

Steuerung größeninduzierter Phasenumwandlungen durch chemisch konzipierte Nanolaminate**

Matt Beekman,* Sabrina Disch, Sergei Rouvimov, Deepa Kasinathan, Klaus Koepernik, Helge Rosner, Paul Zschack, Wolfgang S. Neumann und David C. Johnson*

Nachdem beobachtet wurde, dass eine Verringerung der Partikelgröße von Gold-Nanopartikel zu einer drastischen Schmelzpunktniedrigung führt, konnte auch für eine Reihe technologisch bedeutender Materialien, einschließlich CdSe,^[2] CdS^[3] und Al₂O₃^[4] sowie verschiedener anderer Metalloxide^[5] und Chalkogenide,^[6] gezeigt werden, dass die relative Stabilität der kristallinen Phasen größenabhängig ist. Mit abnehmender Systemgröße wird der Beitrag der freien Oberflächenenergie zur gesamten freien Energie immer wichtiger. Eine kristalline Phase mit kleinerer Oberflächenenergie kann daher im Vergleich zur thermodynamisch stabile Volumenphase („bulk“) begünstigt werden, wenn ihre Kristallitgröße in einer oder mehreren Dimensionen einen kritischen Wert unterschreitet.^[2–7] Über die fundamentale Bedeutung der Teilchengröße als effektiver thermodynamischer Parameter hinaus liefert diese auch einen Mechanismus, die Kristallstruktur eines Materials und damit seine Eigenschaften zu steuern.

Die präzise Steuerung der Oberflächenchemie und der Nanokristallgröße in definierten Materialsystemen sind für das Verständnis und die Steuerung größeninduzierter Phänomene Voraussetzung, gleichwohl bleibt ihre Umsetzung eine Herausforderung. Bei der Präparation von Ensembles anorganischer Nanokristalle mit relativ enger Größenverteilung wurden beeindruckende Fortschritte erzielt.^[8] Die Präparation von Ensembles aus Nanokristallen mit exakt einheitlicher Größe, die mit atomarer Präzision gesteuert werden könnte, würde insbesondere hinsichtlich der Anwendung von größenabhängigen strukturellen und physikalischen Eigenschaften einen signifikanten Fortschritt bedeuten. In Kombination von experimentellen Techniken und

theoretischen Rechnungen zeigen wir hier, dass chemisch konzipierte Nanolaminate, gebildet durch Verwachsung („intergrowth“) chemisch und strukturell verschiedener Komponenten, eine Materialklasse umfassen, in der dieses Ausmaß von Kontrolle für eine kristallographische Richtung erreicht werden kann. Die präzise Steuerung der Größe kann es ermöglichen, die Kristallstruktur der Komponenten durch eine größeninduzierte Umwandlung zu beeinflussen. Im Unterschied zu epitaktischen Übergittern, in denen eine Strukturdeformation durch Spannung zwischen epitaktischen Grenzschichten hervorgerufen wird,^[9] zeigen die hier beschriebenen Verwachsungsstrukturen keine epitaktische Beziehung zwischen den Komponenten. Diese strukturelle Unabhängigkeit der Konstituenten ermöglicht es, die Einflüsse von Größe und von Spannungseffekten auf die Kristallstruktur zu trennen.

Kürzlich wurde gezeigt,^[10] dass [(MSe)_{1+δ}]_m[TSe₂]_n-Verwachsungsstrukturen über die MER-Syntheseroute^[11] („modulated elemental reactants“) präpariert werden können. Dabei ist M = {Pb, Sn, Bi, Ce}; T ist ein frühes Übergangsmetall; die ganzen Zahlen *m* und *n* stehen für die Anzahl aufeinander folgender Schichten der jeweiligen Komponenten in der Wiederholungseinheit der Verwachsungsstruktur (Abbildung 1). Der Wert von *δ* spiegelt die unterschiedlichen Atompackungsdichten in den Schichten für die unabhängigen Komponenten der Verwachsungsstruktur wider. (Im Folgenden wird der Einfachheit halber die Bezeichnung [MSe]_m[TSe₂]_n verwendet.)

Aus verschiedenen Gründen haben wir uns entschieden, das System SnSe-MoSe₂ zu untersuchen. Zusätzlich zur Aussicht, neue nanokristalline SnSe-Materialien für optoelek-

[*] Prof. M. Beekman
Department of Natural Sciences, Oregon Institute of Technology
Klamath Falls, OR 97601 (USA)
E-Mail: matt.beekman@oit.edu

Dr. S. Disch,^[†] Prof. Dr. W. S. Neumann, Prof. D. C. Johnson
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, OR 97403 (USA)
E-Mail: davej@uoregon.edu

Prof. S. Rouvimov
Department of Electrical Engineering, University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)


Dr. D. Kasinathan, Dr. H. Rosner
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
01187 Dresden (Deutschland)

Dr. K. Koepernik
IFW Dresden
Postfach 270116, 01171 Dresden (Deutschland)

Dr. P. Zschack
Advanced Photon Source, Argonne National Lab
Argonne, IL 60439 (USA)

[†] Aktuelle Adresse: Institut Laue-Langevin
38042 Grenoble (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die NSF (CCI grant CHE-1102637 und grant MRI 0923577; verwendete Ausrüstung). M.B. dankt der NSF (grant DMR 0907049). S.R. und W.N. bedanken sich für Unterstützung durch ONR (Award No. N000141110193). Zugang zu der Advanced Photon Source, an Office of Science User Facility operated for the U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science by Argonne National Laboratory, wurde unterstützt durch das U.S. DOE (Contract No. DE-AC02-06CH11357). Wir danken J. Karapetrova und D. Robinson für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Synchrotron-Röntgenbeugungsdaten sowie C. Heideman und D. Moore für aufschlussreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305377> zu finden.

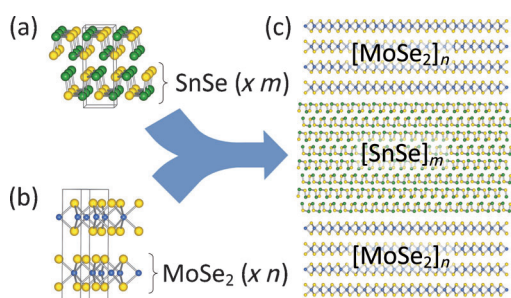


Abbildung 1. Kristallstrukturen der binären Verbindungen a) SnSe und b) MoSe₂ (Volumenphasen). Konzeptionell ist die Struktureinheit jeder Komponente für die Beschreibung der SnSe-MoSe₂-Verwachsungsstruktur eine Einzelschicht (gekennzeichnet mit Klammern), die in jedem Fall einer halben kristallographischen Einheitszelle der Verbindung in ihrer Volumenphase entspricht. c) Ein Segment einer SnSe-MoSe₂-Verwachsungsstruktur, die Schichtfolge wiederholt sich entlang der Verwachsungsrichtung. (Die Rotationsfehlordnung innerhalb der MoSe₂-Schichten ist in dieser Illustration vernachlässigt.)

tronische und photovoltaische Anwendungen^[12] zu entwickeln, zeigt die kristalline SnSe-Volumenphase bei steigender Temperatur einen strukturellen Phasenübergang zweiter Ordnung (kontinuierlich) von α -SnSe (GeS-Strukturtyp) zu β -SnSe (ThI-Strukturtyp).^[13] Da die beiden Stammverbindungen SnSe und MoSe₂ (Abbildung 1 a und b) schichtförmige Halbleiter sind, wird kein signifikanter Ladungstransfer zwischen den Komponenten der Verwachsungsstruktur erwartet. Zwischen SnSe und MoSe₂ existiert eine stabile Grenzschicht, die es ermöglicht, qualitativ hochwertige Verwachsungsstrukturen zu präparieren,^[10c] weiterhin zeigen die verfügbaren Daten ein Fehlen von Epitaxie und minimale Grenzflächenspannungen zwischen den Komponenten dieser Materialien.^[7–10]

Diese Annahmen lassen erwarten, dass wir die Größe der SnSe-Nanokristallite durch deren Einschließen („trapping“) zwischen MoSe₂-Schichten in einer Verwachsungsstruktur kontrollieren können (Abbildung 1 c). Da die effektive Nanokristallitgröße über das Verwachsungsstrukturprofil kontrolliert werden kann, folgern wir, dass die Kristallstruktur der SnSe-Komponente durch eine größeninduzierte Strukturumwandlung kontinuierlich gesteuert werden könnte.

Wie bereits in Lit. [10c] dargestellt, wurden dünne Filme der Verwachsungsstruktur [MSe]_m[TSe₂]_n durch Tempern dünner Vorstufenfilme hergestellt, welche zuvor über physikalische Gasphasenabscheidung präpariert wurden (weitere Details siehe die Hintergrundinformationen). Durch Ermittlung der optimalen Abscheidungsbedingungen für die Vorstufen und anschließendes Tempern (30 Minuten bei 723 K unter Sauerstoffabschluss) wurden hochqualitative SnSe-MoSe₂-Verwachsungsstrukturen erzeugt. Wir konnten die breiten Diffraktionsmaxima der Röntgenbeugungsaufnahmen (streifender Einfall, „specular XRD“; siehe Abbildung 2 a und S1, logarithmische Intensitätsskala) unter Verwendung eines einzigen Parameters für die c-Achse (Gesamtperiode der Verwachsungsstruktur) gemeinsam als (00l)-Reflexe indizieren. Der Gitterparameter der c-Achse wächst linear mit zunehmender Schichtzahl beider Komponenten (siehe Abbildung 2 b für den Fall $m = n$). Die Bildung präzise

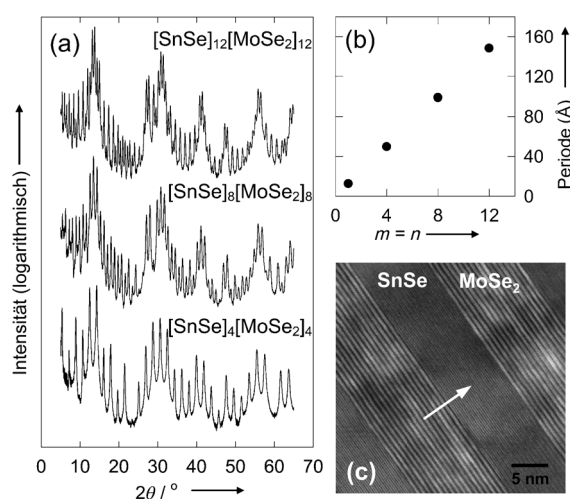


Abbildung 2. a) Röntgendiffraktogramme im Reflexionsmodus (logarithmische Skala; Spektren vertikal gestapelt) von [SnSe]_m[MoSe₂]_n-Verwachsungsstrukturen mit $m = 4, 8$ und 12 . b) Verwachsungsperiode als Funktion von $m = n$. c) HAADF-STEM-Bild einer Verwachsungsstruktur mit $m = 15$. Der Pfeil markiert die Substratnormale (c-Achse der Verwachsungsstruktur).

geschichteter, periodischer SnSe-MoSe₂-Überstrukturen entlang der Substratnormalen konnte durch Raster-Transmissionselektronenmikroskopie [HAADF-STEM („high angle annular dark field“), Z-Kontrast] zusätzlich bestätigt werden (Abbildung 2 c). Durch Kontrolle des Zusammensetzungsprofils der abgeschiedenen dünnen Vorstufenfilme kann die individuelle Schichtdicke aller Konstituenten systematisch und unabhängig reguliert werden; so wurde ein weiterer Bereich von SnSe-Schichtdicken mit $1 < m < 30$ synthetisiert. Diese Werte sind signifikant größer als die bisher erreichten Komponenten-Schichtdicken für [MSe]_m[TSe₂]_n-Verwachsungsstrukturen.^[7,10,14]

Aufnahmen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zeigen signifikante turbostratische (Rotations-)Unordnung über die gesamte Dicke der MoSe₂-Komponente, die durch verschiedene Orientierungen der Einzelschichten sichtbar wird (siehe Abbildung 3 a). Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Charakterisierung über die MER-Route präparierter Materialien auf TX₂-Basis beschrieben.^[7,10,15] Dagegen beobachten wir, dass SnSe die Bildung kohärenter nanokristalliner Domänen bevorzugt, in denen die Kristallitgröße entlang der c-Achse der Verwachsungsstruktur eher durch die Dicke der SnSe-Schicht als durch turbostratische Unordnung bestimmt wird. Das unterschiedliche Verhalten von SnSe (keine turbostratische Unordnung innerhalb der Schichten) und MoSe₂ (ausgeprägte turbostratische Unordnung innerhalb der Schichten) spiegelt wider, dass die MoSe₂-Schichten sequenziell nukleieren.^[15] Dies kann durch die vermutlich kleinen Energieunterschiede der verschiedenen Stapel-Polytypen verstanden werden, welche für Übergangsmetalldichalkogenide beschrieben wurden.^[16] Zwischen den SnSe-Schichten, die durch MoSe₂ getrennt sind, wird eine ausgeprägte turbostratische (Rotations-)Unordnung beobachtet.

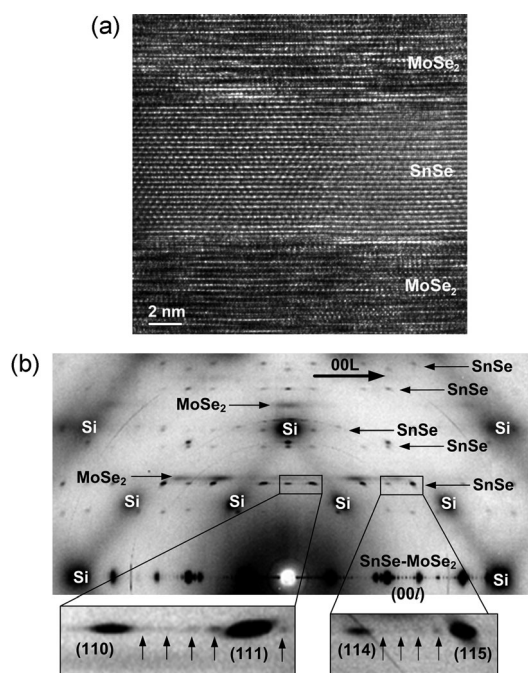


Abbildung 3. a) HRTEM-Bild derselben Verwachsungsstruktur wie in Abbildung 2c. b) Synchrotron-XRD-Daten einer $[\text{SnSe}]_{12}[\text{MoSe}_2]_{12}$ -Probe, aufgenommen unter Verwendung eines Flächendetektors; Reflexionen von SnSe und MoSe_2 sind gekennzeichnet. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen Nebenmaxima aufgrund der beschränkten Größe der SnSe-Nanokristalle entlang der Verwachsungsrichtung. (Die diamantartigen Beugungsmuster von breiten Ringen und schwachen schmalen Ringen stammen vom Si-Substrat bzw. dem Probenhalter.)

Die Interpretation der HRTEM-Daten wird durch Hochenergie-Synchrotron-XRD gestützt, die Zugang zu einem erheblichen Volumen des reziproken Raumes bietet. Die Analyse der mit einem Flächendetektor gesammelten Daten offenbart drei wesentliche durch den Film verursachte Merkmale: 1) eine Reihe von $(00l)$ -Diffraktionspeaks, die von den SnSe- MoSe_2 -Verwachsungsstrukturen stammen (analog zu den Diffraktionsdaten in Abbildung 2a), 2) eine Reihe von Reflexen, die mit einer orthorhombischen Elementarzelle von SnSe indiziert werden können, und 3) eine Reihe verhältnismäßig breiter, diffuser Reflexe die MoSe_2 zugeordnet werden können. Im Unterschied zu gemischten Reflexen, entsprechend einer periodischen Überstruktur von $[\text{SnSe}]_{12}[\text{MoSe}_2]_{12}$, konnten nur (hkl) -Reflexe von individuellen SnSe- und MoSe_2 -Komponenten in jeder Streurichtung außer L (Abbildung 3b) beobachtet werden. Dies ist konsistent mit der fehlenden gemeinsamen Orientierung der Komponenten.^[10] Die SnSe-Reflexe entlang L werden mit wachsendem m signifikant schärfer, da sich die durch die beschränkte Kristallitgröße verursachte Reflexverbreiterung reduziert.^[17] Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Größe der SnSe-Nanokristallite entlang der c -Richtung tatsächlich durch die Komponentendicke m begrenzt wird (für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen).

Eine genauere Analyse der von der SnSe-Komponente stammenden Beugungsintensitäten zeigt schwache Neben-

maxima, welche sich in regelmäßigen Abständen entlang L zwischen den (hkl) -Hauptreflexen (Abbildung 3b) von SnSe befinden. Diese können einer unvollständigen destruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen zugeschrieben werden, welche durch die endliche (und einheitliche) Größe der SnSe-Nanokristallite verursacht wird. Obwohl die Theorie der Röntgenbeugung an sehr kleinen Kristallen dieses Phänomen vorhersagt (siehe auch die Hintergrundinformationen),^[17] wird es in nanokristallinen Systemen sehr selten experimentell beobachtet.^[7,17,18] Die HRTEM- und Synchrotron-XRD-Daten stützen gemeinsam die Schlussfolgerung, dass unsere SnSe- MoSe_2 -Verwachsungsstrukturen ein Ensemble nanokristalliner SnSe-Domänen enthalten, die entlang der c -Richtung eine exakte kristallographische Ausrichtung sowie eine einheitliche Größe aufweisen, welche durch die Dicke der SnSe-Komponente beschränkt wird.

Die größeninduzierte Strukturumwandlung in SnSe wurde anhand einer Analyse von Synchrotron-XRD-Daten als Funktion von m gezeigt. Die thermodynamisch stabile α -SnSe-Phase kristallisiert unter Standardbedingungen im orthorhombischen GeS-Strukturtyp (Abbildung 1a) und ist durch kovalente Sn-Se-Bindungen in den Schichten und schwächere Wechselwirkungen zwischen den Schichten charakterisiert, wobei Sn und Se jeweils eine $(3+2)$ -Koordination aufweisen.^[13a] Mit Erhöhung der Temperatur T streben die Gitterparameter der Basalebene in der α -SnSe-Volumenphase bis zur Übergangstemperatur von 807 K kontinuierlich gegen einen gemeinsamen Wert (Abbildung 4a, offene Symbole). Oberhalb dieser Übergangstemperatur ist die β -SnSe-Phase (ThI-Strukturtyp) stabil.^[13a] Betrachten wir die Struktur unserer $[\text{SnSe}]_m$ -Nanokristalle, nähern sich die basalen Gitterparameter^[19] (Abbildung 4a, gefüllte Symbole)

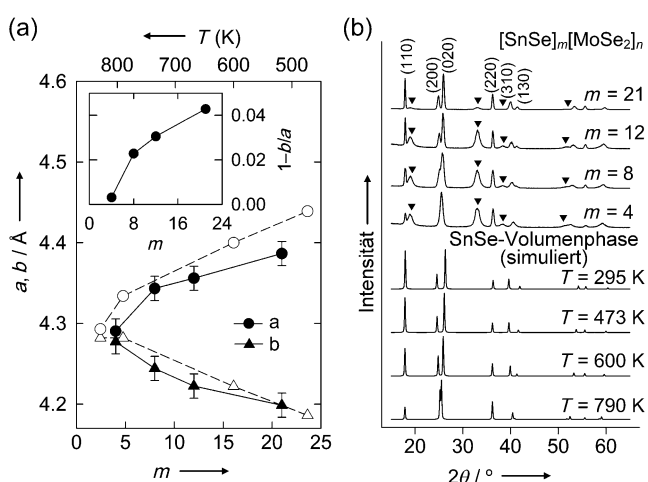


Abbildung 4. a) Gitterparameter der Basalebene (bei 294 K) für die SnSe-Komponente als Funktion von m (gefüllte Symbole) sowie Gitterparameter der Basalebene für die SnSe-Volumenphase^[13a] als Funktion der Temperatur (offene Symbole, obere Achse). Einset: Relative Differenz von a und b als Funktion von m . b) Experimentelle Röntgendiffraktogramme von $[\text{SnSe}]_m[\text{MoSe}_2]_n$ -Verwachsungsstrukturen als Funktion von m (Spektren vertikal gestapelt). $(hk0)$ -Reflexe von SnSe sind indiziert, die von MoSe_2 durch „▼“ gekennzeichnet. Unten: Simuliertes $(hk0)$ -Röntgendiffraktogramm für die α -SnSe-Volumenphase als Funktion der Temperatur (basierend auf kristallographischen Daten aus Lit. [13a]).

kontinuierlich einem gemeinsamen Wert, wenn die axiale Größe der Nanokristalle (m) reduziert wird. Diese Daten stützen frühere Beobachtungen für konventionellere Nanopartikelsysteme, dass eine Größenreduktion einen ähnlichen Effekt auf die strukturelle Stabilität haben kann wie eine Erhöhung der Temperatur.^[2,4-6]

Synchrotron-Röntgendiffraktogramme, die in „In-plane“-Geometrie aufgenommen wurden (Streuvektor in der Basalebene der Komponenten; Abbildung 4b), zeigen ausschließlich ($hk0$)-Reflexe, die wiederum ohne Weiteres durch Verwendung der orthorhombischen bzw. hexagonalen Gitterparameter für SnSe und MoSe₂ indiziert werden konnten.^[19] Diese Daten sind ebenso für ein zweidimensionales nanokristallines Pulver von SnSe und MoSe₂ mit jeweils nahezu perfekter Ausrichtung parallel zur Substratnormalen und zufälligen Orientierungen in der Basalebene repräsentativ. Für einen Vergleich (Abbildung 4b, unten) wurden, basierend auf von Chattopadhyay et al.^[13a] publizierten kristallographischen Daten für die α -SnSe-Volumenphase, ($hk0$)-Pulverdiffraktogramme als Funktion von T simuliert.^[21b] Systematische Trends in den Reflexintensitäten und -positionen bei einer Verringerung von m (oder einer Erhöhung von T) werden durch eine kontinuierliche Änderung der basalen Gitterparameter und der Atompositionen (x und y) von Sn und Se verursacht, welche die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung begleiten und letztendlich in einer Änderung der Koordination von $3+2$ für α -SnSe zu $4+1$ in β -SnSe mit entsprechender Modifikation der Sn-Se-Bindungen^[13] resultieren.

Berechnungen optimierter Geometrien mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung eines periodischen Schichtmodells („slabs“) für SnSe ($m = 2, 4, 6, 8$ und die Volumenphase) bestätigten das Wesen der Strukturumwandlung. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wird eine Annäherung der basalen Gitterparameter an einen gemeinsamen Wert bei Reduktion der Schichtdicke beobachtet (Abbildung S3) und damit bestätigt, dass die Umwandlung tatsächlich größeninduziert ist und, trotz der Kompositnatur dieser Materialien, nicht durch die Wechselwirkung mit der MoSe₂-Komponente verursacht wird. Da die DFT eine Grundzustandstheorie ist, entsprechend $T = 0$, wird das Verhältnis a/b für die berechneten DFT-Strukturen konsistent größer vorhergesagt als die entsprechenden experimentellen a/b -Werte für jedes m (in den DFT-Rechnungen wird der vorhergesagte Wert für die Volumenphase faktisch für eine Schichtdicke von $m = 8$ erreicht). Dies wird so erwartet, weil die strukturelle Umwandlung nicht nur größen-, sondern auch temperaturabhängig ist^[13a] (Abbildung 4a). Daher erwartet man, dass sich das Verhältnis a/b für ein gegebenes m bei steigender Temperatur reduziert. Zusammengefasst bestätigen die experimentellen und theoretischen Ergebnisse das Konzept eines größenabhängigen Phasendiagramms für einen α -SnSe \rightarrow β -SnSe-Phasenübergang zweiter Ordnung, ähnlich wie für größenabhängige Übergänge erster Ordnung in anderen Materialien vorgeschlagen wurde.^[2-6]

Zusammenfassend kann gesagt werden: Nanolamine von Typ $[MX]_m[TX_2]_n$ umfassen Materialsysteme, in denen die Ausdehnung der nanokristallinen Komponenten lediglich durch Änderung der Schichtdicken mit atomarer Präzision

„dimensional beschränkt“ werden kann. Dies ermöglicht eine Kontrolle der Kristallstruktur von einer oder mehreren Komponenten durch größeninduzierte Strukturumwandlungen. Der nichtepitaxiale Charakter dieser Verwachsungsstrukturen ermöglicht es, Größeneffekte von Spannungseffekten abzugrenzen, denen man häufig in epitaktischen Übergittern begegnet. Wir glauben, dass diese Beobachtungen mehrere wichtige Konsequenzen haben. In Anbetracht dessen, dass ein detailliertes Verständnis der Strukturabhängigkeit von der Größe in kristallinen Nanopartikeln noch wenig entwickelt ist, stellt die Möglichkeit, Details der Struktur aus geordneten Arrays nanokristalliner Partikel auf atomarer Ebene zu extrahieren, ein wichtiges Merkmal dieser Systeme dar. Im Prinzip schaffen Verwachsungsverbindungen eine Plattform für die Materialentwicklung, wobei computergestützte Methoden helfen können, potenziell interessante Strukturen und Zusammensetzungen zu identifizieren. Letztlich bietet die Anwendung von Größen- und/oder Oberflächenchemie als energetische Stellschraube für die Kristallstruktur eines Materials eine vielversprechende Möglichkeit für die Feinabstimmung seiner Eigenschaften. Verwachsungsstrukturen bieten die faszinierende Möglichkeit, die Oberflächenenergie einer Komponente über die Wahl einer zweiten Komponente zu beeinflussen, was einen weiteren Zugang zur Kontrolle von Kristallstrukturen in Verbindung mit Größe eröffnen könnte.^[3] In Anbetracht des weiten Bereichs möglicher Zusammensetzungen in derartigen Verwachsungsmaterialien^[7,10,14,20] erwarten wir, dass diese Implikationen zukünftig intensiv untersucht werden.

Experimentelles

Dünne Filme von $[SnSe]_m[MoSe_2]_n$ wurden durch physikalische Gasphasenabscheidung unter Anwendung der MER-Syntheseroute präpariert.^[11] Daten der Röntgendiffraktion und -reflexion wurden mit Cu $\kappa\alpha$ -Strahlung in paralleler Strahlenoptik gemessen (Bruker-D8 Discover). Synchrotron-XRD-Daten wurden an den Strahlengängen 33-BM-C und 6-ID-D der „Advanced Photon Source“ gemessen. Strukturanalysen mithilfe von hochauflösender TEM und STEM wurden bei 300 kV durchgeführt (FEI Titan 80-300), ausgestattet mit einer Linse mit Cs-Aberrationskorrektur und einem HAADF-Detektor. Die Abbildungen 1 und 4 wurden unter Verwendung der in Lit. [21a] bzw. [21b] bezeichneten Software erstellt. Weitere Details zu den experimentellen und computergestützten Methoden können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Eingegangen am 22. Juni 2013

Online veröffentlicht am 16. Oktober 2013

Stichwörter: Chalkogenide · Schichtverbindungen · Metastabile Verbindungen · Nanostrukturen · Phasenübergänge

[1] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287.

[2] a) S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Science* **1994**, *265*, 373; b) C.-C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, A. P. Alivisatos, *Science* **1997**, *276*, 398; c) A. S. Karakoti, S. Sanghavi, P. Nachimuthu, P. Yang, S. Thevuthasan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2925.

[3] A. Nag, A. Hazarika, K. V. Shanavas, S. M. Sharma, I. Dasgupta, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 706.

- [4] a) J. M. McHale, A. Navrotsky, A. J. Perrotta, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 603; b) J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* **1997**, *277*, 788.
- [5] a) P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 6135; b) A. A. Gribb, J. F. Banfield, *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 717; c) H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073; d) G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dutheil, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 216103.
- [6] J. B. Rivest, L.-K. Fong, P. K. Jain, M. F. Toney, P. A. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2402.
- [7] M. D. Anderson, C. L. Heideman, Q. Lin, M. Smeller, R. Kykyneshi, A. A. Herzing, I. M. Anderson, D. A. Keszler, P. Zschack, D. C. Johnson, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1982.
- [8] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545; B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Conner, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- [9] Z. Hiroi, *Philos. Mag. B* **1990**, *61*, 895.
- [10] a) C. L. Heideman, N. Nguyen, J. Hanni, Q. Y. Lin, S. Duncombe, D. C. Johnson, P. Zschack, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1701; b) Q. Y. Lin, M. Smeller, C. L. Heideman, P. Zschack, M. Koyano, M. D. Anderson, R. Kykyneshi, D. A. Keszler, I. M. Anderson, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1002; c) M. Beekman, G. Cogburn, C. Heideman, S. Rouvimov, P. Zschack, W. Neumann, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41*, 1476.
- [11] D. C. Johnson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 159.
- [12] a) M. A. Franzman, C. W. Schlenker, M. E. Thompson, R. L. Brutchey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4060; b) W. J. Baumgardner, J. J. Choi, Y.-F. Lim, T. Hanrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9519; c) S. Liu, X. Guo, M. Li, W.-H. Zhang, X. Liu, C. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12050; d) L. Li, Z. Chen, Y. Hu, X. Wang, T. Zhang, W. Chen, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1213.
- [13] a) T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H. G. von Schnerring, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 879; b) W. Tremel, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 118.
- [14] G. A. Wieggers, *Prog. Solid State Chem.* **1996**, *24*, 1.
- [15] R. A. Atkins, D. B. Moore, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1744.
- [16] a) J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 193; b) J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 117.
- [17] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W. H. FREEMAN, San Francisco, **1963**.
- [18] P. Croce, G. Devant, M. Gandais, A. Marraud, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 424.
- [19] Um eine Verwachsung entlang der *c*-Achse von SnSe darzustellen (senkrecht zum Substrat), wobei *a* und *b* in der Basalebene der Schichten liegen, beschreiben wir die Struktur von SnSe unter Verwendung der Raumgruppe *Pcmn* (abweichend von Lit. [13a]: Dort wurde *Pbnm* genutzt, und *c* befand sich in der Basalebene).
- [20] a) R. Atkins, J. Wilson, P. Zschack, C. Grosse, W. Neumann, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4594; b) D. B. Moore, M. Beekman, S. Disch, P. Zschack, I. Häusler, W. Neumann, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2404; c) C. L. Heideman, S. Tepfer, Q. Lin, R. Rostek, P. Zschack, M. D. Anderson, I. M. Anderson, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11055.
- [21] a) T. C. Ozawa, S. J. Kang, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 679; b) W. Kraus, G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 301.