

Abb. 1. Normierte Fluoreszenzspektren von **1b** (gestrichelte Linie), **1c** (durchgezogene Linie) und **5b** (gepunktete Linie) in Cyclohexan.

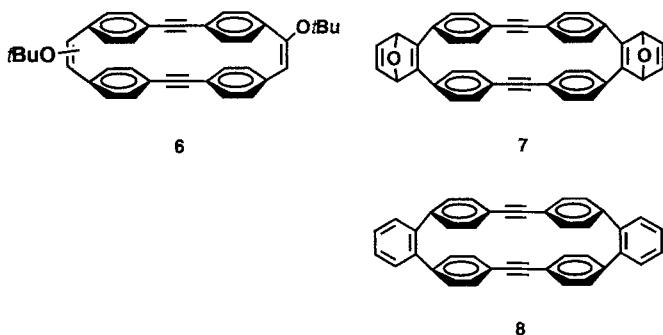
Tabelle 2. Daten aus der Emissionsspektroskopie von **1b**, **1c**, **5a** und **5b** [a].

Verbindung	Emissionsmaxima [nm]	Stokes-Verschiebung [nm]	Quantenausbeute [b]
<b>1b</b>	471, 483	121	0.27
<b>1c</b>	416, 447	91	0.15
<b>5a</b>	394, 416	65 [c]	0.84
<b>5b</b>	398, 418	60 [c]	0.74

[a] In Cyclohexan,  $\lambda_{\text{Anregung}} = 375 \text{ nm}$ . [b] Lit. [16]. [c] Differenz zwischen der Mitte des Absorptions- und Emissionsbereichs wegen deutlicher Änderung der Spektralform.

schen Grundzustand und angeregtem Zustand in CPPA kleiner Ringgröße nahe.

Die Synthese von [4]CPPA **1a** aus **4a** auf ähnlichem Weg war nicht erfolgreich und lieferte ein Gemisch der *tert*-Butanoladdukte **6** in 30–40 % Ausbeute. Die Dehydrobromierung in Furan führte zu einem Stereoisomerengemisch von Furanaddukten **7** (36%), deren Aromatisierung mit  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}$  das Dibenzodiin **8**<sup>[17]</sup> lieferte. Wir favorisieren für die Bildung von



**7** (vom energetischen Standpunkt) einen stufenweisen Eliminierungs-Additions-Mechanismus gegenüber dem Verlauf über die Zwischenstufe **1a**. [4]CPPA **1a** scheint zu gespannt zu sein, als daß es nach dieser Methode erhältlich sein könnte.

Eingegangen am 11. Juni 1996 [Z 9218]

**Stichworte:** Cycloalkine · Cyclophane · Gespannte Ringe · Kohlenwasserstoffe

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *ibid.* **1990**, *347*, 354–358; H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113–129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111–129.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58; S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *ibid.* **1992**, *356*, 776–778.
- [3] R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1429–1432; L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291–300, zit. Lit.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090; Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617; Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *ibid.* **1996**, *118*, 2758–2759.
- [5] P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 966–969; R. J. Graham, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5770–5777; R. M. Cory, C. L. McPhail, A. J. Dikmans, J. J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1983–1986; R. M. Cory, C. L. McPhail, *ibid.* **1996**, *37*, 1987–1990.
- [6] R. Fiederich, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1723–1732.
- [7] F. Vögtle, A. Schröder, D. Karbach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 582–584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 575–577; A. Schröder, D. Karbach, R. Günther, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1881–1887; W. Josten, D. Karbach, M. Nieger, F. Vögtle, K. Hägele, M. Svoboda, M. Przybylski, *ibid.* **1994**, *127*, 767–777; W. Josten, S. Neumann, F. Vögtle, M. Nieger, K. Hägele, M. Przybylski, F. Beer, K. Müllen, *ibid.* **1994**, *127*, 2089–2096.
- [8] Der Einfachheit halber verwenden wir für **1** die Bezeichnung [n]CPPA.
- [9] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374; H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [10] T. Kawase, N. Ueda, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1556–1558.
- [11] H. R. Darabi, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9525–9526.
- [12] Es wurde eine JAIGEL-1H-Säule (JAI Co. Ltd.) verwendet und mit THF oder  $\text{CHCl}_3$  eluiert.
- [13] **5a** und **5b** wurden ebenfalls durch Bromierung/Dehydrobromierung der korrespondierenden Oligoparaphenylvinylene [18] hergestellt, da die Daten bekannter Oligoparaphenylacetylene für den Vergleich nicht aussagekräftig genug waren; S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1827–1832; J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360–1363.
- [14] Versuche, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1b** und **1c** zu erhalten, schlugen fehl.
- [15] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 671.
- [16] Die Quantenausbeuten wurden mit 9,10-Diphenylanthracen ( $\Phi = 0.90$ ) als Standard abgeschätzt; D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107–1114.
- [17] C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 462–469.
- [18] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 701–703.

## Kontrollierte Synthese von $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_n$ -Überstrukturen aus modulierten Reaktanten\*\*

Myungkeun Noh und David C. Johnson\*

Künstlich strukturierte Materialien – Verbindungen mit absichtlich herbeigeführten Variationen der räumlichen Zusammensetzung innerhalb von 5 bis 10 Å – haben wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften beträchtliches Interesse erregt. Die

[\*] Prof. D. C. Johnson, M. Noh  
Department of Chemistry, University of Oregon  
Eugene, OR 97403 (USA)  
Telefax: Int. + 541/346-3422  
E-mail: davej@oregon.uoregon.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Office of Naval Research (N0014-93-1-0205), den Petroleum Research Fund (Verwaltung durch die American Chemical Society) und die National Science Foundation (DMR-9308854 und DMR-9510562) unterstützt.

Synthese nanostrukturierter Materialien hat im Bereich der Halbleitertechnik bereits zu vielen Fortschritten geführt, z. B. bei der Entwicklung schaltsschnellerer Elektronikbauteile<sup>[1]</sup>, bei Festkörperlasern und beim Einstellen der Bandlücken von Halbleitern<sup>[2]</sup>. Auch traten neue physikalische Phänomene wie der quantisierte Hall-Effekt<sup>[3]</sup> und der teilweise quantisierte Hall-Effekt<sup>[4]</sup> auf. Außerdem sind durch Kontrolle der Strukturierungsparameter metallhaltige Materialien synthetisiert worden, die interessante physikalische Eigenschaften von technischer Bedeutung aufweisen, z. B. eine sehr große Widerstandsänderung im Magnetfeld (Riesen-Magnetowiderstand).

Es ist notwendig, daß diese Materialien bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden können, so daß ein Vermischen der Bestandteile durch Diffusion möglichst unterbleibt. Im thermischen Gleichgewicht würden diese Materialien entweder feste Lösungen mit regelmäßiger Verteilung sein oder als getrennte Phasen vorliegen, die deutlich größere Domänen aufweisen. Die Modulation der Zusammensetzung dieser Materialien ist kinetisch stabil, weil die Diffusion im Feststoff in der Nähe der Raumtemperatur langsam ist.

Zu den herkömmlichen Synthesetechniken zählen die sequentielle Verdampfung oder das Sputtern auf ein geheiztes Substrat, Molekularstrahlepitaxie, Abscheiden aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) und Flüssigphasenepitaxie. Diese Methoden gestatten die genaue Kontrolle des Abscheidenvorgangs und der Bedingungen, denen das Substrat ausgesetzt ist, so daß die Probe epitaktisch Schicht für Schicht wächst. Bei der Molekularstrahlepitaxie einer binären Verbindung wird die Abscheidengeschwindigkeit des weniger flüchtigen Elements zur Steuerung der Wachstumsgeschwindigkeit genutzt; die Abscheidengeschwindigkeit des flüchtigeren Elements ist normalerweise viel höher, so daß keine Leerstellen gebildet werden. Über die Substrattemperatur werden die Desorptionsgeschwindigkeit und die laterale Beweglichkeit der Atome kontrolliert. In-situ-Messungen liefern Informationen, nach denen das schichtweise Kristallwachstum optimiert wird. Sind die optimalen Wachstumsbedingungen ermittelt, wird man mit hochreinen epitaktischen Materialien mit atomar glatten Grenzflächen und im voraus bestimmten Zusammensetzungsprofilen belohnt<sup>[5]</sup>.

Mit zunehmender Komplexität der Systeme werden erfolgreiche Synthesen mit den genannten Methoden schwieriger. In ternären Systemen etwa kann das Auffinden guter Wachstumsbedingungen problematisch sein. Enthält das ternäre System mehr als ein leichtflüchtiges Element, lassen sich häufig nur schwer Substrattemperaturen finden, bei denen alle drei Elemente beweglich sind und die Konzentration der flüchtigen Elemente auf der wachsenden Oberfläche dennoch ausreichend hoch ist. Sind zwei Elemente schwerflüchtig, liegt die Schwierigkeit darin, die relativen Abscheidengeschwindigkeiten genau genug kontrollieren zu können und Temperaturen zu finden, bei denen alle drei Elemente verträgliche Oberflächenbeweglichkeiten aufweisen. Die Entwicklung alternativer Wege zur Herstellung künstlich strukturierter Materialien, die aus binären und ternären Verbindungen bestehen, ist nach wie vor eine große Herausforderung.

In den frühen achtziger Jahren wurde über Experimente zum epitaktischen Wachstum von qualitativ hochwertigen Metallsiliciden berichtet. Dabei wurden Silicide durch das Abscheiden von Metallen auf Silicium bei Raumtemperatur, gefolgt vom Tempern bei hohen Temperaturen hergestellt. Die besten Ergebnisse erhielt man beim Abscheiden von Nickel, was teilweise auf die geringen Gitterunterschiede zwischen NiSi<sub>2</sub> und Silicium zurückzuführen ist. Zunächst wurde eine Sequenz nichtepitaktischer Nickelsilicide gebildet, bevor NiSi<sub>2</sub> relativ

zum Siliciumsubstrat epitaktisch wuchs. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Silicide wird von der Geschwindigkeit bestimmt, mit der Silicium durch das Silicid diffundiert. Um vernünftige Wachstumsgeschwindigkeiten zu erreichen, muß bei ca. 800 °C gearbeitet werden<sup>[6]</sup>. Nachfolgende Arbeiten zeigten, daß deutlich kleinere Wachstumstemperaturen möglich und qualitativ hochwertigere epitaktische Strukturen zugänglich wurden, wenn die abgeschiedenen Nickelschichten weniger als 20 Å dick waren<sup>[7]</sup>.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß kinetisch kontrollierte Festkörperreaktionen zur Herstellung von Nanostrukturen verwendet werden können<sup>[8]</sup>. Dabei stellten wir einen Reaktanten her, der ineinander verwobene Schichten der Elemente und eine Überstruktur aufwies. Anschließendes Tempern bei niedrigen Temperaturen führte zur Keimbildung an den Grenzflächen und zum Wachstum der Verbindung mit der Heterostruktur, die aus kinetischen Gründen in der gewünschten Überstruktur kristallisierte. Mit Klein- und Großwinkelbeugungsmessungen konnte der Übergang des Reaktanten zum kristallinen Endprodukt mit Überstruktur verfolgt werden. Die daraus erhaltenen Informationen erlaubten es, einen Mechanismus für diese Umwandlung aufzustellen. Wir hofften, mit diesem Modell unsere ersten Ergebnisse einfach auf die Synthese strukturell ähnlicher Verbindungen ausdehnen zu können. Dieses Vorgehen kann konzeptionell als Parallele zur Arbeitsweise von Molekülchemikern angesehen werden, wenn diese eine Arbeitshypothese für einen Reaktionsmechanismus aufstellen, nach der das Design von Reaktanten vorgenommen wird, die so reagieren sollten, daß in kinetisch kontrollierten Reaktionen Produkte mit ähnlichen Strukturen entstehen.

Wir untersuchten künstlich strukturierte Übergitter der Verbindungen NbSe<sub>2</sub> und TiSe<sub>2</sub>. Die Auswahl hat mehrere Gründe. Erstens haben die einzelnen Bestandteile interessante physikalische Eigenschaften, deren Zusammenspiel wir in Abhängigkeit von den Dimensionen der künstlichen Nanostruktur untersuchen wollten. NbSe<sub>2</sub> ist metallisch, weist einen vom Polytyp abhängenden Ladungsdichtewellenübergang auf und ist bei 7 K supraleitend. TiSe<sub>2</sub> ist je nach Stöchiometrie ein Metall mit einer niedrigen Zustandsdichte oder ein Halbmetall. Zweitens konnten wir bereits zeigen, daß modulierte Reaktanten beider Metalle mit hohem Selengehalt zunächst an der Grenzfläche zur Bildung des Diselenids führen. Schließlich lieferten die von Koma et al. durchgeführten Untersuchungen der van-der-Waals-Epitaxie ähnlicher Dichalkogenide<sup>[9, 10]</sup> und die o.g. Arbeiten an Siliciden weitere Gründe, die die Bildung von hochwertigen, künstlich strukturierten Übergittern mit den Verbindungen NbSe<sub>2</sub> und TiSe<sub>2</sub> erwarten lassen.

Wir verwenden hier unseren bereits vorgeschlagenen Mechanismus zur Synthese von Reaktanten mit Überstrukturen und zur kinetischen Kontrolle der Synthese bei der Herstellung der gewünschten heterostrukturierten Produkte<sup>[8]</sup>. Eine Serie von Reaktanten mit Überstrukturen und unterschiedlichen Dicken, unterschiedlich vielen Titan- und Niobschichten sowie mit der in Abbildung 1 gezeigten Struktur wurden hergestellt, wobei Verbindungen mit folgenden Überstrukturperioden erhalten wurden: [TiSe<sub>2</sub>]<sub>m</sub>[NbSe<sub>2</sub>]<sub>6</sub> (*m* = 1, 2, 3, 6, 9), [TiSe<sub>2</sub>]<sub>m</sub>[NbSe<sub>2</sub>]<sub>9</sub> (*m* = 1, 3, 6, 9, 12), [TiSe<sub>2</sub>]<sub>m</sub>[NbSe<sub>2</sub>]<sub>12</sub> (*m* = 3, 6, 9, 12) und [TiSe<sub>2</sub>]<sub>m</sub>[NbSe<sub>2</sub>]<sub>15</sub> (*m* = 6, 9, 12, 15). Diese Proben wurden in einer extra angefertigten Ultrahochvakuumkammer mit Elementquellen hergestellt, wobei die abgegebenen Mengen unabhängig voneinander mit Quarzkristall-Mikrowaagen kontrolliert und aufgezeichnet wurden. Über jeder Elementquelle befanden sich computergesteuerte Verschlüsse, über deren Öffnungsweiten die Schichtdicken präzise eingestellt wurden<sup>[11]</sup>. Die Elemente wurden sequentiell in Schichten abgeschieden, wie

Tabelle 1. Schichtdicken  $d$  [Å] und Gitterkonstanten  $c$  [Å] einiger Titan-Niob-Selenide [a].

Verbindung	$d_{Ti}$ [b]	$d_{Se}$ [c]	$d_{Nb}$ [d]	$d_{Se}$ [e]	$\Sigma d$ [f]	$d_w$ [g]	$c_{exp.}$ [h]	$c_{ber.}$ [i]
$[TiSe_2]_3[NbSe_2]_{12}$	$1 \times 4.07$	$1 \times 15.52$	$4 \times 3.93$	$4 \times 16.39$	(100.87)	100.09(56)	94.23(96)	94.72
$[TiSe_2]_6[NbSe_2]_{12}$	$2 \times 4.07$	$2 \times 15.52$	$4 \times 3.93$	$4 \times 16.39$	(120.46)	119.98(93)	112.1(17)	112.87
$[TiSe_2]_9[NbSe_2]_{12}$	$3 \times 4.07$	$3 \times 15.52$	$4 \times 3.93$	$4 \times 16.39$	(140.05)	138.8(10)	130.2(20)	131.03
$[TiSe_2]_{12}[NbSe_2]_{12}$	$4 \times 4.07$	$4 \times 15.52$	$4 \times 3.93$	$4 \times 16.39$	(159.64)	154.6(30)	148.1(34)	149.18
$[TiSe_2]_6[NbSe_2]_{15}$	$2 \times 4.07$	$2 \times 15.52$	$5 \times 3.93$	$5 \times 16.39$	(140.78)	138.3(11)	131.2(23)	132.01
$[TiSe_2]_9[NbSe_2]_{15}$	$3 \times 4.07$	$3 \times 15.52$	$5 \times 3.93$	$5 \times 16.39$	(160.37)	158.19(49)	149.2(29)	150.17
$[TiSe_2]_{12}[NbSe_2]_{15}$	$4 \times 4.07$	$4 \times 15.52$	$5 \times 3.93$	$5 \times 16.39$	(179.96)	177.6(10)	166.9(27)	168.32
$[TiSe_2]_{15}[NbSe_2]_{15}$	$5 \times 4.07$	$5 \times 15.52$	$5 \times 3.93$	$5 \times 16.39$	(199.55)	188.6(40)	185.6(33)	186.48
$[TiSe_2]_1[NbSe_2]_6$	$1 \times 1.36$	$1 \times 5.17$	$3 \times 3.93$	$3 \times 16.39$	(67.49)	65.69(39)	63.35(35)	63.47
$[TiSe_2]_3[NbSe_2]_6$	$1 \times 4.07$	$1 \times 15.52$	$3 \times 3.93$	$3 \times 16.39$	(80.55)	78.42(15)	75.16(92)	75.58
$[TiSe_2]_6[NbSe_2]_6$	$2 \times 4.07$	$2 \times 15.52$	$3 \times 3.93$	$3 \times 16.39$	(100.14)	98.36(42)	93.2(15)	93.73
$[TiSe_2]_9[NbSe_2]_6$	$3 \times 4.07$	$3 \times 15.52$	$3 \times 3.93$	$3 \times 16.39$	(119.73)	120.62(74)	110.9(17)	111.89
$[TiSe_2]_{12}[NbSe_2]_6$	$4 \times 4.07$	$4 \times 15.52$	$3 \times 3.93$	$3 \times 16.39$	(139.32)	136.48(28)	129.1(27)	130.04
$[TiSe_2]_1[NbSe_2]_3$	$1 \times 1.36$	$1 \times 5.17$	$2 \times 3.93$	$2 \times 16.39$	(47.17)	47.10(11)	44.09(22)	44.33
$[TiSe_2]_3[NbSe_2]_3$	$1 \times 2.71$	$1 \times 10.35$	$2 \times 3.93$	$2 \times 16.39$	(53.70)	53.39(13)	50.23(31)	50.38
$[TiSe_2]_6[NbSe_2]_3$	$1 \times 4.07$	$1 \times 15.52$	$2 \times 3.93$	$2 \times 16.39$	(60.23)	59.40(16)	56.15(40)	56.44
$[TiSe_2]_9[NbSe_2]_3$	$2 \times 4.07$	$2 \times 15.52$	$2 \times 3.93$	$2 \times 16.39$	(79.82)	78.89(31)	74.16(85)	74.59
$[TiSe_2]_{12}[NbSe_2]_3$	$3 \times 4.07$	$3 \times 15.52$	$2 \times 3.93$	$2 \times 16.39$	(99.41)	95.07(11)	92.4(11)	92.75

[a] Die Faktoren vor den angegebenen Schichtdicken geben an, wie viele Schichten dieses Elements abgeschieden wurden. [b] Beabsichtigte Dicke der Titanschicht. [c] Beabsichtigte Dicke der Selschicht. [d] Beabsichtigte Dicke der Niobschicht. [e] Beabsichtigte Dicke der Selschicht. [f] Gesamtschichtdicke. [g] Gemessene Dicke der Wiederholungseinheit nach dem Abscheiden. [h] Gitterkonstante  $c$  der Überstruktur im Produkt. [i] Berechnete Gitterkonstante  $c$  der Überstruktur, basierend auf den Gitterkonstanten der binären Verbindungen und auf den beabsichtigten Schichtdicken.

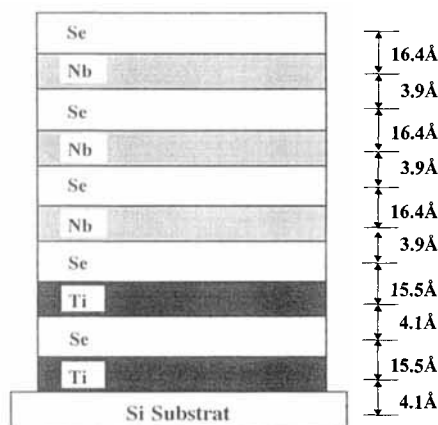


Abb. 1. Schematische Darstellung des Überstruktur-Reaktanten, der zur Synthese von  $[TiSe_2]_{12}[NbSe_2]_9$  verwendet wurde.

schematisch in Abbildung 1 gezeigt ist. Anhand von Kalibrierungsproben wurde die Zusammensetzung jedes Niob-Selen- und jedes Titan-Selen-Blocks gerade so eingestellt, daß sie der gewünschten Dichalkogenverbindung entsprach. Die Gesamtmenge jeder Komponente wurde auch kalibriert und so eingestellt, daß sie den gewünschten integralen Vielfachen der bekannten kristallographischen Elementarzellen nach dem Tempern entsprach und keine Reaktanten in der Überstruktur zurückbleiben würden. In Tabelle 1 sind die Schichtdicken, die zur Herstellung der Reaktanten verwendet wurden, die erwarteten und die gemessenen Dicken der Wiederholungsschichten der Reaktanten sowie die gemessenen und berechneten Gitterkonstanten der kristallinen Produkte zusammengestellt.

Die Struktur und die Modulation der Zusammensetzung der abgeschiedenen Reaktanten wurden mittels Röntgenkleinwinkelbeugung bestimmt. In Abbildung 2 sind sowohl die Maxima der Bragg-Reflexe der modulierten Zusammensetzung als auch die Nebenmaxima gezeigt, die von Interferenzen von Reflexen an der Vorder- und der Rückseite des Films herrühren, und die destruktiven Interferenzen der modulierten Struktur der Reaktanten. Die Modulationsperiode der Reaktanten variierte wie

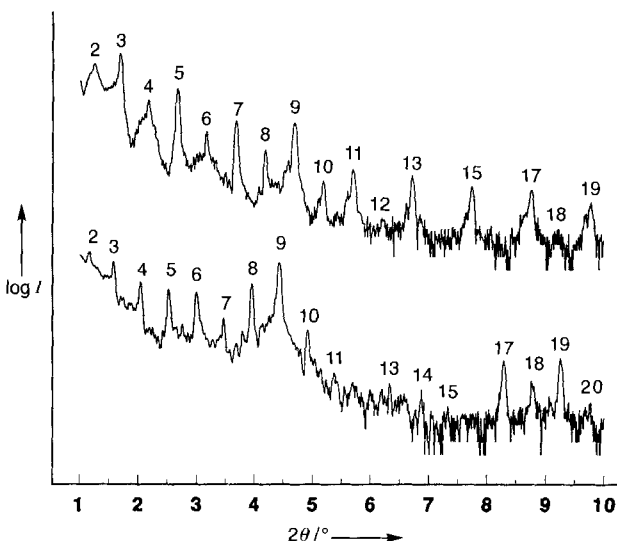


Abb. 2. Röntgenkleinwinkelbeugungsdiagramm eines Reaktanten nach dem Abscheiden, in dem die Elementschichtdicken so eingestellt wurden, daß 12  $TiSe_2$ - und 15  $NbSe_2$ -Schichten pro Elementarzelle erhalten werden (unten). Das obere Beugungsdiagramm wurde nach dem Tempern aufgenommen. Die Kontraktion der Elementarzelle beim Tempern erkennt man an den Verschiebungen der Signale zu größeren  $2\theta$ -Werten. Die Zahlen über den Reflexen kennzeichnen die  $h$ -Werte der 00 $h$ -Reflexe.

erwartet in Abhängigkeit von den Dicken der abgeschiedenen Elemente in der Wiederholungseinheit.

Nach dem Abscheiden wurden die Produkte aus der Abscheidungsapparatur entfernt und in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Die Temperbedingungen basierten auf vorangegangenen Experimenten, die gezeigt hatten, daß Tempern bei niedrigen Temperaturen zur Keimbildung und zum Wachstum der jeweiligen Dichalkogenidkomponenten entlang der reagierenden Metall-Selen-Phasengrenzen führt<sup>[8]</sup>. Während des Temperns nahm die Dicke der Wiederholungseinheit ab, was wahrscheinlich von der Besetzung von während des Abscheidens entstandenen Leerstellen herrührt (siehe Abb. 2). Es entstanden kristalline Produkte mit Überstrukturen, die viele gut aufgelöste Beugungsmaxima aufwiesen (Abb. 3, 4). Die Beugungsmuster ähneln qualitativ denen, die für Materialien erwartet werden,

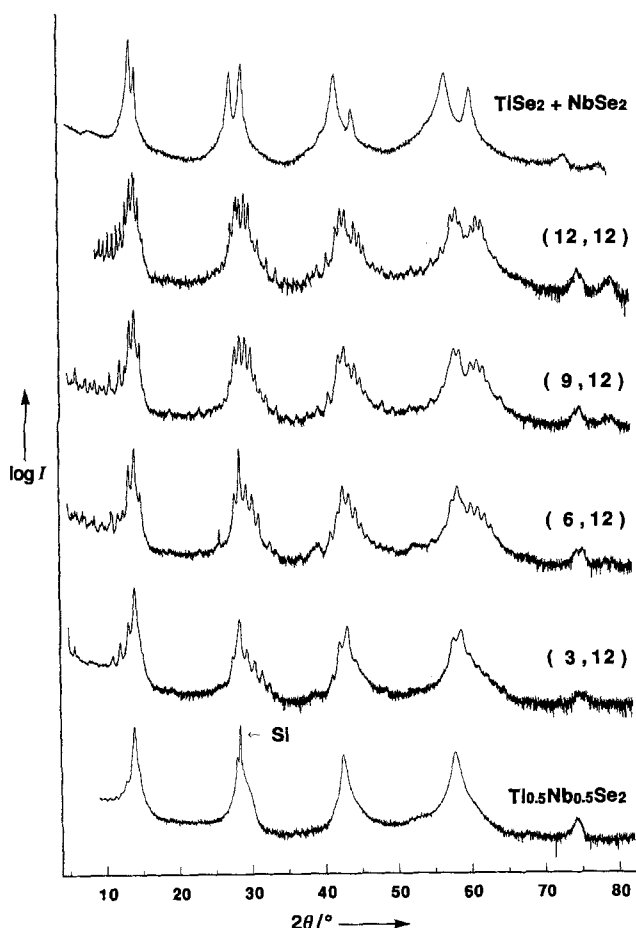


Abb. 3. Beugungsmuster einiger  $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_{12}$ -Verbindungen. Das Diffraktogramm der homogenen Legierung  $\text{NbTiSe}_4$  ist unten, das einer Mischung der binären Verbindungen oben gezeigt. Dazwischen sind die Beugungsmuster von Proben mit  $m = 3, 6, 9$  und  $12$  gezeigt.

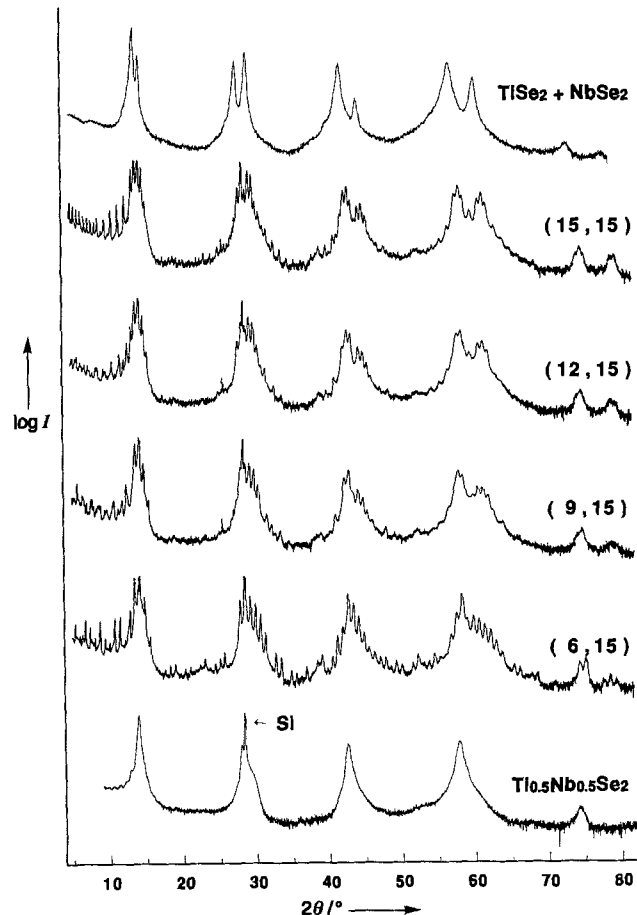


Abb. 4. Beugungsmuster einiger  $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_{15}$ -Verbindungen. Das Beugungsmuster der homogenen Legierung  $\text{NbTiSe}_4$  ist unten, das einer Mischung der binären Verbindungen oben gezeigt. Dazwischen sind die Beugungsmuster von Proben mit  $m = 6, 9, 12$  und  $15$  gezeigt.

die aus den Zielverbindungen mit Übergittern und den Dichalkogeniden bestehen. Die Maxima der Beugungsmuster können als 00l-Reflexe indiziert werden, was zu Gitterkonstanten  $c$  führt, die mit der gewünschten Zahl von  $\text{NbSe}_2$ - und  $\text{TiSe}_2$ -Schichten in der Wiederholungseinheit der Überstruktur in Einklang sind (Abb. 5). Die in Abbildung 5 dargestellten Ausgleichsgeraden für jede Verbindungsgruppe enthalten sowohl Informationen über den durchschnittlichen Wert der Gitterkonstanten  $c$  der  $\text{TiSe}_2$ -Schichten in der Überstruktur (Steigungen) als auch über den durchschnittlichen  $c$ -Wert der  $\text{NbSe}_2$ -Schichten (Achsenabschnitte). Aus den Steigungen dieser vier linearen Anpassungen kann der durchschnittliche  $c$ -Wert der  $\text{TiSe}_2$ -Einheit zu  $6.005 \pm 0.028 \text{ \AA}$  bestimmt werden, der dem in binärem  $\text{TiSe}_2$  ( $6.008 \text{ \AA}$ )<sup>[12]</sup> sehr ähnlich ist. Die durchschnittliche  $\text{NbSe}_2$ -Gitterkonstante, die aus den Achsenabschnitten dieser Anpassungen errechnet wurde, beträgt  $6.349 \pm 0.016 \text{ \AA}$ , was den für unterschiedliche Polytypen von binärem  $\text{NbSe}_2$  berichteten Werten ( $6.27\text{--}6.31 \text{ \AA}$ ) ähnelt<sup>[13]</sup>. Für eine genauere quantitative Bewertung der Strukturen wurden die gemessenen Beugungsmuster mit simulierten verglichen. Die Simulationen beruhen auf der zuvor ermittelten Überstruktur einer  $[\text{TiSe}_2]_6[\text{NbSe}_2]_6$ -Probe<sup>[8]</sup>. Die Ähnlichkeit der gemessenen mit den simulierten Intensitäten weist darauf hin, daß der Zusammensetzungsgradient an der  $\text{TiSe}_2$ - $\text{NbSe}_2$ -Grenze auf eine einzige gemischte Dichalkogenidschicht beschränkt ist. Sowohl die Übereinstimmung der Gitterparameter der binären Verbindungen mit den Schichtdicken, die in der Überstruktur vorliegen, als auch die

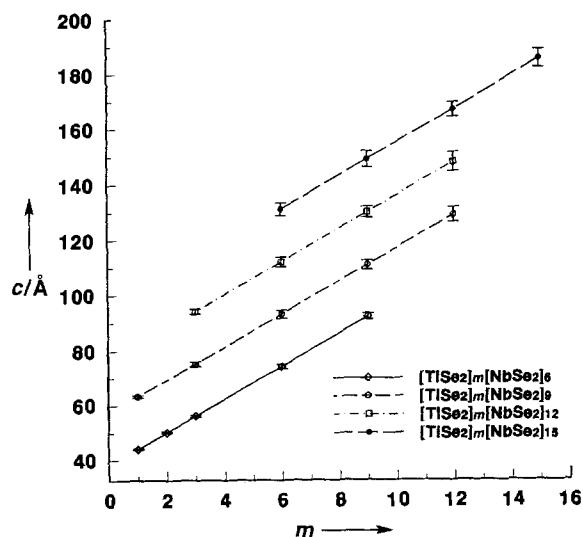


Abb. 5. Auftragung der verfeinerten Gitterkonstante  $c$  der Überstruktur über der gewünschten Zahl an  $\text{TiSe}_2$ -Einheiten,  $m$ , in der Elementarzelle der Überstruktur. Die lineare Beziehung zwischen diesen Parametern zeigt, daß es mit diesem Syntheseverfahren möglich ist, die Struktur des Endprodukts durch die kontrollierte Herstellung des Reaktanten einzustellen.

Qualität der 00l-Reflexe weisen auf das Vorliegen einer gut ausgeprägten Struktur hin, die sich entlang der  $c$ -Achse bei kinetisch kontrollierter Reaktion entwickelt.

Nach diesem Fortschritt sollten Synthesen von Materialien mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen und mechanischen sowie elektrischen Eigenschaften möglich sein, die systematisch in Abhängigkeit von den geometrischen Parametern der Heterostruktur untersucht werden können. Andere Phänomene wie Phasenumwandlungen und Prozesse an Grenzflächen in dünnen Filmen und Schichtlegierungen können in diesen Heterostruktur-Materialien deutlich von denen in gewöhnlichen Legierungen oder Kompositen verschieden sein. Weiterhin sollte ein Übergang vom Kompositverhalten zu dem einer neuen Verbindung auftreten, wenn die Zusammensetzungsmodulationsdimensionen immer kleiner werden, wobei die genauen Parameter des Übergangs von der untersuchten Eigenschaft abhängt. Der vorgestellte Syntheseansatz liefert dadurch neue Möglichkeiten zur Untersuchung dieser Effekte, daß Materialien mit Überstrukturen hergestellt werden können, die durch epitaktisches Wachstum noch nicht zugänglich sind. So können vielleicht durch die geplante Herstellung neuer Schichtstrukturen unter Verwendung von Reaktanten mit Überstrukturen physikalische und chemische Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

Eingegangen am 24. Juni 1996 [Z9258]

**Stichworte:** Nanostrukturen · Niobverbindungen · Selenverbindungen · Titanverbindungen

- [1] N. Sano, H. Kato, S. Chiko, *Solid State Commun.* **1984**, 49, 123.
- [2] F. Capasso, *Physica B* **1985**, 129, 92.
- [3] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 494.
- [4] D. C. Tsui, H. L. Stormer, A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 48, 1559.
- [5] A. Cho in *Key Papers in Applied Physics*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Peercy, J. M. Poate), AIP Press, New York, **1994**, S. 569; K. Ploog, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 593.
- [6] K. C. R. Chiu, J. M. Poate, L. C. Feldman, C. J. Doherty, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 544.
- [7] R. T. Tung, J. M. Gibson, J. M. Poate, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 429.
- [8] M. Noh, J. Thiel, D. C. Johnson, *Science* **1995**, 270, 1181.
- [9] A. Koma, K. Yoshimura, *Surf. Sci.* **1986**, 174, 556.
- [10] A. Koma, K. Saiki, Y. Sato, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41/42, 451.
- [11] L. Fister, X. M. Li, T. Novet, J. McConnell, D. C. Johnson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, 11, 3014.
- [12] C. Riekel, *J. Solid State Chem.* **1976**, 17, 389.
- [13] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 4, 2. Aufl., ASM International, Materials Park, OH, USA, **1991**.

## **(enH<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>[Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)F]·H<sub>2</sub>O – ein neuartiges Zirkoniumfluoridphosphat mit Hohlraumstruktur\*\***

Erhard Kemnitz\*, Martin Wloka, Sergej Trojanov und Anja Stiewe

Die von Wilson et al.<sup>[1]</sup> entdeckten mikroporösen Aluminiumphosphate (AlPO<sub>4</sub>-n) sind intensiv untersucht und viele Verbindungen dieser Stoffklasse synthetisiert worden. Die Substitution von Aluminium durch Gallium im Gitter führte zu neuen Phasen<sup>[2]</sup>, von denen einige den Aluminiumphosphaten strukturell analog sind<sup>[3–5]</sup>. Ein wesentlicher Fortschritt wurde mit Synthesen in Gegenwart von Fluoridionen durch Guth

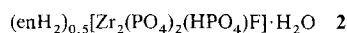
et al.<sup>[6]</sup> erreicht. Dabei wird Fluorid in das offene Netzwerk eingebaut. Das beste Beispiel für Verbindungen, die nach dieser Syntheseroute hergestellt wurden, ist Cloverit<sup>[7]</sup> mit dreidimensionalen, zwanzigliedrigen, ringförmigen Kanälen, in denen das Fluoridion im Zentrum eines zweifachen Vierringkäfigs angeordnet ist. Ebenfalls durch Zusatz von Fluorid als mineralisierendem Reagens und durch Einsatz unterschiedlicher Template (überwiegend Amine unterschiedlicher Kettenlänge) sind vor allem durch Férey et al.<sup>[8–12]</sup> in neuerer Zeit einige Galliumphosphate durch Hydrothermalsynthesen hergestellt, strukturell charakterisiert und von den Autoren als ULM-Phasen (Université Le Mans) bezeichnet worden. Auch diese Verbindungen sind zum Teil zu den AlPO<sub>4</sub>-n-Phasen isotyp, und weisen 3D-Strukturen mit ähnlichen Hohlräumen und Kanälen auf<sup>[13]</sup>.

Besonderes Interesse besteht an der Synthese mikroporöser Materialien, die Übergangsmetallzentren enthalten, da von diesen katalytische Wirkung in Verbindung mit der definierten Porenstruktur zu erwarten ist. So konnten Vanadiumphosphat mit elliptischen Hohlräumen<sup>[14]</sup>, mikroporöses Cobaltphosphat<sup>[15]</sup> oder auch mikroporöse Heteropolyoxometallate mit Dawson-Anionen<sup>[16]</sup> hergestellt werden. Clearfield<sup>[17]</sup> hat viele schichtartige Zirkoniumphosphate synthetisiert und charakterisiert. Xu et al.<sup>[18]</sup> berichteten unlängst über die Synthese des Zirkoniumphosphates **1**, dessen Struktur kürzlich gelöst werden



konnte<sup>[19]</sup>. Dabei handelt es sich jedoch um eine doppelsträngige Kettenstruktur ohne Hohlräume, die bei Berücksichtigung der Wasserstoffbrückenbindungen auch als Schichtstruktur beschrieben werden kann.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung des nach unserer Kenntnis ersten Zirkoniumfluoridphosphates **2** mit potentiell mikroporöser 3D-Struktur, das wir wegen seiner Analogie zu den AlPO<sub>4</sub>-n-Phasen als ZrPO<sub>4</sub>-1 bezeichnen.



Die Herstellung der gut kristallisierenden Verbindung **2** gelang durch Hydrothermalsynthese unter Verwendung von Zirkonylchlorid, Ethylendiamin, Fluorwasserstoff und Phosphorsäure<sup>[20]</sup>. Die aus der Röntgenstrukturanalyse<sup>[21]</sup> abgeleitete Zusammensetzung von **2** wird durch die chemische Analyse bestätigt. Der Kristallstruktur zufolge, bilden die eingebauten Fluorzentren kein Fluorophosphat, sie sind vielmehr an die Zirkoniumzentren gebunden, was offenbar wesentlich zur Bildung dieses ersten Zirkoniumphosphates mit Kanälen in der Struktur beiträgt.

Die beiden kristallographisch unabhängigen Zr-Atome sind oktaedrisch koordiniert, entweder als ZrO<sub>6</sub> oder als ZrO<sub>5</sub>F (Abb. 1). Die koordinierenden Sauerstoffatome stammen von jeweils verschiedenen PO<sub>4</sub>-Tetraedern. Im Gegensatz zu diesen verbrückenden Sauerstoffatomen ist das Fluoratom terminal angeordnet. Beide Typen von Oktaedern sind nur leicht verzerrt mit Zr-O-Abständen zwischen 2.022 und 2.101 Å. Die terminale Zr-F-Bindung ist mit 1.988 Å nur um 0.01 bis 0.03 Å kürzer als in **1** (1.998 bis 2.016 Å)<sup>[17]</sup>. Über drei kristallographisch unterschiedliche PO<sub>4</sub>- bzw. PO<sub>3</sub>(OH)-Tetraeder sind die Oktaeder dreidimensional verknüpft. Die P-O-Abstände in den PO<sub>4</sub>-Tetraedern liegen zwischen 1.513 und 1.542 Å, was annähernd den für **1** angegebenen Werten entspricht. Wie zu erwarten, ist die P-O(H)-Bindung P3-O12 mit 1.568 Å um 0.04 Å länger als eine durchschnittliche P-O-Bindung. Ähnlich wie bei vielen SO<sub>4</sub>- und SO<sub>3</sub>(OH)-Tetraedern<sup>[22]</sup>, sind auch die P-O-Bindungen in den PO<sub>4</sub>-Tetraedern länger (1.527–1.542 Å) als in PO<sub>3</sub>(OH)-Tetraedern (1.513–1.523 Å). Der geringere Fluorgehalt in **2** (0.5 F

[\*] Prof. Dr. E. Kemnitz, Dipl.-Chem. M. Wloka, Dr. S. Trojanov, Dipl.-Chem. A. Stiewe  
Institut für Chemie der Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/28468277

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.