

Edelgase beeinflussen die Leitfähigkeit von nanoporösen Cetineit-Halbleitern**

Dorota Sendor, Boniface P. T. Fokwa, Richard Dronskowski und Ulrich Simon*

Cetineite sind Oxoselenoantimonate mit zeolithähnlicher Kanalstruktur. Akademisches wie auch technisches Interesse an diesem Material leiten sich von seiner nanoporösen Beschaffenheit in Verbindung mit den photohalbleitenden Eigenschaften ab, welche sich zuvor als einzigartig in der gesamten Klasse der anorganischen nanoporösen Festkörper erwiesen haben.^[1] Inzwischen wurde die Gruppe der mikroporösen und nanoporösen Halbleiter um weitere Zeolith-Analoga erweitert.^[2] Wir haben bereits über die Synthese, die elektronische Struktur und die elektrische Leitfähigkeit der Cetineite berichtet.^[1,3] Aus Leitfähigkeitsuntersuchungen an Presslingen pulverförmiger Proben bei Raumtemperatur stammen erste Hinweise, dass sogar schwach wechselwirkende Gase wie Edelgase oder Stickstoff die elektrische Leitfähigkeit der Cetineite beeinflussen können.^[4] Dies ist außergewöhnlich interessant und einmalig, weil typischerweise nur die Adsorption von oxidierenden und reduzierenden Gasen an Oxidoberflächen bei höheren Temperaturen die Konzentration und Mobilität der Ladungsträger beeinflusst und damit zur Leitfähigkeitsänderung führt.

Die selektive Adsorption und Speicherung von Edelgasen ist sowohl von grundlegendem als auch von technologischem Interesse.^[5–7] Die Untersuchung dieser Prozesse erfordert die atomar präzise Bestimmung der Adsorptionslagen, wie dies kürzlich für die Adsorption von Ar und N₂ in den strukturell verwandten metall-organischen Gerüststrukturen gezeigt wurde.^[8,9] Ein gänzlich neuer Aspekt ist jedoch, dass die Adsorption zu einer reversiblen Änderung der elektrischen Eigenschaften führen kann, währenddessen das Gastgitter seine strukturelle Integrität, die Zusammensetzung und die hohe Symmetrie beibehält.

In dieser Arbeit berichten wir darüber, dass die elektrische Leitfähigkeit des Cetineits $K_6[Sb_{12}O_{18}][SbSe_3]_2 \cdot 7H_2O$ (K;Se) reversibel durch die Adsorption der Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe beeinflusst wird. Um dies zu zeigen, mussten wir zunächst die Hydrothermalsynthese von K;Se optimieren, um hinreichend große Einkristalle für die elektrischen Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären zu erhalten und um mithilfe von Einkristallröntgenbeugung die Adsorpti-

onslagen bestimmen zu können. Die allgemeine Zusammensetzung der Cetineite ist $A_6[Sb_{12}O_{18}][SbX_3]_2(7-mx-y)H_2O \cdot x(B^{m+}(OH)_m)_y \square$ (abgekürzt als A;X), mit $A^{a+} = Na^+, K^+, Rb^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}$; $X = S^{2-}, Se^{2-}$; $B^{m+} = Na^+, Sb^{3+}$; \square symbolisiert eine Leerstelle.^[10] Die Struktur besteht aus eindimensionalen, röhrenförmigen Struktureinheiten mit einem Durchmesser von ca. 7 Å, die aus pyramidalen $[SbO_3]$ -Polyedern zusammengesetzt sind, die wiederum über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind. Isolierte $[SbX_3]^{3-}$ -Pyramiden liegen zwischen den Röhren und bewirken den Zusammenhalt senkrecht zu den Röhren – vorwiegend über ionische Bindungen mit den A^{a+} -Ionen in der Innenseite der Röhrenwandung (Abbildung 1). Das Wirtgitter kann ohne Wei-

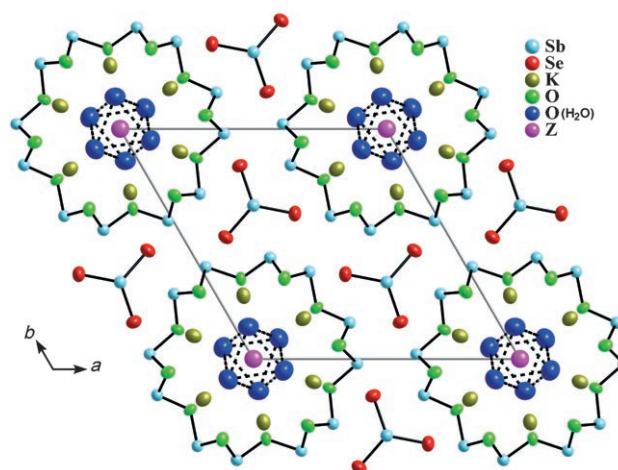


Abbildung 1. Projektion der Struktur von K;Se entlang [001]: Z = H₂O, He, Ne, Ar, Kr oder Xe. Die Ellipsoide entsprechen 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

teres Gastmoleküle aufnehmen. Ein häufiges Gastmolekül ist Wasser in Verbindung mit B^{m+} - und OH^- -Ionen, wobei B z. B. ein Alkalimetall ist. Wir haben wiederholt gezeigt, dass nur im Falle von K;Se einige Wassermoleküle, die sich in den Röhren befinden, reversibel bei Raumtemperatur unter Hochvakuum entfernt werden können.^[5] Daher haben wir uns bei der Optimierung der Synthese und den nachfolgenden Untersuchungen auf K;Se konzentriert.

Die Kristalle wurden unter Hydrothermalbedingungen wie in Lit. [1] beschrieben hergestellt. Für die Leitfähigkeitsmessungen parallel zur kristallographischen c-Achse wurden die Kristalle mit Leitsilber kontaktiert. Dazu wurde ein Kontakt zu einem Ende des nadelförmigen Kristalls geführt, während der zweite Kontakt an den Flanken des anderen Kristallendes positioniert wurde, damit die (001)-

[*] Dr. D. Sendor, Dr. B. P. T. Fokwa, Prof. Dr. R. Dronskowski, Prof. Dr. U. Simon
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-809-9003
E-Mail: ulrich.simon@ac.rwth-aachen.de

[**] Wir danken Claudia Klöser für die Synthese der Cetineite, Manfred Speldrich für die Hilfe bei der Vakuumanlage und Klaus Kruse für die Aufnahme der Einkristalldaten. D.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Roman-Herzog-Forschungsstipendium) für die finanzielle Unterstützung.

Ebene frei von Leitsilber blieb. Dies ermöglicht den Zugang von Gasen in die Röhren. Nach 15 Minuten bei einem Vakuum von 10^{-5} mbar wurden die Kristalle mit den Gastspesies aus einem Druckgasspeicher bis zu einem Druck von 1 bar beaufschlagt. Zwischen den einzelnen Sorptionsphasen wurde der Probenraum wiederum evakuiert. Wir haben die Dehydratisierung sorgfältig durch Thermogravimetrie in Verbindung mit Massenspektrometrie verfolgt. In Argonatmosphäre zeigt K;Se Wasserdesorption in zwei Schritten: den ersten bei ca. 290 °C mit einem Masseverlust von 0.75 % und den zweiten mit dem Desorptionsmaximum bei ca. 490 °C und einer Endtemperatur von 520 °C mit einem Masseverlust von 3.50 % (Abbildung 2). Daraus schließen wir, dass der Verlust

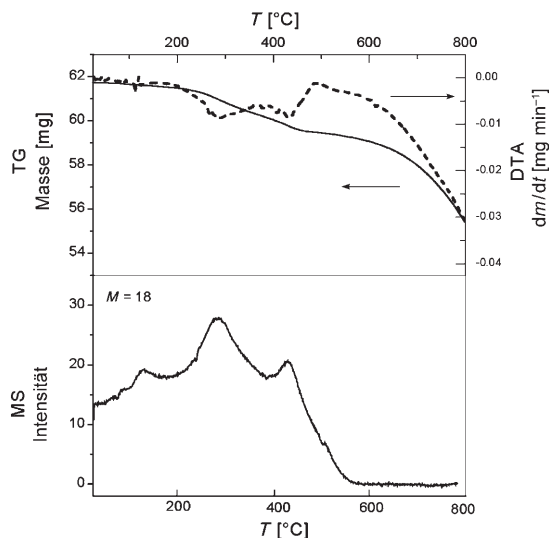


Abbildung 2. Thermogravimetrische Analysen in Verbindung mit Massenspektrometrie von K;Se.

der Wassermoleküle auf der Z-Position (siehe Abbildung 1) bei 290 °C erfolgt, während die in oktaedrischer Symmetrie befindlichen Wassermoleküle wegen ihrer starken Anbindung an das Gastgitter bis 490 °C in der Struktur verbleiben. Jedoch ist die Wasserdesorption bei hoher Temperatur mit einer graduellen Zersetzung des Materials verbunden, sodass die vollständige Entfernung des Wassers nur unter Vakuumbedingungen bei vorsichtiger Erwärmung unterhalb von 400 °C erfolgen kann. Darüber hinaus haben wir festgestellt, dass die spezifische Leichtigkeit und der Grad der Desorption bei unterschiedlichen Kristallen stark variieren können. Wir nehmen daher an, dass strukturelle Defekte die Entfernung des Wassers verhindern können.

Der elektrische Widerstand R wurde während der Adsorptions-/Desorptionszyklen von He, Ne, Ar, Kr und Xe bei Raumtemperatur und unter Beleuchtung mit weißem Licht gemessen. Dabei wurden die Empfindlichkeit $S = (R_{\text{Gas}} - R_{\text{Vakuum}})/R_{\text{Vakuum}}$ und die Ansprechzeit untersucht (Tabelle 1). Abbildung 3a zeigt repräsentativ den Widerstand eines K;Se-Einkristalls während der Adsorptions-/Desorptionszyklen von Ne, Ar, Xe und He. Nach jeder Adsorptionsphase wurde die Probenkammer noch einmal evakuiert. In allen Adsorptionszyklen steigt der Widerstand von K;Se deutlich in Ge-

Tabelle 1: Mittlere Ansprechzeit τ_{50} und Empfindlichkeit S für K;Se-Einkristalle.

Atom	Atomradius [pm]	τ_{50} [s]	S
He	128	25	0.420 ± 0.044
Ne	140	38	0.326 ± 0.043
Ar	174	62	0.275 ± 0.021
Kr	190	64	0.213 ± 0.037
Xe	218	70	0.172 ± 0.032

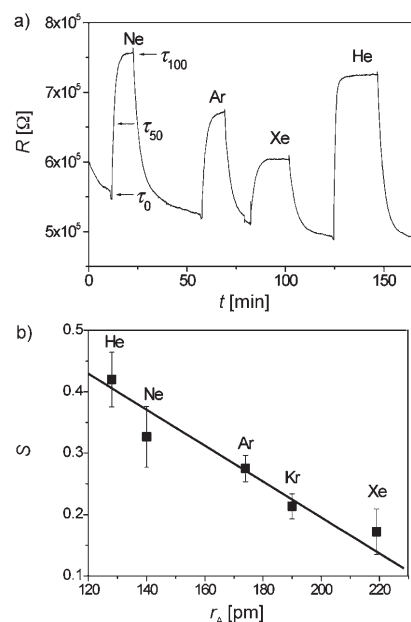


Abbildung 3. a) Adsorptions-/Desorptionszyklen eines K;Se-Einkristalls. b) Empfindlichkeit S , aufgetragen gegen die Atomradien r_A der Edelgase.

genwart der Gastspesies. Dabei skaliert die Widerstandsänderung, d.h. die Empfindlichkeit, nahezu linear mit dem Atomradius des jeweiligen Edelgases (Abbildung 3b).

Die durchschnittliche Ansprechzeit τ_{50} , d.h. die Zeit, die erforderlich ist, um 50 % des Endsignals zu erreichen, wurde experimentell aus der Sättigung der Widerstandsänderung bestimmt, nachdem das jeweilige Testgas beaufschlagt wurde. Auch hier nimmt die Ansprechzeit mit dem Atomradius zu.

Um diesen experimentellen Befund besser zu verstehen, haben wir versucht, die Adsorptionslagen der Gastmoleküle zu analysieren. Dazu wurden die gleichen experimentellen Bedingungen und die schon vorher beschriebenen Einkristalle verwendet. Diese wurden in Kapillaren fixiert und in einem Vakuumsystem evakuiert. Danach wurden die Kapillaren mit Xe, Kr, Ar, Ne oder He befüllt und abgeschmolzen. Wir haben zunächst unsere Einkristalluntersuchungen mit nicht evakuierten Einkristallen durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mit Direkten Methoden^[11] (Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176)) gelöst und nach der Methode der Fehlerquadratminimierung mit voller Matrix (gegen F^2) verfeinert.^[12] Die Atompositionen wurden dann mit dem Programm „Structure Tidy“^[13] standardisiert. Unsere Analyse zeigt sehr schwache Überstrukturreflexe, die schon von Wang und Liebau^[14] in K;Se beobachtet wurden. Allerdings waren

die Intensitäten zu schwach für eine vollständige Datensammlung, weshalb unsere Strukturverfeinerungen auf den reinen Substrukturen basieren. Dennoch konnten wir zeigen, dass K₂Se ein Wassermolekül mehr enthält als die zuvor beschriebene Phase; dieses ist auf der Z-Position lokalisiert, d. h. an den Ecken der Elementarzelle (siehe Abbildung 1).^[14] Alle ausgewählten Einkristalle zeigten die Anwesenheit dieses Wassermoleküls, das in den von den anderen sechs Wassermolekülen gebildeten Oktaederlücken liegt (Wyckoff-Lage 2b auf 0,0,0, verfeinerte Besetzung 0.49(5), maximale und minimale Restelektronendichte 1.08 bzw. $-1.08 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$).

Da die thermogravimetrischen Untersuchungen an dieser Phase für Wasser zwei Desorptionsschritte zeigen – den ersten bei 290 °C und den zweiten bei 490 °C (siehe Abbildung 2) –, ist es naheliegend, dass im ersten Schritt das Wassermolekül in der Oktaederlücke desorbiert wird. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Kristalle bei 100 °C unter Vakuum bei 10^{-5} mbar erhitzt (die gleichen Bedingungen wurden für die Leitfähigkeitsexperimente verwendet, siehe oben) und daraufhin eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Verfeinerung dieser Daten hat die Erhaltung der hexagonalen Symmetrie von K₂Se und die Abwesenheit des Wassermoleküls auf der 2b-Lage (maximale und minimale Restelektronendichten waren 1.15 bzw. $-1.03 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) bestätigt. Außerdem liegt auf der Wyckoff-Lage 2b eine Restelektronendichte von nur $0.85 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ (siehe Abbildung 4, links), was auf die Abwesenheit von Gastmolekülen

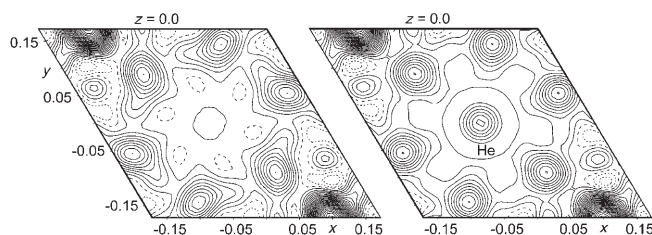


Abbildung 4. Zweidimensionale Elektronendichtekarte ($F_{\text{beob.}}$) um die 2b-Lage bei 0,0,0, dargestellt aus Einkristallröntgendaten eines evakuierten Einkristalls (links) und eines He-beladenen Einkristalls (rechts). Projektion der Elementarzelle entlang [001] ($-0.5 \leq z \leq 0.5$). Gestrichelte Linien sind negative Konturen; eine Konturlinie entspricht $5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

auf dieser Lage hindeutet. Wir haben die gleichen Untersuchungen an anderen Cetineiten durchgeführt. In diesen Fällen war es unmöglich, andere Gastspezies (H_2O , OH^- oder B^{m+}) zu entfernen. Die Anwesenheit von Wasser und nicht B^{m+} in der Oktaederlücke (2b-Lage) ist vermutlich der Grund dafür, warum K₂Se sich bezüglich der Adsorptionseigenschaften anders verhält als die bisher synthetisierten Cetineite.

Der evakuierte Einkristall wurde dann mit Xe beaufschlagt, und es wurden erneut Röntgendaten aufgenommen. Dabei wurde eine geringe Vergrößerung der Gitterparameter beobachtet (von 14.581(3) und 5.607(2) Å zu 14.600(3) bzw. 5.610(2) Å), was zu einer kleinen, aber signifikanten Volumenzunahme von $3.2(4) \text{ \AA}^3$ führt und auf eine nur geringe Xe-Adsorptionsmenge hindeutet. Für die Verfeinerung wurde das Strukturmodell des evakuierten K₂Se verwendet. Dabei sanken die R-Werte unter 5 %, wobei eine deutliche

Restelektronendichte in der Differenzfouriersynthese auftauchte, und zwar genau auf der Wyckoff-Lage 2b (etwa $4 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ im Vergleich zu $0.85 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ beim evakuierten Einkristall). Diese Lage wurde dann mit einem Xe-Atom besetzt, und nachfolgende Verfeinerungen führten zu besseren R-Werten und einer Xe-Besetzung von 0.050(8) pro Formeleinheit. Schließlich wurden maximale und minimale Restelektronendichten von 1.03 bzw. $-1.51 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ erhalten.

Verschiedene Einkristalle wurden bei gleicher Evakuierungs- und Gasfüllungsprozedur für die anderen Edelgase verwendet. Die Verfeinerung konvergierte nur, wenn die Besetzungen der Edelgasatome Xe, Kr, Ar und Ne mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome frei verfeinert wurden. Nur im Falle von Helium konnte die Verfeinerung mit voller Besetzung der Lage (siehe Fourier-Karte, Abbildung 4, rechts) konvergieren, wobei für das sehr leichte Heliumatom der Auslenkungsparameter isotrop verfeinert wurde.^[12] Die verfeinerte Anzahl der Edelgasatome pro Formeleinheit nimmt mit steigendem Atomradius ab (siehe Tabelle 2): 2.0 für He, 0.24(6) für Ne, 0.16(2) für Ar, 0.084(8) für

Tabelle 2: Gitterparameter, R-Werte und verfeinerte Anzahl (δ) der Edelgasatome (Z) pro Formeleinheit in K₂Se- δ Z.

	a [Å]	c [Å]	R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	Daten/ Parameter	δ
K ₂ Se	14.581(3)	5.607(2)	0.030, 0.073	606/49	
K ₂ Se- δ He	14.592(3)	5.610(2)	0.030, 0.080	606/51	2.0
K ₂ Se- δ Ne	14.601(2)	5.609(1)	0.036, 0.069	606/51	0.24(6)
K ₂ Se- δ Ar	14.578(2)	5.608(2)	0.031, 0.073	747/51	0.16(2)
K ₂ Se- δ Kr	14.594(3)	5.605(2)	0.026, 0.066	606/51	0.084(8)
K ₂ Se- δ Xe	14.600(3)	5.610(2)	0.033, 0.068	606/51	0.050(8)

Kr und 0.050(8) für Xe. Dieses Ergebnis passt sehr gut zu den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen, bei denen ebenfalls eine Abnahme der Widerstandsänderung, d. h. der Empfindlichkeit, mit dem Atomradius der Edelgase beobachtet wurde (Abbildung 3b).

Damit haben wir gezeigt, dass diese spannende Klasse von Materialien photoleitende Eigenschaften hat, die wiederum durch die Gegenwart von Edelgasen in den Röhren reversibel beeinflusst werden. Obwohl der Beladungsgrad und die Speicherfähigkeit im Vergleich mit anderen Materialien wie MOFs (vgl. Lit. [16]) sehr gering sind, ermöglicht die reversible Änderung der Leitfähigkeit die Detektion von Edelgasen.

Experimentelles

In einer typischen Synthese von K₂Se wurden 0.38 g Sb, 0.37 g Se und 0.4 g KOH mit 1.3 g H₂O und 0.25 mL 2-Aminopentan gemischt. Die Mischung wurde in einen teflonbeschichteten Autoklaven überführt und bei 200 °C 4 Tage erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Weil in einigen Fällen die (001)-Flächen der Kristalle von einer amorphen Oxidschicht bedeckt waren, mussten beide Enden des Kristalls für Leitfähigkeitsmessungen abgebrochen werden.

Der Gleichstrom wurde bei einer Spannung von 10 V mithilfe eines Elektrometers (Keithley 6517) gemessen. Die Messungen zeigten, dass Cetineite im Dunkeln nur geringe Leitfähigkeit mit

nahezu linearer Strom-Spannungs-Charakteristik haben. Eine Zunahme des Leitwertes resultiert aus der Bestrahlung mit weißem Licht. Der Gleichstromleitwert G und der Gleichstromwiderstand R wurden direkt aus dem jeweiligen Strom bei 10 V nach dem Ohmschen Gesetz berechnet.

Die thermogravimetrische Messung (TGA) wurde mit einem Mettler-Toledo-Instrument 851e im Bereich von 25 °C bis 800 °C bei 10 K min⁻¹ unter Argon durchgeführt.

Die Röntgendaten wurden mit einem Einkristalldiffraktometer (Enraf Nonius CAD4) bei Raumtemperatur gesammelt, und die Intensitäten wurden bezüglich der Absorption durch eine numerische Prozedur korrigiert.^[15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-416761 (K;Se-H₂O), -416762 (K;Se), -416763 (K;Se-δHe), -416764 (K;Se-δNe), -416765 (K;Se-δAr), -416766 (K;Se-δKr) und -416767 (K;Se-δXe) angefordert werden.

Eingegangen am 23. Januar 2007,
veränderte Fassung am 20. Mai 2007
Online veröffentlicht am 19. Juli 2007

Stichwörter: Edelgase · Elektrische Leitfähigkeit · Halbleiter · Nanoporöse Materialien · Röntgenbeugung

- [1] U. Simon, F. Schüth, S. Schunk, X. Wang, F. Liebau, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1121.
- [2] Siehe z.B. A. E. C. Palmqvist, B. B. Iversen, E. Zanghellini, M. Behm, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 700; A. Shulman, A. E. C. Palmqvist, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 718.
- [3] F. Starrost, E. E. Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U. Simon, X. Wang, F. Liebau, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 3316; U. Simon, J. Jockel, F. Starrost, E. E. Krasovskii, W. Schattke, *Nanostruct. Mater.* **1999**, 12, 447.
- [4] F. Starrost, E. Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U. Simon, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 15 697.
- [5] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, *Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 451–477.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276.
- [7] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, 427, 523.
- [8] Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 920.
- [9] J. L. C. Rowsell, E. C. Elinor, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 309, 1350.
- [10] X. Wang, F. Liebau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 27.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the solution of crystal structures, Universität Göttingen **1997**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen **1997**.
- [13] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 139.
- [14] X. Wang, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 820.
- [15] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 180; P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 1035.
- [16] U. Müller, M. Schuber, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pasté, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626.