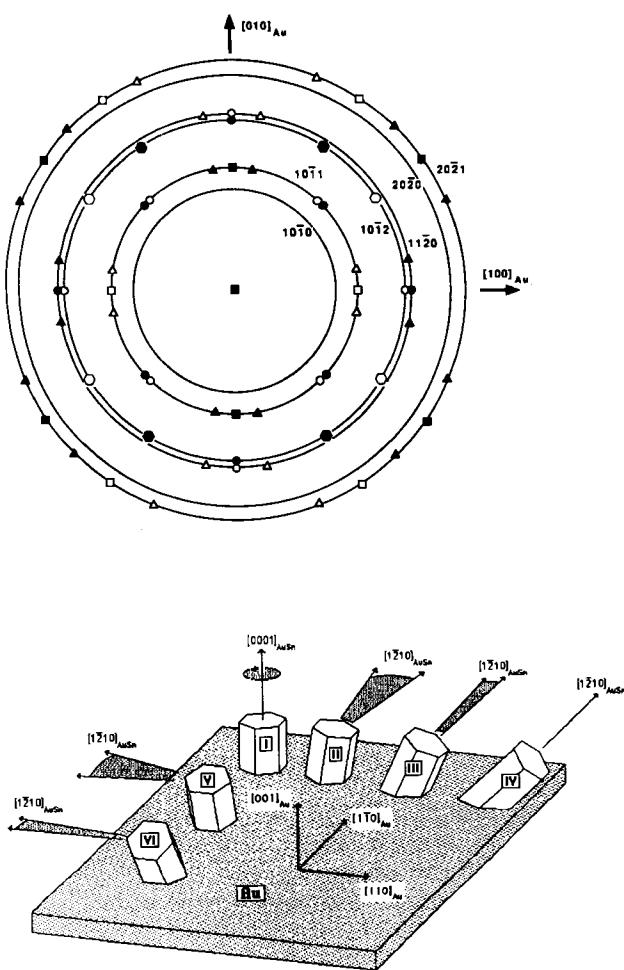


Abb. 2. Oben: Anhand des Modells für das epitaktische AuSn-Wachstum simuliertes Beugungsbild. Beugungsvektoren:  $\bullet$   $[10\bar{1}1]$ ,  $\blacksquare$   $[10\bar{1}2]$ ,  $\bullet$   $[20\bar{2}1]$ ,  $\blacktriangle$   $[10\bar{1}2]$ ,  $10^\circ$  geneigt. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beugungsbildern in Abbildung 1b und 1c fällt auf (siehe Text). Unten: Modell für das epitaktische Wachstum von AuSn-Kristalliten auf einer einkristallinen Goldfolie. Die Teilchen I-IV zeigen eine Orientierung von  $[1\bar{2}10]_{\text{AuSn}}$  bezüglich der Au-Unterlage, die Teilchen V und VI eine andere, um  $90^\circ$  gedrehte; die beiden weiteren möglichen Orientierungen sind nicht gezeigt (siehe Text).