

erwähnt, kann man die in der CE üblichen nL-Volumina außerhalb der Kapillare nicht handhaben. Doch auch hier bietet die Mikrochip-CE Perspektiven. C. S. Effenhauser et al. konnten zeigen, wie auf einem Chip ein pL-Fraktionssammler funktionieren kann^[11]. Auf einem Mikrochip mit Verzweigung nach dem Detektionspunkt konnten die Autoren zuerst Antisense-Oligonucleotide in einem mit Polyacrylamidgel gefüllten Kanal trennen und danach durch kurzzeitigen Wechsel des elektrischen Feldes einen Teil der Probe, im Idealfall einen einzelnen Analyten, in ein Auffangreservoir leiten, abgetrennt von der übrigen Probe. Mit Fluoreszenztechniken sind Einzelmolekülnachweise schon heute möglich^[12]. Daraus ergeben sich auch hier faszinierende Perspektiven für einen Chemiker oder Biochemiker. Es ist denkbar, einzelne Moleküle auf einem Chip zu handhaben, sie zu verschieben und vielleicht sogar zur Reaktion zu bringen. Chemie mit einzelnen Molekülen könnte schon bald Realität werden.

Stichworte: Analytische Methoden · Kapillarelektrophorese · Miniaturisierung

- [1] Eine Auswahl von Übersichtsartikeln und Monographien: J. W. Jorgenson, K. D. Lukacs, *Science* **1983**, 222, 266–272; M. J. Gordon, X. Huang, S. L. Pentoney, Jr., R. N. Zare, *ibid.* **1988**, 242, 224–228; A. G. Ewing, R. A. Wal-

- lingford, T. M. Olefirowicz, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 292–303; H. Engelhardt, W. Beck, J. Kohr, T. Schmitt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 659–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 629–649; S. F. Y. Li, *Capillary Electrophoresis (J. Chromatogr. Libr. 52)* Elsevier, Amsterdam, **1992**; *Capillary Electrophoresis Technology (Chromatogr. Sci. Ser. 64)* (Hrsg.: N. A. Guzman) Dekker, New York, **1993**; *Handbook of Capillary Electrophoresis* (Hrsg.: J. P. Landers) CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1993**.
- [2] B. L. Karger, A. S. Cohen, A. Guttman, *J. Chromatogr.* **1989**, 492, 585–614; G. J. M. Bruin, A. Paulus, *Anal. Methods Instrum.* **1995**, 2, 3–26.
- [3] S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 113–116.
- [4] J. H. Knox, I. H. Grant, *Chromatographia* **1991**, 32, 317–328; N. W. Smith, M. B. Evans, *ibid.* **1994**, 38, 649–657; K. Schmeer, B. Behnke, E. Bayer, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3656–3658; B. Behnke, E. Grom, E. Bayer, *J. Chromatogr. A* **1995**, 716, 207–213.
- [5] K. Albert, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 699–701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 641–642.
- [6] D. L. Olson, T. L. Peck, A. G. Webb, R. L. Mangin, J. V. Sweedler, *Science* **1995**, 270, 1967–1969.
- [7] Y. M. Liu, J. V. Sweedler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8871–8872.
- [8] D. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C. S. Effenhauser, A. Manz, *Science* **1993**, 261, 895–897; C. S. Effenhauser, A. Manz, H. M. Widmer, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2637–2642.
- [9] C. S. Effenhauser, A. Paulus, A. Manz, H. M. Widmer, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2949–2953.
- [10] S. C. Jacobson, R. Hergenroeder, A. W. Moore, Jr., J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 4127–4132.
- [11] C. S. Effenhauser, A. Manz, H. M. Widmer, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2284–2287.
- [12] M. Eigen, R. Riegler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 5740–5746; S. Nie, D. T. Chiu, R. N. Zare, *Science* **1994**, 266, 1018–1020.

Übergitter, dünne Filme und kontrollierte Materialsynthese – ein mechanistischer Ansatz

Robert Schöllhorn*

Die Herstellung dünner Schichten entwickelt sich gegenwärtig schnell zu einer Schlüsseltechnologie; dünne Schichten finden unter anderem Anwendung als elektronische Materialien (Halbleiter, Supraleiter, Optoelektronik) und chemische Sensoren. Eine Vielfalt von Herstellungsverfahren, die von der Molekularstrahlepitaxie bis zur chemischen Gasphasenabscheidung reicht, steht für die Erzeugung von monomolekularen Schichten und Übergittern zur Verfügung. Während sich die physikalischen Interessen stark auf die Untersuchung neuer Quanteneffekte konzentrieren, die mit der speziellen Morphologie im Nanometerbereich verknüpft sind, eröffnen sich für die Festkörperchemie neue Wege zur kontrollierten Synthese komplexer metastabiler Strukturen. Ein besonders interessantes Beispiel stellt in diesem Zusammenhang der intelligente Ansatz in den neueren Arbeiten von D. C. Johnson und Mitarbeitern dar, der sich auf die Herstellung von elementmodulierten Übergangsmetallchalkogenidstrukturen bezieht und durch die Verwendung einer rationalen Synthesestrategie charakterisiert ist,

die auf einem topologischen Modell mit kinetischer Induktion und gerichtetem Grenzflächenwachstum beruht^[1–3].

Der Begriff Übergitter (Superlattice) ist in diesem Zusammenhang definiert als Mehrschichtendünnschichtsystem mit langreichweitiger struktureller Kohärenz senkrecht zu den Basalflächen, das über eine zeitlich sequentielle Abscheidung der Komponenten erhalten wird. Im Bereich der aus Molekülen aufgebauten Festkörper ist die Herstellung von geordneten Mehrschichtsystemen mit strukturell komplexen Untereinheiten inzwischen eine etablierte Technik (z.B. Langmuir-Blodgett- und Polymerfilme^[4, 5]). Bei nichtmolekularen Festkörpern ist die Abscheidung von Mehrschichtsystemen gut bekannt für Metalle und Legierungen^[6], kovalente Halbleiter^[7] und Oxometallat-Supraleiter^[8]; hinsichtlich anderer Festkörperklassen steht nur wenig Information zur Verfügung. Das übliche Herstellungsverfahren ist die Abscheidung dieser Phasen unter Bedingungen, die direkt zum gewünschten Endprodukt führen.

Ein neuartiger Ansatz wird von Johnson et al. benutzt für die kontrollierte Synthese komplexer metastabiler Chalkogenidstrukturen mit Hilfe von Übergitter-Precursorphasen (Precursor = Vorläufer). Das Konzept beruht auf einem Zweistufenprozess. Im ersten Schritt wird durch modulierte sequentielle Abscheidung der entsprechenden chemischen Elemente eine Mehrlagenschicht erzeugt. Diese Struktur wird anschließend

* Prof. Dr. R. Schöllhorn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Sekr. C 2
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21106
E-mail: schoe@wap0209.chem.tu-berlin.de

durch thermische Umwandlung unter definierten Bedingungen in eine kristalline Übergitterverbindung mit korrelierender Modulation der Zusammensetzung überführt. Die Ausbildung der Heterostruktur beruht hier nicht auf konventioneller Epitaxie sondern auf einer kinetischen „Falle“ (kinetic trapping), die zur Bildung der gewünschten Struktur über den speziellen Festkörperreaktionsmechanismus führt.

Übergangsmetallchalkogenide MX_2 vom CdI_2 - und MoS_2 -Strukturtyp wurden für die Untersuchung dieses Reaktionsmodells ausgewählt. Diese Chalkogenide sind aus verschiedenen Gründen interessant. Ihre elektronischen Eigenschaften variieren von Isolator- bis Metall/Supraleiter-Verhalten; das Phänomen der Ladungsdichtewellen wurde zuerst an diesen Schichtverbindungen untersucht^[9, 10]. Ihre topotaktische Reaktivität ist ungewöhnlich vielseitig^[11, 12]; im Hinblick auf Anwendungen sind sie von Interesse, z.B. als Elektrodenwerkstoffe für Sekundärbatterien und photoelektrochemische Zellen, Feststoffschmiermittel und heterogene Katalysatoren. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften können durch isomorphen Ersatz im Kationen- und Anionenteilgitter modifiziert werden.

Die experimentellen Untersuchungen wurden zunächst am binären System Nb/Se mit Hilfe von Röntgenbeugung und Thermoanalyse (DSC) durchgeführt, wobei die gerichtete Bildung der binären Verbindung NbSe_2 als Folge von Produktkeimbildung und -keimwachstum entlang der planaren Grenzflächen der modulierten Precursorphase nachgewiesen werden konnte. Als für die Reaktionskontrolle wesentlich erwiesen sich die Diffusionslängenskala (Schichtdicke der Precursorphase), die Tempertemperatur und die Temperzeit. Es zeigte sich, daß mit optimierten Reaktionsparametern auch eine Änderung des Nb/Se-Verhältnisses (d. h. Metall- und Chalkogenüberschuß bezogen auf die ideale Stöchiometrie 1:2) keinen Einfluß auf die Bildung der stöchiometrischen Phase NbSe_2 hatte trotz der potentiellen Konkurrenz durch unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabile Nachbarphasen. Dies ist ein überzeugender Beweis für das Modell einer Niedertemperatur-Festkörperreaktion mit kinetischer Kontrolle.

Sollte der Mechanismus der Grenzflächenkeimbildung mit orientiertem Wachstum des kinetischen Produkts (Abb. 1) zutreffen, müßte es möglich sein, neue metastabile Heterostrukturen auf der Grundlage ternärer Verbindungen mit modulierter Zusammensetzung senkrecht zur Basisfläche des dünnen Films zu erzeugen. Röntgenbeugungs- und DSC-Untersuchungen am System Ti/Nb/Se mit stöchiometrischem Verhältnis für die Bildung von MX_2 -Schichten bewiesen sowohl die Übertragung der Modulation der Zusammensetzung des Precursors des dünnen

Films im Verlauf des Temperprozesses als auch das kontinuierliche orientierte Wachstum der Produktphase. Ein Experiment mit einer Precursor-Modulationssequenz entsprechend $6(\text{Ti}/2\text{Se})-6(\text{Nb}/2\text{Se})$ erbrachte ein bemerkenswertes Resultat: Im Röntgenbeugungsdiagramm der Produktphase konnten alle berechneten 62 Bragg-Reflexe des erwarteten Übergitters identifiziert werden (Abb. 2). Die hohe Qualität der Beugungsreflexe ließ

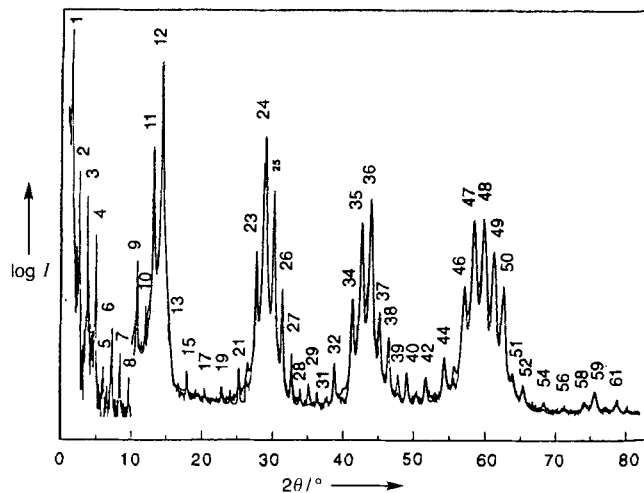


Abb. 2. Röntgendiffraktogramm einer Dichalkogenid-Übergitterstruktur mit einer Modulationssequenz, die sechs NbSe_2 - und sechs TiSe_2 -Schichteinheiten aufweist. Alle auftretenden Reflexe können als 00/-Linien des Übergitters indiziert werden.

eine Rietveld-Analyse zu, die die Korrelation zwischen der Precursor-Heterostruktursequenz und der Übergitterordnung des Reaktionsproduktes bestätigte. Die Hochtemperaturbehandlung der Produktphase führte der Erwartung entsprechend zu einer quantitativen Umwandlung in die thermodynamisch stabile Phase mit kurzer Periodizität und identischen Schichtuntereinheiten der Zusammensetzung $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Se}_2$.

Das neuartige Konzept der kontrollierten Niedertemperatur-Festkörpersynthese metastabiler Phasen über im Nanometerbereich modulierte Dünnschicht-Precursors – charakterisiert durch konkurrierende Zeitfenster für Kurzstreckendiffusion und heterogene Grenzflächenkeimbildung mit orientiertem Wachstum des metastabilen Produkts – wurde von den Autoren erfolgreich auf die gezielte Synthese neuer Übergangsmetallchalkogenidstrukturen angewendet. Dies eröffnet ein neues Gebiet zur Modifizierung der interessanten physikalischen und topochemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. Übergangsmetallchalkogenide gehören zur Kategorie der Schichtverbindungen vom van-der-Waals-Typ; deren strukturelle Morphologie und Bindungsanisotropie unterstützen naturgemäß ein gerichtetes Grenzflächenwachstum. Eine Vielfalt verwandter Schichtverbindungen ist bekannt mit ähnlichen aber auch mit komplexeren Strukturen und Stöchiometrien, auf die sich das Reaktionskonzept ausdehnen lassen sollte. Es ist anzunehmen, daß diese Synthesestrategie in ähnlicher Weise auch für die Herstellung metastabiler Raumnetzsysteme eingesetzt werden kann unter der Voraussetzung, daß stark anisometrische Basisstrukturtypen wie Schichtperowskite vorliegen. Die Grenzen der Anwendung dieses Konzepts dürften bei strukturell isometrischen Phasen liegen, bei denen kohärente gerichtete Keimbildung und

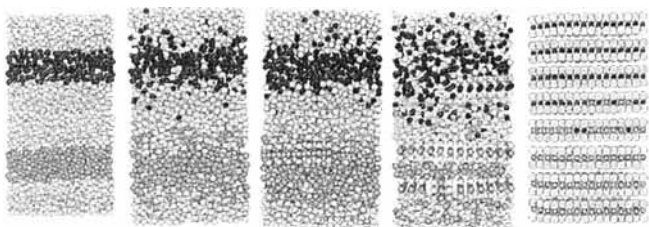


Abb. 1. Reaktionsablauf bei der Bildung von Übergittern bei Chalkogeniden mit Schichtstrukturen: Schichten von Niob- (schwarze Kugeln) und Titanatomen (graue Kugeln), die durch Selenatome (weiße Kugeln) getrennt sind (links), bilden nach dem Tempern die gewünschte Überstruktur (rechts).

-wachstum unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weniger wahrscheinlich sind. Weitere allgemeine Aspekte, die dieses Konzept betreffen, sind dynamische Untersuchungen von Grenzflächenprozessen, Keimbildungsvorgänge und Umwandlungsmechanismen amorpher Phasen in Niedertemperatur-Festkörperreaktionen, d.h. Fragestellungen, deren Untersuchung an Vollmaterial häufig problematisch ist.

Es ist wichtig, in diesem Zusammenhang auf eine weitere neue Entwicklung im Bereich der modulierten Materialien hinzuweisen. Die gegenwärtig üblichen Verfahren zur Herstellung von dünnen Filmen von nichtmolekularen Festkörpern beruhen im wesentlichen auf physikalischen oder chemischen Vakuumverfahren mit der Abscheidung von Atomen, Molekülen oder Clusteraggregaten aus der Gasphase auf einen Feststoff. Ein prinzipiell davon verschiedener Ansatz ist die Nutzung elektrochemischer Verfahren für die Herstellung dünner Filme. Damit ist eine Reihe von Vorteilen verbunden: a) die starke Tendenz elektrochemisch abgeschiedener (auch isotroper) Materialien zu epitaktischem Wachstum, b) die Möglichkeit, mit Systemen zu arbeiten, die für Vakuumprozesse ungeeignet sind, c) die Unterdrückung der Interdiffusion zwischen Schichten (Raumtemperatur) und d) die präzise Kontrolle der Abscheidung durch Stromdichte (Kinetik) und Elektrodenpotential (variable Energieskala). Während die elektrochemische Abscheidung von Mehrschichtsystemen im Falle von Metallen, Legierungen und Halbleitern^[13] in den letzten Jahren zunehmend untersucht wurde, stellen die neueren Arbeiten von J. A. Switzer und Mitarbeitern den ersten erfolgreichen Versuch dar, Übergitterstrukturen von komplexeren anorganischen Materialien über die elektrochemische Abscheidungstechnik herzustellen^[14].

Zentrales Objekt dieser Untersuchungen ist das ternäre System $\text{Ti}/\text{Pb}/\text{O}$ mit Fluoritgitter und einer erheblichen Phasenbreite. Durch gepulste galvanostatische und potentiostatische anodische Abscheidung aus Elektrolyten mit entsprechender Ionenzusammensetzung konnten Übergitterstrukturen mit Modulationsschichtdicken bis herab zu 3 nm erzeugt werden. Röntgenbeugungs- und rastertunnelelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigten die hohe Qualität der Übergitterstruktur. Die Modulationswellenlängen lagen in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in diesen Phasen. Das Material selbst ist ein entarteter n-Typ-Halbleiter, dessen hohe elektrische Leitfähigkeit, die in der Größenordnung von Metallen liegt, mit den optischen Eigenschaften eines Halbleiters kombiniert ist und der in Bezug auf quantenoptische, elektronische und optoelektronische Eigenschaften von Interesse ist.

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis der Gruppe von Switzer ist die gepulste anodische Elektroabscheidung von im Nanometerbereich modulierten „Defektübergittern“ des Thallium(III)-oxids^[15] (Abb. 3). Die Modulationsparameter sind hier intrinsische Anionendefekte sowie Kationendefekte vom Frenkel-Typ. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Defektchemie von Ti_2O_3 eine Funktion des angelegten Elektrodenpotentials ist: Hohe Überspannungen induzieren Sauerstoff-

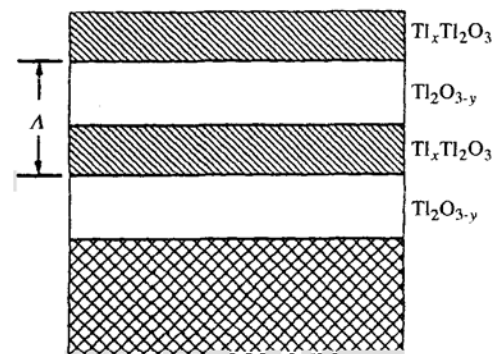


Abb. 3. Schema der Defektmodulation in einem durch gepulste anodische Abscheidung erhaltenen Thallium(III)-oxid-Übergitter. Substrat = Edelstahl, Λ = Periodizität der Schichtfolge.

leerstellen ($\text{Ti}_2\text{O}_{3-y}$), während niedrige Überspannungen Kationenüberschuß auf Zwischengitterplätzen zur Folge haben, d.h. $\text{Ti}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$.

Die vorgestellten Beispiele neuerer Arbeiten vergegenwärtigen die zunehmende Bedeutung der chemischen Aspekte im Bereich der synthetisch modulierten nichtmolekularen Festkörper sowie das dadurch gegebene Potential für Niedertemperatur-Festkörperprozesse und kontrollierte Materialsynthese. In bezug auf die eindrucksvollen raschen Fortschritte im Bereich der supramolekularen Chemie scheinen nun einige Schlüssel zu Türen verfügbar zu werden, die einen ähnlich rationalen Ansatz auf dem Gebiet der Feststoffe mit Koordinationsgittern ermöglichen könnten.

Stichworte: dünne Filme · Elektrochemie · Materialsynthese · Übergitter

- [1] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science* **1995**, 270, 1181.
- [2] T. Novet, D. C. Johnson, L. Fister, *Adv. in Chem. Ser.* **1995**, 245, 425.
- [3] L. Fister, T. Novet, C. A. Grant, D. C. Johnson in *Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids*, Vol. 2 (Hrsg.: T. E. Mallouk), JAI Press, London, **1994**, S. 155.
- [4] R. H. Tredgold, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1095.
- [5] M. Seufert, M. Schaub, G. Wenz, G. Wegner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 340.
- [6] I. K. Schuller, *Solid State Commun.* **1994**, 92, 141.
- [7] A. Ourmazd, M. Scheffler, M. Heinemann, J. L. Rouviere, *MRS Bull.* **1992**, 17, 24.
- [8] D. Neerincx, K. Temst, M. Baert, E. Osquigil, C. van Hasendonck, Y. Bruynse-rade, A. Gilabert, I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2577.
- [9] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1969**, 18, 193.
- [10] F. Lévy, *Intercalated Layered Materials*, D. Reidel, Dordrecht, **1979**.
- [11] A. J. Jacobson in *Solid State Chemistry: Compounds* (Hrsg.: A. K. Cheetham, P. Day), Clarendon, Oxford, **1992**, S. 183.
- [12] R. Schöllhorn in *Progress in Intercalation Research* (Hrsg.: W. Müller-War-muth, R. Schöllhorn), Kluwer, Dordrecht/Boston, **1994**, S. 1.
- [13] K. Rajeshwar, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 23.
- [14] J. A. Switzer, R. J. Phillips, T. D. Golden, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 819; J. A. Switzer, T. D. Golden, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 474; J. A. Switzer, R. J. Phillips, R. P. Raffaele in *Supramolecular Architecture* (Hrsg.: T. Bein), ACS Sympos-ium Series 499, Amer. Chem. Soc., Washington, **1992**, S. 244.
- [15] R. A. van Leeuwen, C. J. Hung, D. R. Kammler, J. A. Switzer, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15247; J. A. Switzer, C. J. Hung, B. E. Breyfogle, M. G. Shumsky, R. van Leeuwen, T. D. Golden, *Science* **1994**, 264, 1573.