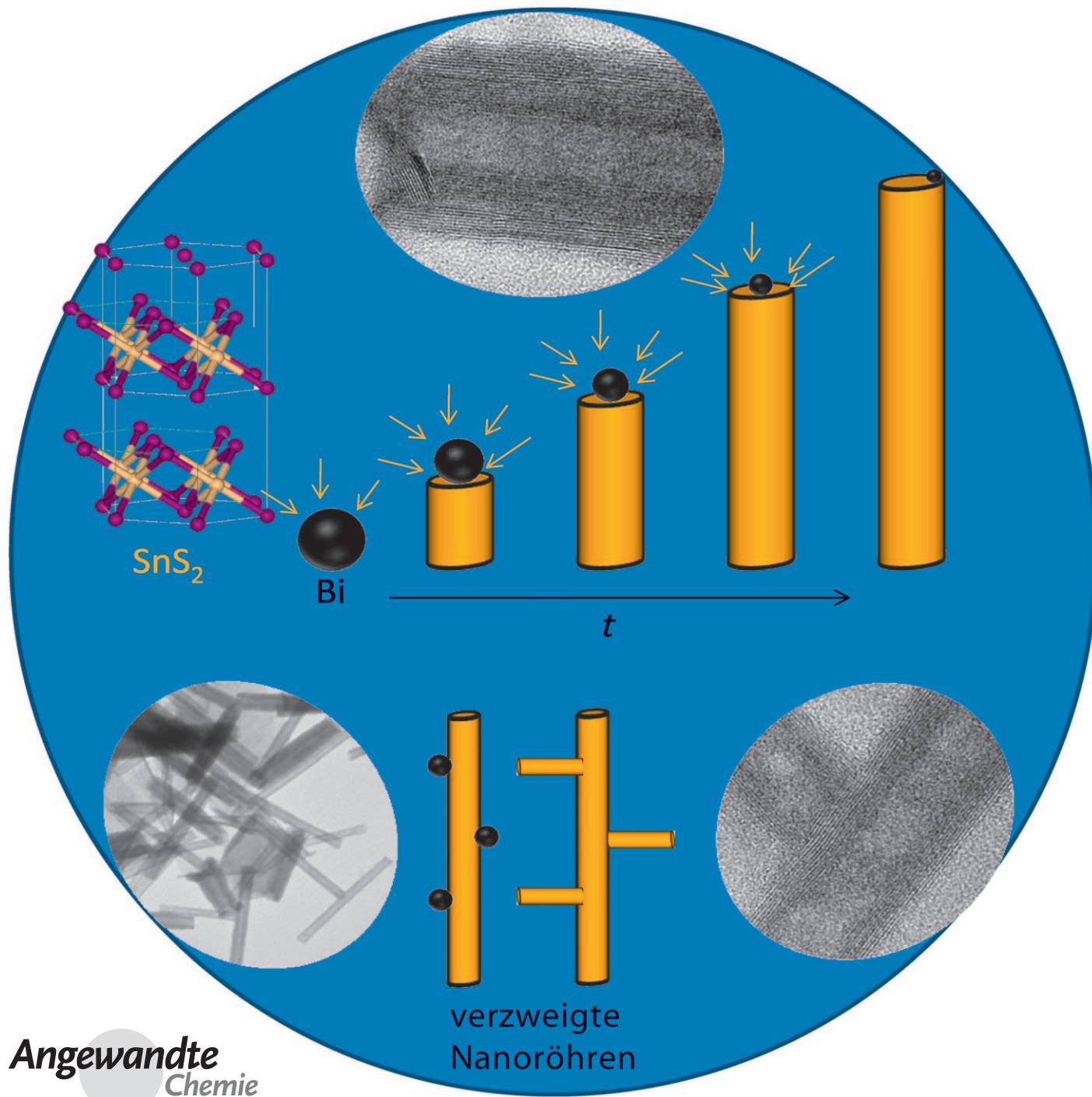


Bismut-katalysiertes Wachstum von SnS_2 -Nanoröhren und deren Stabilität**

Aswani Yella, Enrico Mugnaioli, Martin Panthöfer, Helen Annal Therese, Ute Kolb und Wolfgang Tremel*

Professor Reinhard Nesper zum 60. Geburtstag gewidmet



Neben Kohlenstoff-Nanoröhren haben in den vergangenen Jahren auch analoge Nicht-Kohlenstoff-Nanostrukturen große Beachtung erfahren. Speziell die anorganischen Analoga – Nanostrukturen aus Schichtchalcogeniden, die „anorganischen Fullerene (IFs)“ und Nanoröhren – sind seit den ersten Berichten von Tenne et al. über WS₂-Nanoröhren aus dem Jahr 1992 wegen ihres ungewöhnlichen Aufbaus und ihrer vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten zu einem zentralen Thema der Nanochemie geworden.^[1] Seither wurden mehrere Verfahren zur Herstellung von Nanoröhren von weiteren Schichtverbindungen, z.B. von NiCl₂,^[2] VS₂,^[3] TiS₂^[4] oder InS,^[5] beschrieben. Die Entstehung dieser Nanostrukturen lässt vermuten, dass die meisten Verbindungen mit Schichtstrukturen unter günstigen Umständen Nanoröhren bilden können. Allerdings ist die Synthese von Chalcogenid-Nanoröhren und -Fullerenen schwierig, da bei ihrer Bildung zur Krümmung der Schichten, die, anders als beim Kohlenstoff, aus drei Atomlagen bestehen, beträchtliche Energie aufzuwenden ist.^[6] In diesen MQ₂-Schichten (M = Mo, W, Re oder Sn) wird eine Metallschicht sandwichartig zwischen zwei Chalcogenidschichten eingebettet.^[7] Darüber hinaus führt die Bildung von Polymorphen mit gekrümmten Strukturen zur Bildung von Gitterdefekten und Versetzungen.^[8] Seit den ersten Berichten über die Bildung einzelner Nanoröhren^[1] sind erhebliche Fortschritte bei ihrer Synthese erzielt worden. Mittlerweile sind Gramm-Mengen von Nanoröhren einiger Schichtchalcogenide in reiner Form zugänglich. Die erfolgreichsten Herstellungsverfahren sind die reduktive Sulfidierung oxidischer Filme^[9] oder Partikel^[10] sowie die templatinduzierte Abscheidung in porösem Aluminiumoxid.^[11] Andere Herstellungsverfahren nutzen die Pyrolyse künstlich hergestellter lamellarer Mesostrukturen,^[12] sonoelektrochemische Reaktionen^[13] oder die elektronenstrahlinduzierte Bildung im Transmissionselektronenmikroskop.^[14]

Eine Hürde für die Synthese ist, dass Nanoröhren und Fulleren-analoge Nanostrukturen Hochtemperatur- und Niederdruckphasen sind. Hohe Reaktionstemperaturen werden benötigt, um die losen Kanten der Schichten durch die Bildung von Punktdefekten zu verknüpfen, die den sonst planaren Schichten die notwendige Krümmung verleihen. Darüber hinaus müssen die instabilen Zwischenprodukte der Reaktion abgefangen werden, bevor sie in Folgereaktionen

polymerisieren. Ein ähnliches Konzept wird in der Matrix-isolationsspektroskopie angewendet. In der Praxis verhindert eine Konzentrationsverminderung durch Expansion in der Gasphase die unerwünschte Aggregatbildung. In der Tat basieren fast alle Herstellungsmethoden für Nanoröhren und Fulleren-analoge Verbindungen auf Gasphasenreaktionen, bei denen die reaktive Spezies in der Gasphase durch „Schockfrieren“ abgefangen wird. Für Zinndisulfid ist die Zersetzungstemperatur allerdings deutlich niedriger als die Temperatur, die zur Verknüpfung der Schichtfragmente benötigt wird.

Unser Ansatz zur Synthese von Zinndisulfid-Nanoröhren (Abbildung 1) greift daher auf Verfahren zur metallkatalysierten Herstellung von Nanodrähten zurück, bei denen monodisperse Metall-Nanotropfen zum Aufbau von III-V- oder

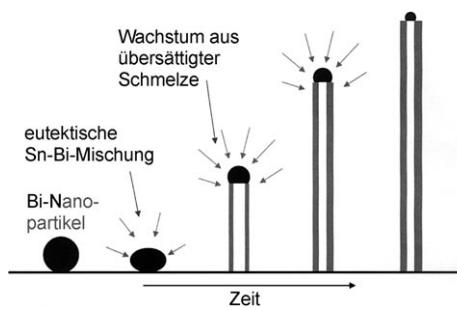


Abbildung 1. Modell für das Wachstum von SnS₂-Nanoröhren in Gegenwart eines Bi-Katalysators.

IV-Halbleiter-Drähten nach dem Gas-flüssig-fest-Wachstumsmechanismus (Vapor-Liquid-Solid(VLS)-Mechanismus) verwendet werden.^[17] Der Durchmesser^[15] und die Länge^[16] der Nanodrähte werden dabei über die Größe der nahezu monodispersen Metalcluster bzw. über die Wachstumszeit kontrolliert.^[17] Wir erzeugen die gasförmigen Reaktanten zur Herstellung von SnS₂-Nanoröhren durch Erhitzen fester SnS₂-Nanoplättchen (Nanoflocken), und ein inertes Trägergas sorgt für die notwendige Verdünnung in der Gasphase. Die Metalltröpfchen katalysieren die Bildung der Nanoröhren, indem sie eine geeignete Keimbildungsfläche zur Verfügung stellen. Dieser Ansatz ist allgemein anwendbar, sofern ein geeigneter Metallkatalysator zur Verfügung steht, der das Wachstum der Metallchalcogenid-Nanoröhren ermöglicht. Aus früheren Untersuchungen^[18] lässt sich ableiten, dass Bismut-Nanopartikel geeignete Katalysatoren sind.

Wir berichten hier über die Herstellung von SnS₂-Nanoröhren ausgehend von SnS₂-Nanopartikeln in Gegenwart von Bismut-Metalltröpfchen als Katalysatoren für die Röhrenbildung. Zinndisulfid, SnS₂, kristallisiert schichtartig im CdI₂-Typ, der auf einer hexagonal-dichtensten Kugelpackung von Anionen beruht, in der alternierend jede zweite Schicht von Oktaederlücken vollständig mit Metallkationen besetzt ist.^[19] Die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten ermöglichen die Bildung unterschiedlicher Stapelvarianten, weshalb zahlreiche Polytypen von SnS₂ in der Literatur beschrieben sind.^[20] Die unter Standardbedingungen stabile Modifikation von SnS₂ ist trigonal (Raumgruppe $P\bar{3}m1$; $a =$

[*] A. Yella, Dr. M. Panthöfer, Dr. H. A. Therese, Prof. Dr. W. Tremel
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)

Fax: (+49) 6131-39-25605

E-Mail: tremel@uni-mainz.de

Dr. E. Mugnaioli, Dr. U. Kolb

Institut für Physikalische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
Welderweg 11, 55099 Mainz (Deutschland)

[**] Wir danken G. Glasser und Dr. M. N. Tahir für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Diese Arbeit wurde von POLYMAT (Stipendium an A.Y.), von der DFG (Schwerpunktprogramm 1165) sowie vom MWFZ an der Universität Mainz unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900546> zu finden.

$3.6486, c = 5.8992 \text{ \AA}$). Tenne und Mitarbeiter beschrieben die Herstellung Fullerene-analoger (IF-)Nanopartikel von Zinn-sulfid durch Laserablation.^[21] Die dabei gebildeten Fullerene enthielten jedoch kein phasenreines Zinndisulfid, sondern komplexe Überstrukturen, die durch die Stapelung von SnS_2 - und SnS -Schichten, ähnlich wie in den Misfit-Verbindungen AMS_3 ($\text{A} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Bi}$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Ta}$),^[22] gebildet wurden.

Die hier beschriebenen SnS_2 -Nanoröhren (NT- SnS_2) wurden durch ein zweistufiges Verfahren erhalten: In der ersten Stufe wurden SnS_2 -Nanoflocken durch 12-stündiges Erhitzen wässriger Lösungen von $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und HCl mit Thioacetamid in einem Teflon-beschichteten Autoklaven bei 120°C hergestellt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abfiltriert und getrocknet. In der zweiten Stufe wurden die SnS_2 -Nanoflocken durch die katalytische Wirkung von Bi-Tröpfchen in SnS_2 -Nanoröhren (NT- SnS_2) umgewandelt. Die hohe Ausbeute an NT- SnS_2 ermöglichte die vollständige analytische Charakterisierung durch Röntgenbeugung (XRD) an Pulvern und Röntgenfluoreszenz (RFA).

Abbildung 2a zeigt das Röntgendiffraktogramm der hydrothermal herstellten SnS_2 -Nanoflocken. Die großen Reflexbreiten deuten auf geringe Kristallitgrößen hin. Die

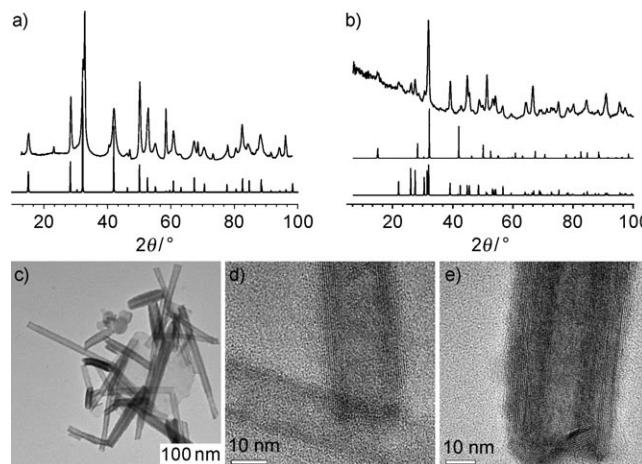


Abbildung 2. a) Röntgenpulverdiffraktogramm (oben) von SnS_2 -Nanoflocken. Die untere Kurve zeigt das berechnete Diffraktogramm von SnS_2 (Berndtit 2T). b) Röntgenpulverdiffraktogramm von NT- SnS_2 (oben) und berechnete Diffraktogramme von $\text{SnS}_2 \cdot 4\text{H}$ (Mitte, PDF-2-Nr.: 21-1231) und SnS (unten, PDF-2-Nr.: 39-0354). c) TEM-Aufnahme des Reaktionsprodukts. HR-TEM-Aufnahmen des Endes d) einer offenen und e) einer geschlossenen Nanoröhre.

TEM-Abbildungen (Abbildung S1, Hintergrundinformationen) belegen, dass die SnS_2 -Vorstufe aus „Nanoflocken“ mit Durchmessern von 10–30 nm besteht. Diese „Nanoflocken“ wurden nun als Ausgangsmaterial für die nachfolgende Herstellung der SnS_2 -Nanoröhren eingesetzt. In der zweiten Reaktionsstufe wurden die SnS_2 -Nanoflocken mit Bi-Pulver vermischt; das Reaktionsprodukt wurde nach dem Tempern in einem Ar-Strom im Röhrenofen am kälteren Ende des Reaktionsrohrs abgeschieden. Nach dem Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 2b besteht das Produkt aus $\text{SnS}_2 \cdot 4\text{H}$ mit geringen Verunreinigungen von SnS.

Abbildung 2c zeigt eine TEM-Abbildung des Produkts, das nahezu ausschließlich aus eindimensionalen (1D-)Nanoröhren mit Durchmessern von 30–40 nm besteht. Die Länge der Nanoröhren liegt zwischen 100 und 500 nm, ihr Aspektverhältnis bei 5:1–50:1; dies ist deutlich geringer als bei WS_2 -Nanoröhren (> 200).^[9,10] Die hochaufgelösten (HR-)TEM-Aufnahmen der SnS_2 -Nanoröhren (Abbildung 2d,e) belegen eindeutig das Auftreten mehrerer SnS_2 -Schichten mit Schichtabständen von ca. 0.60 nm (entsprechend den Abständen der (001)-Gitterebenen von SnS_2).

In der Literatur wurde das Wachstum von Halbleiter-Nanodrähten mithilfe von Laserablation beschrieben. Dabei ist das Metall (in der Regel Gold) katalytisch wirksam, indem es als Ort der bevorzugten Adsorption des Ausgangsmaterials fungiert.^[15] In den in Lit. [15] beschriebenen Experimenten werden Au-Nanocluster auf einem SiO_2 -Substrat fixiert, und die Gasphasenkonzentration der Reaktanten wird durch Laserpulse erhöht. Der Legierungstropfen bleibt als Kugel am Ende des Drahtes erhalten und wird vor der Wachstumsfront her getrieben. Daher ist ein Wachstum bereits bei niedrigen Temperaturen möglich, während es bei der unkatalysierten Reaktion kinetisch gehemmt ist. Dieses Wachstum in eine Richtung wird üblicherweise durch den VLS-Mechanismus erklärt: Ein Tröpfchen wirkt als bevorzugte Anlagerungsstelle für die wachsende Spezies, die an der Flüssig-Gas-Grenzfläche abgeschieden wird.

Bi und Sn bilden eine eutektische Mischung, deren Schmelzpunkt bei etwa 150°C liegt. Man kann daher annehmen, dass Bi-Nanotropfen bevorzugt Sn aufnehmen und damit eine lokale Auffangstelle für Sn bilden, die die Aufnahme von SnS_2 und/oder Schwefel aus der Gasphase erleichtert und anschließend als Keim für das Wachstum von SnS_2 -Nanoröhren fungiert. Die niedrigen Reaktionstemperaturen, die daraus resultierenden geringen Abweichungen von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung (1:2) und die damit einhergehende Bildung von $\text{SnS}:\text{SnS}_2$ -Verwachsungsstrukturen lassen weiterhin die Bildung defektarmer SnS_2 -Nanoröhren erwarten. Tatsächlich sind die resultierenden SnS_2 -Nanoröhren hochkristallin; ihre Wände setzen sich aus geordneten SnS_2 -Schichten zusammen, und man beobachtet nur eine geringe Defektdichte (z. B. Stapelfehler oder Sn_2S_3 -Schichten).

Aus Abbildung 3 wird ersichtlich, dass sich an den Enden einiger Nanoröhren noch Bi-Tropfen nachweisen lassen. Abbildung 3a zeigt ein repräsentatives HR-TEM-Bild einer einzelnen kristallinen SnS_2 -Nanoröhre, an deren Ende sich Reste eines Bi-Tropfens befinden. Die Durchmesser der SnS_2 -Nanoröhren betragen, je nach Durchmesser der Bi-Tropfen, 10–50 nm, ihre Länge variiert zwischen 100 und 500 nm. Im Hochvakuum verdampfen Bi-Tropfen unter Einwirkung eines 200-keV-Elektronenstrahls allerdings innerhalb von 30 s, sodass nur die entstandenen SnS_2 -Nanoröhren zurückbleiben. Vergleichbare Beobachtungen wurden bei der Herstellung verzweigter PbSe-Nanodrähte gemacht.^[23] Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ergab, dass an den Enden der entstandenen SnS_2 -Nanoröhren ein lokales (Sn,Bi):S-Verhältnis von 1:2 mit einem Bi-Anteil von bis zu 3% vorhanden ist (Abbildung 3c).

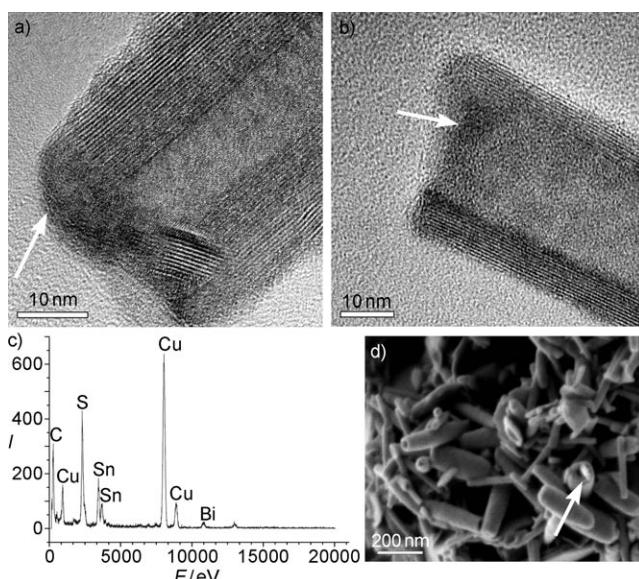


Abbildung 3. a,b) HR-TEM-Aufnahmen von Enden der SnS_2 -Nanoröhren. Die Pfeile markieren Reste von Bi-Tropfen. c) EDX-Spektrum des in (a) gezeigten Bildausschnitts. d) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Nanoröhren-Heterostrukturen. Der Pfeil markiert Reste eines Bi-Tropfens am Ende einer Nanoröhre.

Um die Rolle des Bi-Katalysators abzusichern, wurden Kontrollexperimente mit SnS_2 als Ausgangsmaterial, aber ohne Zusatz von Bismut durchgeführt. Da ohne Bismut keine Nanoröhren entstanden, sondern lediglich mikrokristallines oder amorphes SnS_2 gebildet wurde (Abbildung S1, Hintergrundinformationen), ist der Bi-Katalysator offenbar essentiell für die Bildung der SnS_2 -Nanoröhren.

Da die Temperatur für die Transformation der SnS_2 -Nanoflocken in Nanoröhren deutlich höher ist als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur von kristallinem Zinn-disulfid, wurden weitere Kontrollexperimente mit kristallinem Zinn-disulfid (SnS_2) und Zinnsulfid (SnS) durchgeführt, um zu untersuchen, ob nanostrukturiertes SnS_2 (Nanoflocken) eine notwendige Vorstufe zur Herstellung von SnS_2 -Nanoröhren ist. Kristallines SnS_2 ergab ähnlich große Nanoröhren wie SnS_2 -Nanoflocken, bei Verwendung von kristallinem SnS wurden hingegen kleinere Nanoröhren erhalten (Abbildung 4). Die Bildung der kleineren Nanoröhren mit dem Ausgangsmaterial SnS kann auf einen geringeren Dampfdruck von Schwefel zurückgeführt werden.

Ein wichtiges Kriterium für die Verifizierung des VLS-Mechanismus ist das Auftreten von Metalltropfen an den

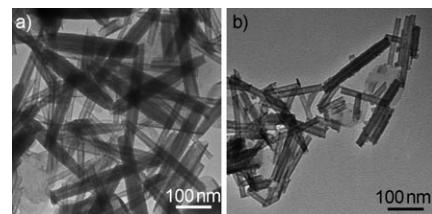


Abbildung 4. TEM-Aufnahmen von Nanoröhren, die ausgehend von kristallinem SnS_2 (a) und kristallinem SnS (b) synthetisiert wurden.

Enden der Nanoröhren. Bei der überwiegenden Zahl der SnS_2 -Nanoröhren waren allerdings keine Bi-Tropfen sichtbar. Wir gehen davon aus, dass das Fehlen von Bi-Katalysatortropfen an den Enden der Nanoröhren nach Abschluss der Synthese auf den hohen Dampfdruck und die daraus resultierende Verdampfung von Bi zurückzuführen ist. Eine alternative Erklärung, die kürzlich für konische Si-Nanodrähte vorgeschlagen wurde,^[24] ist eine diffusive Verteilung der Katalysatorpartikel über die gesamte Nanoröhre.

Zwar wurden keine Bi-Tropfen an den Enden der Nanoröhren beobachtet, allerdings traten einige verzweigte, T-förmige Nanoröhren auf (Abbildung 5a). Abbildung 5b zeigt

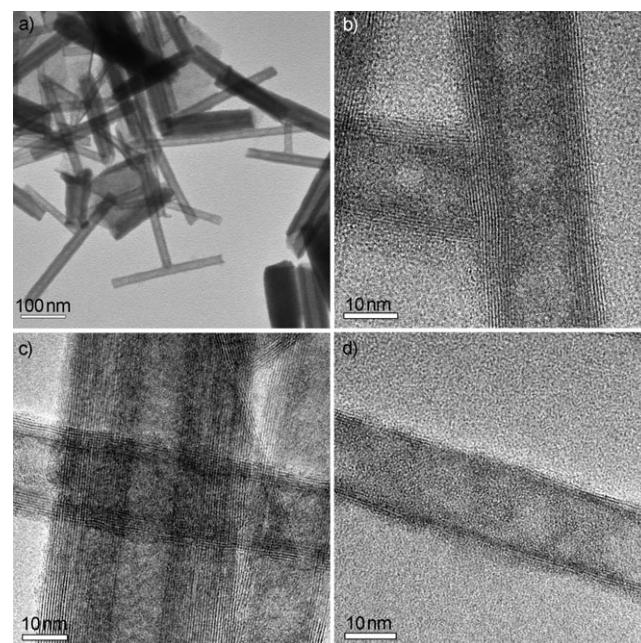


Abbildung 5. a) TEM- und b) HR-TEM-Aufnahme von verzweigten SnS_2 -Nanoröhren, die das Auftreten eines Bi-katalysierten VLS-Wachstums bestätigen. c,d) HR-TEM-Aufnahmen von Nanoröhren mit unterschiedlichen Durchmessern. c) Nanoröhren mit Durchmessern von 40 und 15 nm. d) Einzelne Nanoröhre mit einem Durchmesser von 10 nm.

ein hoch aufgelöstes TEM-Bild einer dieser verzweigten SnS_2 -Nanoröhren. Man kann dieses verzweigte Wachstum als In-situ-Analogon zur Herstellung hyperverzweigter Nanodrähte von III-V-Halbleitern auffassen, bei denen die Ausgangssubstanz mit VLS-Katalysatoren zusammen mit anderen Tochtersubstanzen versetzt wurde.^[25] In ähnlicher Weise ließen sich dendritische InAs-Nanodrähte durch Zusatz eines Mn-Katalysators erzeugen.^[26]

Der Durchmesser eines nach dem VLS-Mechanismus gewachsenen Nanodrähtes wird in der Regel durch die Größe des Katalysatorpartikels bestimmt. Da die Bi-Katalysatorpartikel in situ während der Reaktion erzeugt werden, lässt sich die Größe der Katalysatorpartikel jedoch nicht genau kontrollieren. Daher entstehen bei den Reaktionen Partikel unterschiedlicher Größe und damit auch Nanoröhren unterschiedlichen Durchmessers (Abbildung 5).

Da Metallsulfide bei höheren Temperaturen (oder unter den Bedingungen der Laserablation)^[21] thermisch abgebaut werden und SnS₂, wie eingangs erwähnt, Übergitter mit SnS bilden kann,^[21] wurden die SnS₂-Nanoröhren langsam unter Argon erhitzt ($2^{\circ}\text{C min}^{-1}$) und 1 h bei 300 °C gehalten (Abbildung 6). Nach dem Tempern wurde eine Agglomeration der Nanopartikel beobachtet, und einige der Nanoröhren waren deformiert. Den HR-TEM- und Elektronenbeugungsuntersuchungen zufolge bildeten sich SnS₂/SnS-Übergitter, in denen die Abstände zwischen den SnS₂/SnS-Einzelschichten mit 1.2 nm verdoppelt sind.

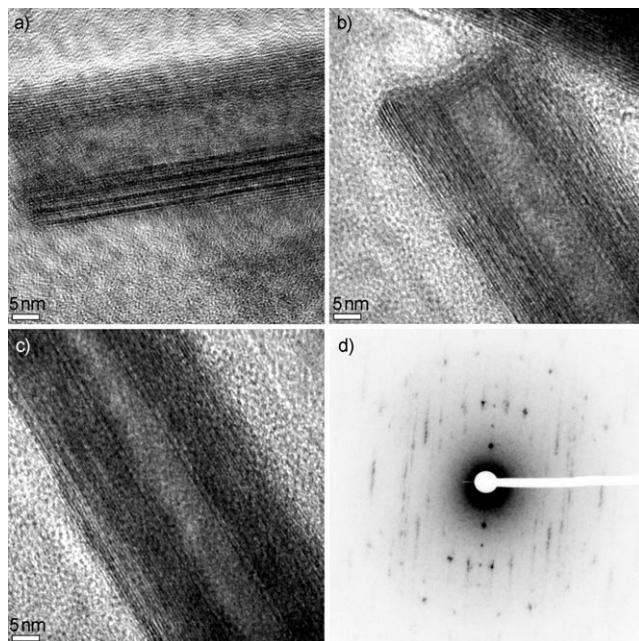


Abbildung 6. HR-TEM-Aufnahmen von SnS₂-Nanoröhren, die 1 h bei 300 °C getempert wurden. a) Ende einer offenen Nanoröhre, b) Ende einer geschlossenen Nanoröhre, c) Mittelstück einer Nanoröhre, d) Elektronenbeugungsmuster einer SnS₂-Nanoröhre.

Wir konnten in der hier vorgestellten Arbeit durch die katalytische Wirkung von Bi-Nanopartikeln eine Transformation der Schichtverbindung SnS₂ zu Nanoröhren erreichen. Die Entwicklung von Verfahren zur kontrollierten Herstellung nanokristalliner Heterostrukturen kann den Anwendungsbereich von Nanopartikeln deutlich erweitern. Die kostengünstige Herstellung dieser Heterostrukturen in technisch relevanten Mengen über einfache Hochtemperaturverfahren ist eine der Kernanforderungen für den Einsatz dieser Strukturausteine in der Nanotechnologie. Eine Nanoröhre, bei der lediglich eines der Enden einen Metalltropfen trägt, könnte z.B. bei einem magnetischen Metall als Ankerpunkt für Substrate oder als „Navigationsaktuator“ in magnetischen Feldern dienen.

Experimentelles

Die Herstellung von SnS₂-Nanoröhren erfolgte in Quarzrohren (innerer Durchmesser 2 cm), die sich in einem horizontalen Röhrenofen befanden. Die aus SnCl₄·5H₂O und Thioacetamid unter Hydrother-

malbedingungen hergestellten SnS₂-Nanoflocken und das Bismut-Pulver wurden im Molverhältnis 5:1 in einem Korundschiffchen (Handelsname: Degussit) an das Ende des Reaktionsrohres im Röhrenofen positioniert. Der Röhrenofen wurde zur Beseitigung von Sauerstoffspuren eine Stunde mit hochreinem Argon (Ar 4.6) gespült. Anschließend wurde der Ofen auf mit einer Heizgeschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 800 °C erhitzt. Das Korundschiffchen wurde nun vom Ende des Reaktionsrohres in die Mitte des Ofens geschoben, um die gewünschte Reaktionstemperatur von 800 °C zu erreichen, und dort für 2 h belassen. Während des Heizvorgangs wurde ein konstanter Ar-Strom von 200 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) eingestellt. Ar wirkt bei diesem Prozess als Schutz- und Trägergas. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Ofen unter Schutzgas auf Raumtemperatur abgekühlt, um eine Oxidation des Reaktionsprodukts zu vermeiden. Die Reaktionsprodukte wurden auf der Oberseite des Reaktionsrohres in der kalten Zone des Röhrenofens (natürlicher Temperaturgradient 200–250 °C) abgeschieden. Die Proben wurden anschließend mit Röntgenpulverdiffraktometrie (Bruker-AXS-D8-Mikrodiffraktometer, Cu-K_{α1}-Strahlung, Graphit-Monochromator, HiStar-Flächenzähler), Rasterelektronenmikroskopie (HR-SEM, LEO-1530-Feldemissions-SEM, 6 kV Extraktionsspannung), Transmissionselektronenmikroskopie (Philips EM420 oder Philips CM12, Beschleunigungsspannung 120 kV) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert (Philips-FEI-TECNAI-F30-ST-Elektronenmikroskop, Feldemissionssquelle, 300 KV Extraktionsspannung, ausgerüstet mit einem ringförmigen Hochwinkel-Dunkelfeld-Detektor, Gatan-Imaging-Filter und einem Si(Li)-Detektor mit ultradünнем Be-Fenster für die EDX).

Eingegangen am 29. Januar 2009
Online veröffentlicht am 9. Juni 2009

Stichwörter: Chalkogene · Heterogene Katalyse · Nanoröhren · Zinn · VLS-Mechanismus

- [1] a) R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, *360*, 444–446; b) Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, *267*, 222–225.
- [2] Y. R. Hachohen, E. Grunbaum, J. Sloan, J. L. Hutchison, R. Tenne, *Nature* **1998**, *395*, 336–337.
- [3] H. A. Therese, F. Rocker, A. Reiber, J. Li, M. Stepputat, G. Glasser, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 267–270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 262–265.
- [4] J. Chen, S.-L. Li, Z.-L. Tao, Y.-T. Shen, C.-X. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5284–5285.
- [5] J. A. Hollingsworth, D. M. Poojary, A. Clearfield, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3562–3563.
- [6] a) D. J. Srolovitz, S. A. Safran, M. Homyonfer, R. Tenne, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1779–1782; b) N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherry, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louis, A. Zettl, *Science* **1995**, *269*, 966–967.
- [7] W. Tremel, E. W. Finckh, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 326–339.
- [8] D. Li, X. L. Li, R. R. He, J. Zhu, Z. X. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1411–1416.
- [9] A. Rothschild, J. Sloan, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5169–5179.
- [10] H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 67–72.
- [11] C. M. Zelenski, P. K. Dorhout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 734–742; G. Chen, G.-Z. Shen, K.-B. Tang, Y.-K. Liu, Y.-T. Qian, *Appl. Phys. A* **2003**, *77*, 747–749.
- [12] Y. D. Li, X. L. Li, R. R. He, J. Zhu, Z. X. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1411–1416.
- [13] Y. Mastai, M. Homyonfer, A. Gedanken, G. Hodes, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1010–1013.

- [14] M. Jose, Yacaman, H. Lopes, P. Santiago, D. H. Galvan, I. L. Garzon, A. Reyes, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1065–1067.
- [15] a) M. S. Gudiksen, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8801–8802.
[16] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2214–2216.
- [17] R. S. Wagner in *Whisker Technology*, Wiley-Interscience, New York, **1970**, S. 47–119.
- [18] L. Ouyang, K. N. Maher, C. L. Yu, J. McCarty, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 133–138.
- [19] a) O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, *Landolt-Börnstein—Group III Condensed Matter Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, Springer, Berlin, **1991**; b) L. E. Conroy, K. C. Park, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 459–463.
- [20] F. Hulliger, *Structural Chemistry of Layer-Type Phases* (Hrsg.: F. A. Lévy), Reidel, Dordrecht and Boston, **1977**.
- [21] S. Y. Hong, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10470–10474.
- [22] a) G. A. Wiegers, *Prog. Solid State Chem.* **1996**, *24*, 1–139; b) A. Meerschaut, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 250–259;
c) J. Rouxel, A. Meerschaut, G. A. Wiegers, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 144–157.
- [23] J. Zhu, H. Peng, C. K. Chan, K. Jarausch, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1095–1099.
- [24] a) J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, R. M. Tromp, *Nature* **2006**, *440*, 69–71; b) L. Cao, B. Garipcan, J. S. Atchison, C. Ni, B. Nabet, J. E. Spanier, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1852–1857.
- [25] a) D. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. Zhong, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 871–874; b) K. A. Dick, K. Deppert, M. W Larsson, T. Martensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 380–384; c) Q. Wan, E. N. Dattoli, W. Y. Fung, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, W. Lu, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2909–2915;
d) R. Yang, Y.-L. Chueh, J. R. Morber, R. Snyder, L.-J. Chou, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 269–275.
- [26] S. J. May, J.-G. Zheng, B. W. Wessels, L. J. Lauhon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 598–602.