

Anorganische Nanoröhren

DOI: 10.1002/ange.200502665

Poröses Aluminiumoxid und makroporöses Silicium als chemisch reaktive Template zur Synthese von Röhren und Drähten aus SnSe, Sn und SnO₂**

*Lili Zhao, Maekele Yosef, Martin Steinhart, Petra Göring, Herbert Hofmeister, Ulrich Gösele und Sabine Schlecht**

Hochgeordnete poröse Template wie Aluminiumoxid-Membranen^[1] oder makroporöses Silicium^[2] sind wertvolle und

[*] Dr. M. Yosef, Prof. Dr. S. Schlecht
Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-53310
E-mail: schlecht@chemie.uni-marburg.de

L. Zhao, Dr. M. Steinhart, Dr. P. Göring, H. Hofmeister,
Prof. Dr. U. Gösele
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Halle (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1165 „Nanowires and Nanotubes“, STE 1127/2-1 und SCHL 529/2-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie T. Geppert, K. Sklarek und S. Grimm für die Präparation der Template.

vielseitige Hilfsmittel für die Herstellung von definierten Architekturen eindimensionaler Nanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis und enger Größenverteilung.^[3] Derartige Template aus makroporösem Silicium oder porösem Aluminiumoxid sind mit Porendurchmessern von 25 nm bis 1000 nm verfügbar. Wir berichten hier über einen neuen Synthesansatz, bei dem diese Template nicht nur als inerte formgebende Masken fungieren, sondern als chemische Reagentien für die Oxidation oder Reduktion von Zinn(II)-selenid eingesetzt werden. Dabei kann die Reduktions- und Oxidationsreaktion für die jeweilige Templatesorte durch einfaches Erhitzen auf etwa 650 °C eingeleitet werden. Ausgehend von Nanoröhren aus Zinn(II)-selenid mit Zinn in einer mittleren Oxidationsstufe wurden in einer Hochtemperaturreaktion mit dem makroporösen Silicium-Templat als reduzierender Umgebung einkristalline Nanoröhren aus elementarem Zinn erhalten. Analog führen die oxidativen Eigenschaften, die schwefelsauer geätzte Aluminiumoxid-Template bei hohen Temperaturen aufweisen, zur Bildung von einkristallinen Nanodrähten aus Zinn(IV)-oxid (SnO₂).

Es ist bekannt, dass bei der Zersetzung der Vorstufe Sn(SePh)₄ oberhalb von 300 °C SnSe als primäres Thermolyseprodukt gebildet wird.^[4] SnSe ist ein schmalbandiger Halbleiter mit einer optischen Bandlücke von ca. 1 eV. Vor allem nanoskalige Filme der Zinn(II)-chalkogenide SnS und SnSe sind vielversprechende Materialien für die photoelektrische Energiekonversion.^[5,6] Polykristalline Filme aus SnSe können für Energiewandler^[6] und zum Schalten von Speichern^[7] verwendet werden. Geordnete Strukturen aus Zinn-Nanoröhren eignen sich zur Herstellung von Nanostrukturen aus katalytisch aktiven binären intermetallischen Phasen in den Systemen Pt-Sn^[8] oder Au-Sn.^[9] Nanodrähte aus elementarem Zinn zeigen darüber hinaus supraleitende Eigenschaften.^[10] Verschieden geformte Nanostrukturen aus Zinn(IV)-oxid wie Nanobänder, Nanodrähte oder Nanoschachteln^[11] konnten entweder templatgestützt oder durch den Einsatz oberflächenaktiver Substanzen erhalten werden und weisen exzellente Eigenschaften in der Gassensorik auf. Die verschiedenartigen Template, die zur Herstellung von Nanodrähten und Nanoröhren aus SnSe, Sn und SnO₂ eingesetzt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Redoxeeigenschaften von Templattypen bei höheren Temperaturen.

Templattyp	Porendurchmesser	Redoxeeigenschaft
Aluminiumoxid (schwefelsauer geätzt)	25 nm, 30 nm	oxidierend
Aluminiumoxid (phosphorsauer geätzt)	180 nm, 400 nm	inert
Silicium	1000 nm	reduzierend

Selbstorganisiertes poröses Aluminiumoxid kann derzeit mit Porendurchmessern von 25 nm bis 400 nm und Porentiefen bis zu 100 µm erhalten werden. Die Porenwände sind amorph und enthalten auch tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome, Defekte und Elektrolyt-Anionen.^[12,13] Üblicherweise eingesetzte Elektrolyte sind einerseits Schwefel-

säure,^[1c] die Poren mit einem Durchmesser von 25 nm ergibt, und andererseits Phosphorsäure,^[1d] die Porendurchmesser von 180 nm liefert. Letztere Poren können durch einen isotropen Nassätz-Schritt auf 400 nm aufgeweitet werden. Die Eigenschaften der Porenwände hängen ebenfalls in großem Maße vom eingesetzten Elektrolyten ab, wobei das stärker saure Medium Schwefelsäure zusammen mit einer höheren Defektkonzentration in dünnen Porenwänden eine höhere Reaktivität von Templaten mit kleineren Porendurchmessern erwarten lässt (Tabelle 1). Makroporöse Silicium-Template decken den Bereich der Porendurchmesser von 370 nm bis zu einigen Mikrometern ab. Ihre Porentiefe ist nur durch die Dicke des verwendeten Substrat-Wafers limitiert und kann mehrere hundert Mikrometer erreichen, woraus exzellente Aspektverhältnisse der Poren resultieren.

Unabhängig von der Zielverbindung wurden in engen Poren mit einem Durchmesser von 25 nm immer Drähte erhalten, wohingegen Röhren entstanden, wenn Porendurchmesser von 180 nm, 400 nm oder 1000 nm eingesetzt wurden. Alle Produkte, die aus einer Thermolyse bei nur 350 °C erhalten wurden, zeigen eine körnige, polykristalline Morphologie. Durch Anwendung höherer Thermolysetemperaturen von 600 °C bis 650 °C konnten jedoch einkristalline Drähte und Röhren gebildet werden. Der Übergang von Drähten zu röhrenartigen Strukturen bei größer werdenden Porendurchmessern wurde ganz analog auch bereits im Falle der templatgestützten Thermolyse von Tetrachlorogoldsäure zu Gold-Nanostrukturen beobachtet.^[3a]

Bei der hier eingesetzten Benetzungs-Strategie wird die molekulare Einkomponentenvorstufe Sn(SePh)₄ in die Templateporen eingebracht. Durch eine Tieftemperaturthermolyse bei etwa 350 °C wird SnSe als primäres Thermolyseprodukt gebildet, und es findet bei dieser Temperatur noch keine chemische Reaktion zwischen dem Templat und der Vorstufe oder zwischen dem Templat und dem entstandenen SnSe statt.

So wurden nach 36 h Erwärmen der benetzten Proben auf 350 °C Nanodrähte aus orthorhombischem SnSe (Raumgruppe *Pbnn*)^[14] erhalten, deren Durchmesser von 25 nm dem Porendurchmesser des Templats entspricht. Eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme eines Bündels von aus dem Templat freigesetzten polykristallinen SnSe-Nanodrähten ist in Abbildung 1a gezeigt. Das dazugehörige Elektronenbeugungsbild kann Abbildung 1b entnommen werden. Ein Röntgenbeugungsdiagramm der SnSe-Nanodrähte, das die Bildung von phasenreinem SnSe belegt, ist in Abbildung 1c dargestellt.

Wenn poröses Aluminiumoxid mit einem Porendurchmesser von 180 nm als Templat verwendet wurde, bildeten sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen Nanoröhren aus SnSe mit polykristallinen Wänden. Eine Übersicht und eine vergrößerte Ansicht der ausgerichteten SnSe-Nanoröhren zeigen die rasterelektronenmikroskopischen (SEM) Aufnahmen in Abbildung 2a und b. Darüber hinaus lässt sich Abbildung 2b entnehmen, dass die Nanoröhren abschließende Kappen an ihrem Ende aufweisen, die aus den Mulden am Boden der Poren des Templats resultieren. Dieses Detail belegt klar, dass die Poren in ihrer vollen Tiefe gefüllt wurden und dass das sehr hohe Aspektverhältnis der Poren vollstän-

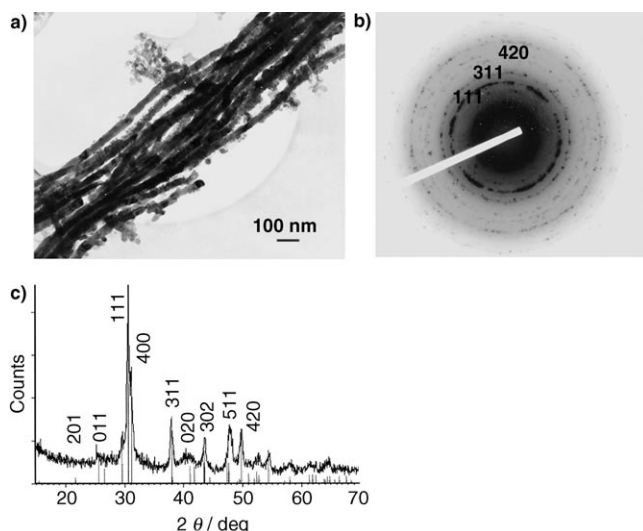


Abbildung 1. a) TEM-Aufnahme eines Bündels von ausgelösten SnSe-Nanodrähten mit einem Durchmesser von 25 nm; b) Elektronenbeugungsbild von einem Bündel von SnSe-Nanodrähten; c) Röntgenbeugungsdiagramm von SnSe-Nanodrähten im Templat (berechnete Reflexe sind als Liniendiagramm gezeigt und nach JCPDS-Karte Nr. 88-0287 indiziert).

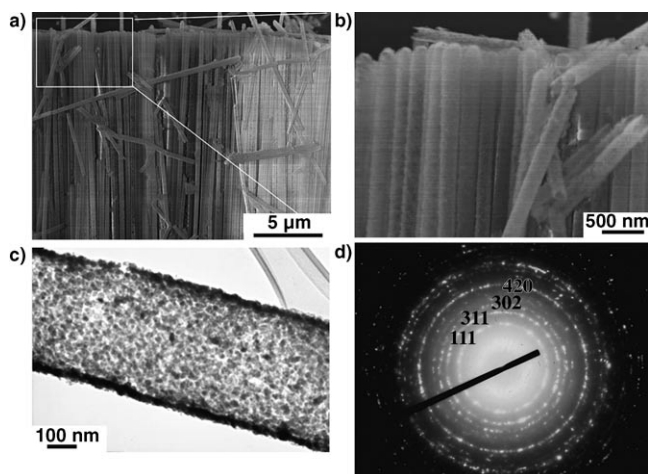


Abbildung 2. SEM-Aufnahmen eines geordneten Feldes von SnSe-Nanoröhren mit einem Durchmesser von 180 nm: a) Übersicht, b) vergrößerte Aufnahme, die die körnige Morphologie der Porenwände und die abschließenden Kappen der Röhren zeigt; c) TEM-Aufnahme einer einzelnen SnSe-Nanoröhre mit einem Durchmesser von 400 nm und polykristallinen Wänden; d) Elektronenbeugungsbild des in (c) gezeigten Teils der Röhre.

dig auf die eindimensionalen Nanostrukturen in ihrem Inneren abgebildet werden kann. Die körnige Struktur der Röhrenwände kann Abbildung 2c entnommen werden, die eine einzelne freistehende polykristalline SnSe-Röhre mit einem Durchmesser von 400 nm zeigt. Die Kristallite weisen eine Größe von 10–20 nm auf. Die Dicke der Röhrenwände liegt ebenfalls im Bereich von 20 nm. Das in Abbildung 2d dargestellte Elektronenbeugungsbild von SnSe-Nanoröhren zeigt die Charakteristika von polykristallinen einphasigen

Nanostrukturen aus orthorhombischem SnSe (Raumgruppe *Pbnm*).

Die mittlere Oxidationszahl von Zinn(II) in SnSe eröffnet die Möglichkeit der Reduktion und der Oxidation von Nanostrukturen von SnSe durch entsprechende Porenwände mit passenden reduzierenden oder oxidierenden Eigenschaften. Eine solche selektive Redoxchemie innerhalb der Poren verlangt eine ausreichende Oxidationskraft der Porenwände der eingesetzten Aluminiumoxid-Templat und eine ausgeprägte Reduktionsfähigkeit der Poren des makroporösen Siliciums, denn diese beiden Templatmaterialien sind die am einfachsten zugänglichen hochgeordneten Systeme mit komplementären Redox Eigenschaften.

Um die Redoxchemie von $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ und SnSe mit makroporösem Silicium und mit den Porenwänden von porösem Aluminiumoxid nachzubilden, wurden diese beiden Zinnverbindungen mit kommerziellem Siliciumpulver unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt (Tabelle 2). Darüber

Tabelle 2: Überblick über die Reaktionen von $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ und SnSe mit Silicium (Reaktionszeit: 15 h).

Zinnverbindung	Siliciumquelle	Reaktionstemperatur	Produkt
$\text{Sn}(\text{SePh})_4$	Si-Templat	650 °C	Sn
$\text{Sn}(\text{SePh})_4$	Si-Pulver	500 oder 600 °C	SnSe
$\text{Sn}(\text{SePh})_4$	Si-Pulver	650 °C	Sn
SnSe (Nanopartikel)	Si-Pulver	650 °C	Sn
SnSe (mikro-kristallin)	Si-Pulver	650 °C	SnSe, sehr wenig Sn

hinaus wurde die molekulare Vorstufe $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ in siedendem feuchtem Diethylenglycol erhitzt, einem System, das die Porenwände der geordneten Aluminiumoxid-Membranen Hydroxygruppen und einen geringen Wassergehalt aufweist.^[12,13,15] Unter diesen Bedingungen thermolysierte $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ nicht zu SnSe, sondern wurde in SnO_2 -Nanopartikel von etwa 10 nm Größe überführt, was durch Röntgenpulverdiffraktometrie belegt werden konnte. In einer Reihe von Experimenten mit Siliciumpulver wurde die Bildung von elementarem Zinn bei Reaktionstemperaturen über 600 °C beobachtet (Tabelle 2). Die Reduktion kann sowohl ausgehend von molekularem $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ als auch mit unabhängig erhaltenen Nanopartikeln von SnSe mit einer Partikelgröße von ca. 50 nm als vollständig verlaufende Umsetzung durchgeführt werden. In beiden Fällen findet man unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Entstehung von elementarem Zinn sowie dessen Kristallisation aus der flüssigen Phase während des Abkühlens. Aufgrund der großen Oberfläche der Porenwände von makroporösem Silicium und einer relevanten Zahl von Defekten und Verzerrungen, die sich in der Struktur der Porenwände vor allem unter thermischer Belastung bilden,^[3b] kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion von $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ mit den Porenwänden des Templats noch effizienter abläuft als die mit mikrokristallinem Silicium. Folgerichtig wurden einkristalline Röhren aus elementarem Zinn mit einem Durchmesser von 1 µm erhalten, indem makroporöse Silicium-Masken mit $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ infiltriert, die benetzten Template 5 h bei 600–650 °C getempert

und anschließend langsam mit 2 K min^{-1} abgekühlt wurden. Ein geordnetes Feld von ausgerichteten Zinnröhren, die aus einem partiell entfernten Templat herausragen, ist in Abbildung 3a dargestellt. Die Röhren weisen eine einheitliche

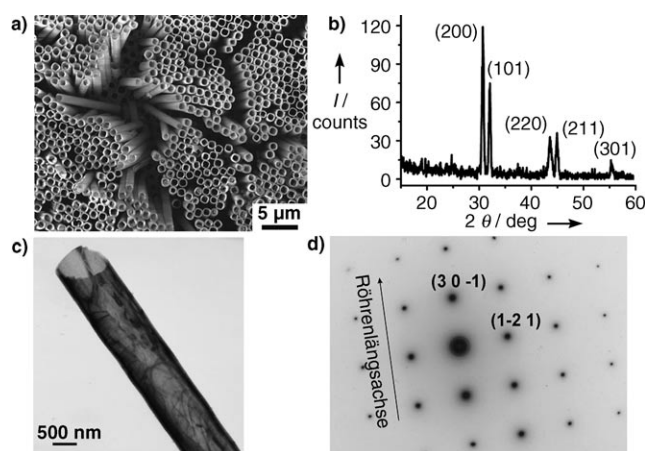


Abbildung 3. a) SEM-Aufnahme eines ausgedehnten Feldes von Sn-Nanoröhren mit Durchmessern von 1000 nm, die aus der makroporösen Silicium-Matrix herausragen. b) Röntgenbeugungsdiagramm von ausgerichteten, teilweise ausgelösten Zinnröhren. Alle Reflexe konnten nach JCPDS-Karte Nr. 04-673 indiziert werden. c) Zinn-Nanoröhre nach der Entfernung des Silicium-Templats. d) Indiziertes SAED-Feinbeugungsbild einer einzelnen Zinn-Nanoröhre (Zonenachse [123]), das den einkristallinen Charakter belegt.

Größe und eine Wanddicke von 150 nm auf. Alle Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm der Röhren (Abbildung 3b) konnten zweifelsfrei tetragonalem $\beta\text{-Sn}^{[16]}$ zugeordnet werden, was belegt, dass die Reduktion von Zinn(II)-selenid quantitativ abläuft. In den Abbildungen 3c und d sind eine einzelne Zinnröhre ($d = 1000 \text{ nm}$) nach Entfernung des Silicium-Templats bzw. ein indiziertes Elektronenbeugungsbild einer Röhre dargestellt.

Ein deutlicher Unterschied zwischen der Oxidationskraft von Porenwänden kleiner, mit Schwefelsäure geätzter Poren und derjenigen von Porenwänden großer Poren, die mit Phosphorsäure geätzt wurden, konnte beobachtet werden, wenn $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ in die jeweilige poröse Aluminiumoxid-Membran eingebracht und anschließend bei 600°C getempert wurde. Während die dickeren, weniger sauren Wände der großen Poren nicht zu einer Oxidation von SnSe führten, wurden in kleinen, schwefelsauer geätzten Poren mit einem Durchmesser von 25 nm einkristalline SnO_2 -Nanodrähte mit einem hohen Aspektverhältnis erhalten. Dies ist im Einklang mit einer höheren Defektkonzentration, einer höheren Acidität und der Gegenwart von Elektrolyt-Anionen und Restwasser in den Porenwänden von Templaten, die im schwefelsauren Medium hergestellt wurden.^[12] Eine Übersichts-TEM-Aufnahme von so erhaltenen isolierten SnO_2 -Nanodrähten ist in Abbildung 4a gezeigt. Die Drähte weisen typische Aspektverhältnisse von über 100 auf. Die uneinheitlichen Kontraste der Nanodrähte sind auf Biegekonturen, Dicksäume und Planardefekte zurückzuführen.^[17] Ein indiziertes Feinbereichselektronenbeugungsbild von einem

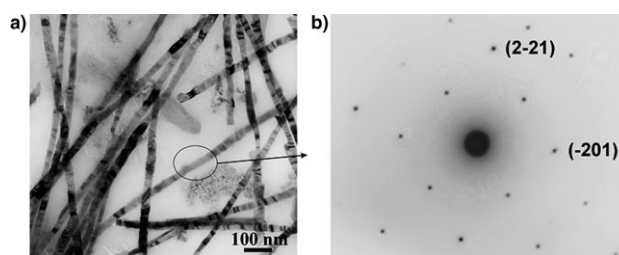


Abbildung 4. a) TEM-Aufnahme einkristalliner SnO_2 -Nanodrähte mit Durchmessern von 25 nm; b) indiziertes SAED-Feinbeugungsbild (Zonenachse [122]) des markierten Ausschnitts des in (a) abgebildeten SnO_2 -Nanodrahts.

Ausschnitt eines einkristallinen SnO_2 -Nanodrahts (Abbildung 4a) ist in Abbildung 4b wiedergegeben.

Eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines ausgewählten Bereichs eines einzelnen Nanodrahts aus tetragonalem SnO_2 (Abbildung 5) belegt wiederum die Einkristallinität der er-

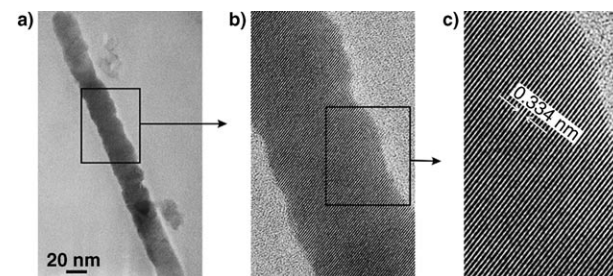


Abbildung 5. a) Ausschnitt eines einzelnen SnO_2 -Nanodrahts mit einem Durchmesser von 25 nm; b) vergrößerter Bereich des Nanodrahts, der die gute Homogenität und Kristallinität zeigt; c) hochaufgelöster Bereich aus (b), der die {110}-Netzebenen von SnO_2 erkennen lässt.

haltenen Drähte. Der Netzebenenabstand von $d = 3.34 \text{ \AA}$ (Abbildung 5c) konnte der Netzebenenschar {110} des SnO_2 -Gitters in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ zugeordnet werden.^[18]

Zusammenfassend ermöglicht die selektive Reaktivität der Porenwände von porösem Aluminiumoxid und makroporösem Silicium, die nicht nur zu einer chemischen Oberflächenmodifizierung, sondern zu einer vollständigen Umwandlung der eindimensionalen Nanoobjekte führt, die Herstellung monodisperser Röhren und Nanodrähte von drei verschiedenen Zielmaterialien, SnSe, SnO_2 und Sn, aus einer Einkomponentenvorstufe, $\text{Sn}(\text{SePh})_4$. Die erhöhte Reaktionstemperatur für die Oxidation innerhalb der Poren erleichtert dabei die Bildung einkristalliner Nanodrähte von SnO_2 .

Experimentelles

Synthese: Die Vorstufe $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ wurde nach einem literaturbekannten Syntheseprotokoll erhalten.^[4]

Probenpräparation: Die Template wurden auf literaturbekannte Weise präpariert.^[1,2] Im Falle der Nanodrähte von SnSe und SnO_2 sowie der Sn-Nanoröhren, die in den Abbildungen 1 und 3–5 gezeigt

sind, erfolgte die Präparation aus geschmolzenem $\text{Sn}(\text{SePh})_4$, das bei einer Temperatur von 110°C auf der Templateoberfläche vorlag. Im Falle der SnSe -Röhren, die in Abbildung 2 zu sehen sind, wurde eine 5-proz. Lösung von $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ in Chloroform tropfenweise auf die Templateoberfläche aufgebracht. Im Anschluss an die Benetzung der Template wurden Thermolysen bei 350°C oder Umwandlungsreaktionen von SnSe in SnO_2 oder Sn bei 650°C durchgeführt. Alle Thermolysen und Temperschnitte wurden in Korundtieglern unter Argon ausgeführt. Die Template wurden entweder partiell oder vollständig durch Ätzen mit einer 20-proz. wässrigen Natronlauge bei 70°C entfernt. Die entstehende Suspension der Nanostrukturen wurde mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen.

Röntgenbeugungsuntersuchungen: Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem MRD-Diffraktometer (Philips X'Pert) mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Wiege und Sekundärmonochromator in $\theta/2\theta$ -Geometrie aufgenommen. Die Drähte und Röhren waren dabei parallel, die Templateoberfläche senkrecht zur Ebene des einfallenden Strahls und des Detektors ausgerichtet.

Elektronenmikroskopie: SEM-Aufnahmen der vollständig ausgelösten Röhren, die auf einem leitfähigen Substrat immobilisiert waren, sowie der teilweise ausgelösten Röhren, die sich noch im angeätzten Templat befanden, wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM 6300F mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV erhalten. Für TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsexperimente wurden wässrige Suspensionen der Nano- und Mikrostrukturen tropfenweise auf eine Kohle-Loch-Folie auf einem Kupfergitter aufgebracht. Die Proben wurden in einem JEM-1010-Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV untersucht. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen wie in Abbildung 5 gezeigt wurden mit einem JEM-4010-Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV erhalten.

Eingegangen am 29. Juli 2005

Online veröffentlicht am 30. November 2005

Stichwörter: Nanostrukturen · Selenide · Templatesynthesen · Zinn

- [6] a) A. Bennouna, P. Y. Tessier, M. Priol, Q. Dang Tran, S. Robin, *Phys. Status Solidi B* **1983**, 117, 51; b) K. Bindu, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **2004**, 19, 1348.
- [7] T. Subba Rao, B. K. Samanata Ray, A. K. Chaudhuri, *Thin Solid Films* **1988**, 165, 257.
- [8] Y.-G. Gao, J.-S. Hu, H.-M. Zhang, H.-P. Liang, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 746.
- [9] J.-G. Wang, M.-L. Tian, T. E. Mallouk, M. H. W. Chan, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1313.
- [10] M. L. Tian, J. Wang, J. Snyder, J. Kurtz, Y. Liu, P. Schiffer, T. E. Mallouk, M. H. W. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1620.
- [11] a) D.-F. Zhang, D.-L. Sun, J.-L. Yin, C.-H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1022; b) M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. Yang, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2405; c) Y. Liu, J. Dong, M. Liu, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 353; d) Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Sout, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1274; e) B. Liu, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5867; f) M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, L. Zhang, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3859.
- [12] J. Choi, Y. Luo, R. B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J. Schilling, U. Gösele, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 4757.
- [13] R. Kniep, P. Lamparter, S. Steeb, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 951.
- [14] H. G. von Schnering, H. Wiedemeier, *Z. Kristallogr.* **1981**, 156, 143.
- [15] T. Krieg, M. Yosef, S. Schlecht, unveröffentlichte Ergebnisse. Eine Probe von 250 mg $\text{Sn}(\text{SePh})_4$ wurde in 50 mL feuchtem Diethylenglycol suspendiert und 20 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemenge wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene schmutzig-weiße Feststoff wurde filtriert, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Produkts belegte die Bildung von SnO_2 in über 90 % Ausbeute neben sehr wenig SnSe .
- [16] β -Sn: JCPDS-Karte Nr. 04-673.
- [17] Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12280.
- [18] SnO_2 : JCPDS-Karte Nr. 21-1250.

- [1] a) H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466; b) H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L126; c) H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L127; d) H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **1998**, 37, L1340; e) P. Braunstein, H.-P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, G. Schmid, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4637; f) K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2002**, 2, 677.
- [2] a) V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2836; b) A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll, U. Gösele, *Phys. Status Solidi A* **1998**, 165, 111.
- [3] a) C. R. Martin, *Science* **1994**, 266, 1961; b) C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Manalis, C. B. Prater, *Science* **1994**, 263, 800; c) B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 857; d) M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, U. Gösele, *Science* **2002**, 296, 1997; e) M. Steinhart, Z. Jia, A. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 706; f) N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 780; g) M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1334; h) L. Zhao, M. Steinhart, M. Yosef, S. K. Lee, T. Geppert, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, S. Schlecht, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3; i) P. Göring, E. Pippel, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, U. Gösele, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1121.
- [4] S. Schlecht, M. Budde, L. Kienle, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6001.
- [5] M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **1991**, 6, 132.