

- [12] S. Mann, G. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313.
- [13] a) R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31; b) M. I. Khan, L. M. Meyers, R. C. Haushalter, C. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. P. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 43; c) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science* **1997**, 278, 2080; d) K.-H. Lii, Y.-F. Huang, V. Zima, C.-Y. Huang, H.-M. Lin, Y.-C. Jiang, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2599.
- [14] a) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638; b) D. Hagrman, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **1998**, 2005, zit. Lit.
- [15] Siehe z.B.: a) C. V. K. Sharma, G. A. Broker, J. G. Huddleston, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1137; b) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313.
- [16] Kristallstrukturanalyse<sup>[23]</sup> von **1**:  $C_{40}H_{24}N_{8}O_{11}Cu_3Mo_3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 21.8453(4)$  Å,  $b = 21.8444(1)$  Å,  $c = 9.5879(2)$  Å,  $\beta = 98.785(1)$ °,  $V = 4521.6(1)$  Å<sup>3</sup> bei 293 K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.866$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_1(wR_2) = 0.0534$  (0.1369).
- [17] M. Wiesmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, T. Peun, H. Weitzel, H. Fuess, *J. Solid State Chem.* **1997**, 132, 88, zit. Lit.
- [18] Kristallstrukturanalyse<sup>[23]</sup> von **2**:  $C_{120}H_{72}N_{24}O_{38}Fe_4Mo_{12} \cdot xH_2O$ , kubisch, Raumgruppe  $Pn\bar{3}$ ,  $a = 19.6660(1)$  Å,  $V = 7605.9(1)$  Å<sup>3</sup> bei 293 K,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.972$  g cm<sup>-3</sup> ( $x = 38$ );  $R_1(wR_2) = 0.0876$  (0.1856).
- [19] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, 1983.
- [20] Siehe z.B.: a) A. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michall, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727; b) C. M. Drain, F. Nifiatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2344; c) R. K. Kumar, L. Goldberg, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3027.
- [21] G. A. Schick, I. R. Schreiman, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, D. F. Bocean, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1344.
- [22] D. M. Ruthven, *Principles of Absorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
- [23] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133009 (**1**) und -133010 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: +44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

auf ein Einkristallsubstrat hergestellt, wobei darauf zu achten ist, daß dessen Kristallstruktur und ihr Gitterparameter  $a$  so weit wie möglich denen der Schicht entsprechen. Der Gitterunterschied (lattice mismatch) zwischen Schicht und Substrat ( $(a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}})/a_{\text{Substrat}}$ ) sollte normalerweise nicht mehr als 10–15 % betragen. Vor kurzem berichteten wir darüber, daß epitaktische Schichten von  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  aus einer basischen Tartratlösung auf einem Au-Einkristall galvanisch abgeschieden werden können,<sup>[1]</sup> obwohl der Gitterunterschied zwischen  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  und Au 35.4 % beträgt. Diese große Diskrepanz wurde durch Bildung eines Koinzidenzgitters ausgeglichen, in dem die  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -Schicht relativ zum Goldsubstrat verdreht war. Hier berichten wir nun über unsere Untersuchungen zur galvanischen Abscheidung epitaktischer Schichten von Bleisulfid (PbS) auf ein einkristallines Gold(100)-Substrat. Die epitaktischen Schichten wurden unmittelbar aus gelösten Vorprodukten abgeschieden und erforderten keine anschließende thermische Behandlung zum Erzielen der Epitaxie. Die Kristallstrukturen von Au und PbS sind in Abbildung 1 gezeigt. Beide sind kubisch-flächenzentriert ( $Fm\bar{3}m$ ) mit Gitterparametern von 0.4079 bzw. 0.5933 nm. Der Gitterunterschied zwischen beiden beträgt 45.5 %.

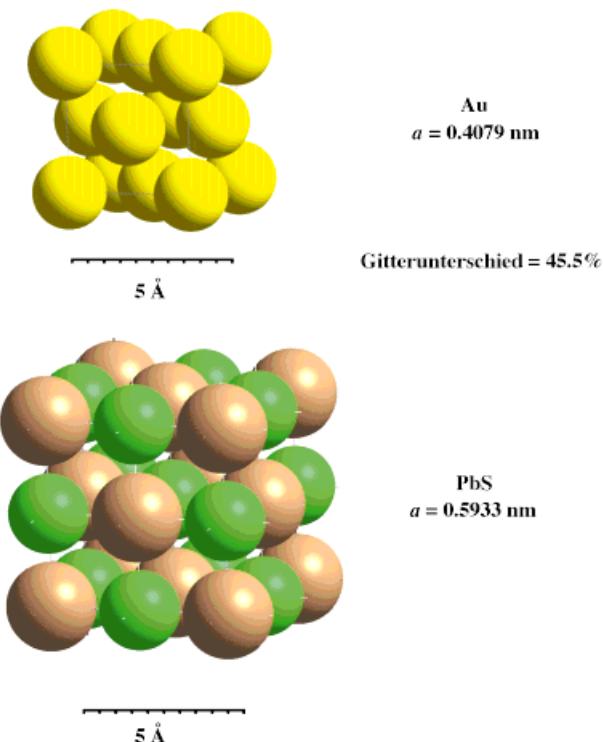


Abbildung 1. Kristallstrukturen von Au und PbS. Beide sind kubisch-flächenzentriert, Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ , mit Gitterparametern von 0.4079 bzw. 0.5933 nm. Der Gitterunterschied zwischen beiden beträgt 45.5 %. Au-Atome sind gelb dargestellt, Pb-Atome hellbraun und S-Atome grün.

## Epitaktische Abscheidung von Bleisulfid auf (100)-orientierten Gold-Einkristallen durch ein galvanisches Verfahren\*\*

Alexey A. Vertegel, Mark G. Shumsky und Jay A. Switzer\*

Einkristalline Schichten haben praktische Bedeutung, weil die Eigenschaften des betreffenden Materials nicht durch das Vorhandensein von Korngrenzen beeinflußt werden. Epitaktische Schichten werden normalerweise durch Aufdampfen

[\*] Prof. J. A. Switzer, Dr. A. A. Vertegel, Dr. M. G. Shumsky  
University of Missouri-Rolla  
Department of Chemistry and  
Graduate Center for Materials Research  
Rolla, MO 65409-1170 (USA)  
Fax: (+1) 573-341-2071  
E-mail: jswitzer@umr.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9816484 und DMR-9704288) und vom Research Board der University of Missouri gefördert.

Man kennt einige Methoden, um epitaktisches Kristallwachstum aus Lösungen zu erzielen, darunter die Abscheidung aus chemischen Bädern,<sup>[2]</sup> die galvanische Abscheidung mit Unterpotential<sup>[3]</sup> und die elektrochemische Atomschicht-epitaxie.<sup>[4]</sup> Epitaktische Quantenpunkte von Cd(Se,Te) wurden auf durch Aufdampfen hergestellten Au(111)-Schichten

abgeschieden.<sup>[5]</sup> Epitaktische CdS-Nanokristalle wurden durch ein elektrochemisches/chemisches Kombinationsverfahren auf Graphit hergestellt.<sup>[6]</sup> Jedoch ist bislang die galvanische Abscheidung epitaktischer Halbleiterfilme mit Dicken im Mikrometerbereich kaum untersucht worden. Lincot et al. beschrieben die galvanische Abscheidung epitaktischer CdTe-Schichten auf InP(111)-Substraten.<sup>[7]</sup> Epitaktische Schichten von PbO<sub>2</sub> wurden mit einem photoelektrochemischen Verfahren auf TiO<sub>2</sub>- und SrTiO<sub>3</sub>-Substraten abgeschieden.<sup>[8]</sup> Einkristalline Bi-Schichten wurden auf goldbeschichteten Si(100)-Einkristallen abgeschieden, wobei anschließend bei 268 °C getempert wurde.<sup>[9]</sup>

Bleisulfid ist ein Halbleiter mit kleiner Energiedifferenz (0.4 eV) und wird in IR-Photodetektoren häufig eingesetzt.<sup>[10]</sup> Polykristalline PbS-Schichten wurden durch Fällung,<sup>[11]</sup> Vakuumverdampfung<sup>[12]</sup> und Abscheidung aus einem chemischen Bad hergestellt.<sup>[13]</sup> Die galvanische Abscheidung von PbS wurde durch anodische Oxidation von S<sup>2-</sup> an einer Pb-Elektrode durchgeführt,<sup>[14]</sup> ferner durch Abscheidung aus einer sauren Lösung von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15-16]</sup> sowie durch gemeinsame Reduktion von Pb<sup>2+</sup> und elementarem Schwefel in einem geeigneten nichtwässrigen Lösungsmittel.<sup>[17]</sup> Jedoch ist die Beweglichkeit von Ladungsträgern in polykristallinen PbS-Schichten um zwei Größenordnungen kleiner als in einer ungeordneten Probe,<sup>[18]</sup> was zu einer geringeren Empfindlichkeit führt. Epitaktische PbS-Schichten sollten eine höhere Sammlungseffizienz und eine bessere Photoleitfähigkeit aufweisen.

Die PbS-Schichten wurden auf einem Au(100)-Einkristall bei 25 °C aus einer sauren Lösung (pH 4.0) von 0.1 M [Pb(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> in Gegenwart eines Überschusses an S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> abgeschieden. Es sei darauf hingewiesen, daß die Autoren der in Lit. [15–16] zitierten Arbeiten beide Komponenten in geringeren Konzentrationen (ca. 10<sup>-3</sup> M) verwendeten, vermutlich um die Ausfällung von PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu verhindern. Jedoch bringt die Verwendung geringer Konzentrationen gewisse Beschränkungen hinsichtlich der Prozeßbedingungen mit sich. Insbesondere waren die PbS-Schichten nur im pH-Bereich 2.7–2.9 zu erhalten.<sup>[16]</sup> Bei Vorversuchen fanden wir keinen dermaßen ausgeprägten Einfluß des pH-Werts. Weil aber kolloidaler Schwefel bei diesem Prozeß eine große Rolle spielen kann,<sup>[15]</sup> sollte dieser bei pH < 4.5 durchgeführt werden, damit eine teilweise Disproportionierung der Thiosulfationen stattfinden kann [Gl. (1)].



Abbildung 2 zeigt das Bragg-Brentano-Röntgenbeugungsmuster einer PbS-Schicht auf Au(100). Es treten nur die (200)- und die (400)-Signale von PbS auf, dessen Orientierung demnach stark von der Ebene abweicht. Bei den Kurven der (200)-Reflexionen von Au und PbS ergaben sich Halbwertsbreiten (full-width at half maximum, FWHM) von 0.6 bzw. 1.0°, was auf eine nahezu ideale Struktur der Schicht hinweist. Um die Orientierung in der Ebene zu beweisen und um die epitaktische Beziehung zwischen Schicht und Substrat zu ermitteln, wurden Polfiguren der (111)-Reflexionen von Au und PbS aufgenommen. Abbildung 3 A und B zeigt die (111)-Polfiguren von Au bzw. PbS. In beiden Fällen wird die

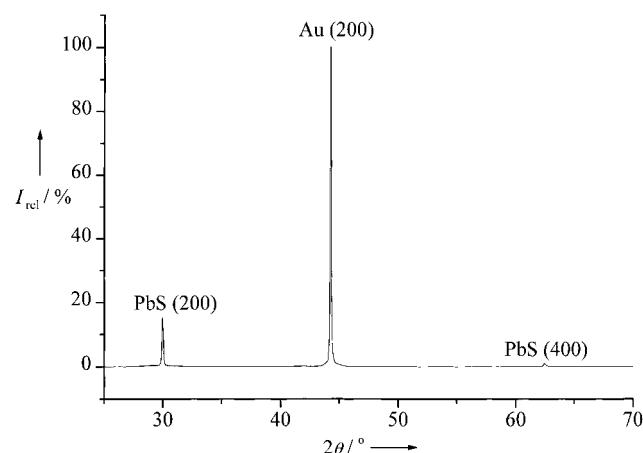
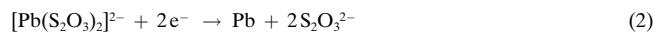


Abbildung 2. Bragg-Brentano-Röntgenbeugungsmuster einer 1 μm starken PbS-Schicht, die galvanisch auf einem Au(100)-Einkristall abgeschieden wurde. Mit dieser Aufnahme wurde die Out-of-plane-Orientierung nachgewiesen. Für Schicht und Substrat werden im Röntgenbeugungsmuster nur die (h00)-Ebenen beobachtet.

erwartete vierzählige Symmetrie beobachtet, und die Peaks treten bei einem Neigungswinkel von  $\chi \approx 55^\circ$  auf. Dieser entspricht gut dem Winkel zwischen der (111)- und der (200)-Ebene (54.4°). Bei anderen Winkeln werden keine Beugungsmaxima beobachtet. Das deutet darauf hin, daß keine anderen epitaktischen Beziehungen vorliegen. Die (111)-Reflexionen von PbS treten bei den Azimutalwinkeln auf, die gegen diejenigen der (111)-Reflexionen von Au um 45° gedreht sind, wie im Azimutal-Scan zu sehen ist (Abbildung 3C). Dies bedeutet: Obwohl Schicht und Substrat dieselbe (100)-Orientierung außerhalb der Ebene einnehmen, ist die PbS-Struktur um 45° gegen die Au-Struktur in der Azimutalebene verdreht. Ein Grenzflächenmodell, das mit dieser Verdrehung konsistent ist, kann so beschrieben werden: Au(100)/( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°)-PbS(100), wobei R45° für die 45°-Rotation der Schicht steht (Abbildung 4). In diesem Fall beträgt der Gitterunterschied nur +2.9%. Eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Oberfläche der Schicht besteht aus quadratischen Stufen, die für einen (100)-Einkristall mit kubischer Struktur charakteristisch sind. Die quadratischen Flächenelemente sind gleichartig ausgerichtet. Auch dies entspricht der Orientierung der Ebene in der Schicht.

Derzeit wird der Mechanismus der Bildung epitaktischer PbS-Schichten auf Au(100) eingehender untersucht. Nach unseren vorläufigen Ergebnissen umfaßt die primäre elektrochemische Reaktion höchstwahrscheinlich die Reduktion von Pb<sup>II</sup> gemäß Gleichung (2).



Das frisch abgeschiedene Blei kann dann mit dem elementaren Schwefel reagieren, der an der Elektrode adsorbiert ist. Demir und Shannon<sup>[19]</sup> haben gezeigt, daß der Schwefel auf dem Au(100)-Einkristall während der Abscheidung mit Unterpotential eine stabile ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°)-Atomschicht bildet. Daher kann die Bildung von PbS durch Einlagerung von Pb-Atomen in die noch nicht besetzten Plätze im S/Au-Gitter erfolgen, was zu dem Koinzidenzgitter führt, das wir bei unseren Experimenten gefunden haben.

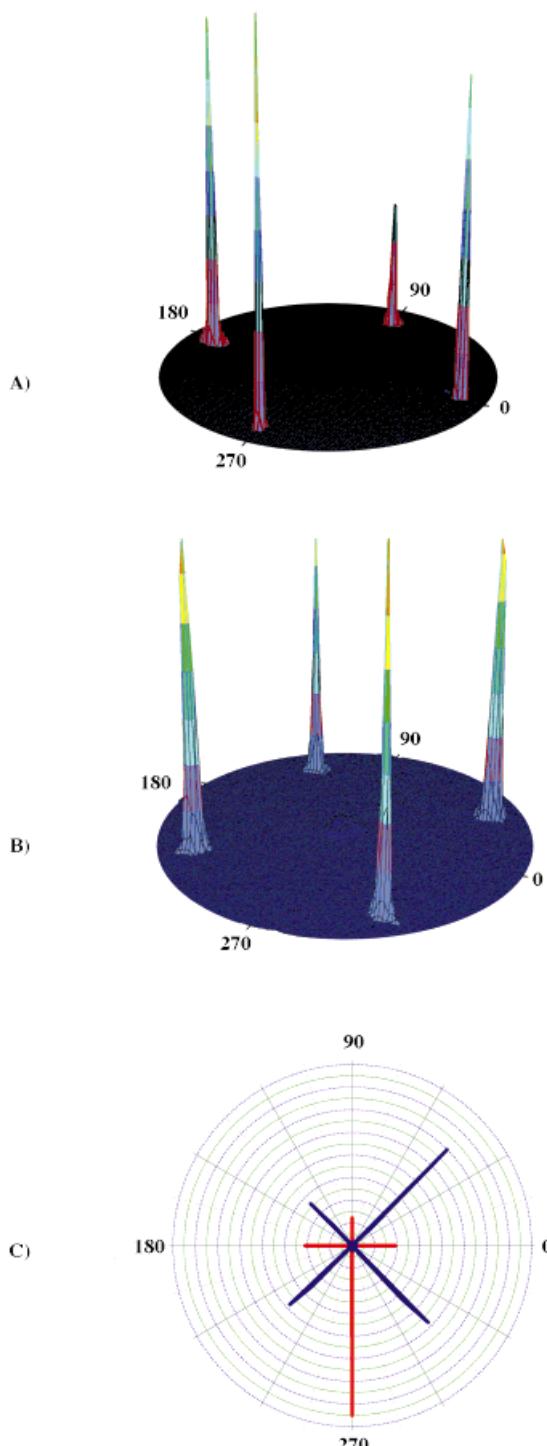


Abbildung 3. (111)-Polfiguren von Au (A) und PbS (B) zum Nachweis der In-plane-Orientierung der PbS-Schicht relativ zum Au(100)-Substrat. Um die Polfiguren zu erhalten, wurde  $2\theta$  auf den Winkel maximaler Beugungsintensität für den betreffenden Reflex eingestellt ( $2\theta = 38.184$  und  $25.963^\circ$  für Au bzw. PbS), und es wurde azimutal bei Neigungswinkeln ( $\chi$ ) von 0 bis  $70^\circ$  gescannt. Bei beiden Polfiguren wurden keine anderen Maxima beobachtet als diejenigen, die bei  $\chi \approx 55^\circ$  auftraten. C) Azimutal-Scans für die (111)-Reflexion von Au (rot) und PbS (blau). Jeder Scan repräsentiert einen Querschnitt der entsprechenden Polfigur bei einem konstanten Neigungswinkel von  $54.4^\circ$ . Dies ist der Winkel zwischen der (111)- und der (200)-Ebene in einem kubischen Gitter. Die (111)-Reflexe von PbS sind gegen die des Substrats um  $45^\circ$  gedreht. Die Peaks des Azimutal-Scans haben nicht dieselbe Intensität; dies beruht auf einer leichten Fehlorientierung des Au-Einkristalls. Die mittlere Halbwertsbreite der Au-Peaks beträgt  $1.2^\circ$ , die der PbS-Peaks  $1.8^\circ$ .

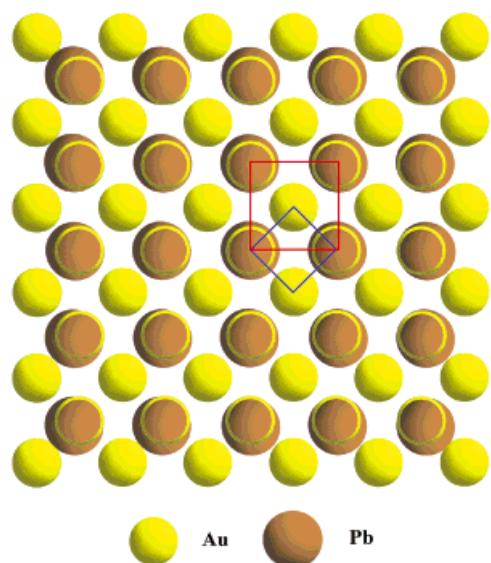


Abbildung 4. Schematische Darstellung des Koinzidenzgitters  $\text{Au}(100)/(\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ)\text{-PbS}(100)$ . Dieses entspricht den Ergebnissen der Röntgenbeugungsaufnahmen. Zur besseren Übersicht sind die Schwefelatome weggelassen. Die Atome des adsorbierten Gitters sind hier über den Atomen des Substrats gezeigt, obwohl sie in Wirklichkeit die leeren Stellen besetzen können. Die unter den Pb-Atomen liegenden Au-Atome sind als gelbe Ringe dargestellt. Das rote und das blaue Quadrat repräsentieren die Einheitsmasche des PbS- bzw. des Au-Oberflächennetzes. Der Unterschied zwischen PbS-Koinzidenzgitter und Au-Gitter beträgt +2.9%.

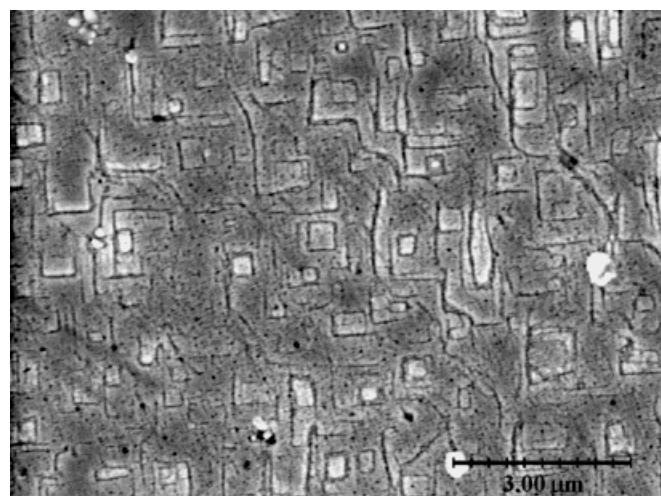


Abbildung 5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der PbS-Schicht. Die quadratischen Stufen, die alle die gleiche Ausrichtung haben, sind für (100)-Flächen von kubischen Einkristallen charakteristisch.

### Experimentelles

Die Lösung für die Abscheidung wurde hergestellt, indem 1M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in Wasser unter intensivem Rühren zu 0.25M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  gegeben wurde. Zuerst bildete sich ein weißer Niederschlag von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$ , der sich bei Gegenwart eines Überschusses an Thiosulfat unter Bildung von  $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -Ionen auflöste. Die Konzentrationen der Komponenten in der so erhaltenen Lösung betrugen 0.1M für  $\text{Pb}^{2+}$  und 0.6M für  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Dieses Verhältnis stellt die vollständige Auflösung von  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  sicher. Mit 0.5M  $\text{HNO}_3$  wurde schließlich ein pH-Wert von 4.0 eingestellt. Zum Zubereiten der Lösungen wurde Wasser der Reinheitsstufe „HPLC-grade“ (Aldrich) verwendet. Alle anderen Substanzen hatten die Reinheitsstufe „reagent grade“ (Aldrich).

Die Arbeitselektrode bestand aus einem elektropolierten Au(100)-Einkristall (Monocrystals Company) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm. Ein Golddraht wurde um die Kristallkante herumgeführt, um während der Abscheidung als elektrischer Kontakt zu dienen. Die Schicht wurde nur auf einer Seite des Kristalls nach dem Meniskusverfahren aufgebracht. Die Gegenelektrode war ein Draht aus einer Chromel-Legierung. An der Kathode wurde mit einem Potentiostat/Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research, Modell 273A) eine konstante Stromdichte von  $0.125 \text{ mA cm}^{-2}$  über einen Zeitraum von 5000 s eingestellt. Es wurde eine PbS-Schicht der nominalen Dicke 1  $\mu\text{m}$  erhalten.

Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden *ex situ* an Luft mit einem Scintag-2000-Diffraktometer ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung) durchgeführt. Der  $2\theta$ -Scan wurde mit einer Schrittweite von  $0.03^\circ$  durchgeführt, wobei die Meßzeit pro Schritt 1 s betrug. Die Azimutal-Scans wurden durch Verwendung eines Texturgoniometers erhalten, das von uns an das Scintag-2000-Diffraktometer angepaßt worden war. Der Azimutal-Scan wurde mit einer Schrittweite von  $1^\circ$  und einer Meßzeit von 1 s pro Schritt durchgeführt. Für die mikroskopischen Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Hitachi, Modell S4700) mit Kaltkathoden-Emission verwendet.

Eingegangen am 7. Juni 1999 [Z13527]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3169–3171

**Stichwörter:** Bleisulfid · Elektrochemie · Epitaxie · Halbleiter · Oberflächenchemie

- [1] J. A. Switzer, M. G. Shumsky, E. W. Bohannan, *Science* **1999**, *284*, 293.
- [2] a) J. L. Davis, M. K. Norr, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 1670; b) H. Rahnamai, H. J. Gray, J. N. Zemel, *Thin Solid Films* **1980**, *69*, 347.
- [3] A. Aramata, *Mod. Aspects Electrochem.* **1997**, *31*, 181.
- [4] L. Colletti, B. H. Flowers, Jr., J. L. Stickney, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1442.
- [5] Y. Golan, L. Huchison, I. Rubinstein, G. Hodes, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 631.
- [6] S. Gorer, J. A. Ganske, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9584.
- [7] D. Lincot, B. Kampmann, B. Mokili, J. Vedel, R. Cortes, M. Froment, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2355.
- [8] Y. Matsumoto, M. Fujisue, T. Sasaki, J. Hombo, M. Nagata, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *369*, 251.
- [9] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science* **1999**, *284*, 1335.
- [10] V. Subramanian, K. R. Murali, N. Rangarajan, A. S. Lakshmanan, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, *2274*, 219.
- [11] H. Hirata, K. Date, *Anal. Chem. Acta* **1972**, *60*, 405.
- [12] A. K. Mady, A. Girgis, A. H. Mady, R. Moustaf, *Phys. Status Solidi A* **1987**, *100*, 107.
- [13] K. M. Gadave, S. A. Jodgudri, C. D. Lokhande, *Thin Solid Films* **1994**, *245*, 7.
- [14] B. Sharifker, Z. Ferreira, J. Mozota, *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 677.
- [15] M. Takahashi, Y. Ohshima, K. Nagata, S. Furuta, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 281.
- [16] M. Sharon, K. S. Ramaiah, M. Kumar, M. Neumann-Spallart, C. Levy-Clement, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 49.
- [17] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 766.
- [18] F. L. Lummis, R. L. Petritz, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 502.
- [19] U. Demir, C. Shannon, *Langmuir* **1996**, *12*, 594.

## Nanostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Kieselsäurebasis – Nachweis der Selbstorganisation eines über Sol-Gel-Polymerisation zugänglichen Xerogels\*\*

Bruno Boury, Robert J. P. Corriu,\* Valérie Le Strat, Pierre Delord und Maurizio Nobili

Die Sol-Gel-Polykondensation eignet sich sehr gut zur Herstellung amorphen Oxide.<sup>[1]</sup> Sie wurde in den letzten Jahren auch zur Herstellung gemischt organisch-anorganischer Materialien genutzt, sowohl für Nanokomposite (nicht-kovalent gebundene organische Gruppen) als auch für nanostrukturierte Feststoffe (kovalent gebundene organische Gruppen).<sup>[2–11]</sup> Letztere können unter Verwendung eines Bausteins der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{MeO})_3\text{Si–R–Si(OMe)}_3$  synthetisiert werden. Ihre Struktur hängt einerseits stark von der Art der organischen Gruppe ab, andererseits auch von dem zur Herstellung des Gels gewählten experimentellen Verfahren.<sup>[12–16]</sup> Solche Materialien werden üblicherweise als amorph angesehen, wobei ihr genauer Aufbau noch immer unklar ist. Zwei Extreme sind vorstellbar (Schema 1): eine vollständig isotrope Anordnung ohne Vorzugsorientierung der Moleküle oder aber eine Vorzugsorientierung der organischen Teilbereiche in den Molekülen, die stellenweise zu einer Ordnung ähnlich der in flüssigkristallinen Phasen führt.

Das chemische Verhalten dieser Materialien belegt eine Nahordnung, vor allem, wenn sie aus Vorstufen wie Aryl-, Acetylen- oder Thienyl-Verbindungen mit einem starren organischen Kern synthetisiert wurden. So ist es z.B. möglich, in diesen Feststoffen selektive organische Reaktionen wie die elektrochemisch oder chemisch induzierte Polymerisation der Thiopheneinheiten in  $(\text{O})_{1.5}\text{Si–}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{–Si(O)}_{1.5}$ <sup>[17]</sup> oder die thermische Vernetzungsreaktion der Acetyleneinheiten in  $(\text{O})_{1.5}\text{Si–C≡C–C≡C–Si(O)}_{1.5}$  zu induzieren.<sup>[18]</sup> Um auf diese Weise miteinander reagieren zu können, müssen sich die organischen Teilbereiche der Moleküle in einer günstigen räumlichen Anordnung zueinander befinden. Weiterhin ergab im Falle des Xerogels  $(\text{O})_{1.5}\text{Si–}(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{–Si(O)}_{1.5}$  eine Röntgenkleinwinkelstreuungsmessung (SAXS) ein Signal bei 150 pm, das gemäß einer Bragg-Annahme vermutlich mit der Größe des Spacers in Zusammenhang steht.<sup>[19]</sup> Man nahm hier die Bildung von Aggregaten an und führte eine

[\*] Prof. R. J. P. Corriu, B. Boury, V. Le Strat

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide  
UMR 5637, Université Montpellier II  
Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)  
Fax: (+33) 4-67-14-38-52  
E-mail: boury@crit.univ-montp2.fr

P. Delord, M. Nobili

Groupe de Dynamique des Phases Condensées,  
UMR 5581 Université Montpellier II  
Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Dr. M. Brunet vom UMR 5581 der Universität Montpellier II für ihre Hilfe und fruchtbare Diskussionen. Außerdem danken wir Dr. C. Dumas vom CBS der Universität Montpellier I für seine Unterstützung bei den Röntgenbeugungsmessungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.