

## Nanodrähte und -röhren

DOI: 10.1002/ange.200602093

**„Vier auf einen Streich“: Synthese von Nanostrukturen von ZnTe, Te, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Te/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus einer Einkomponentenvorstufe\*\****Lili Zhao, Maekle Yosef, Eckhard Pippel, Herbert Hofmeister, Martin Steinhart, Ulrich Gösele und Sabine Schlecht\**

Eindimensionale Nanostrukturen haben wegen ihrer klar definierten Eigenschaften und ihrer möglichen Anwendungen im Bereich der nanoskaligen Elektronik und Optoelektronik großes Interesse gefunden.<sup>[1]</sup> Die Verwendung von porösen Templaten mit ausgerichteten nanoskaligen Kanälen<sup>[2,3]</sup> ist dabei eine vielseitige Methode zur Herstellung von geordneten Feldern gerichteter Nanodrähte durch elektrochemische<sup>[4]</sup> oder chemische<sup>[5]</sup> Abscheidung. Eine Erweiterung der Substanzklassen funktionaler Zielmaterialien, die in Form von Nanodrähten mit geringer Defektdichte und hohen

Aspektverhältnissen zugänglich sind, ist allerdings weiter schwierig. Vor kurzem wurde in diesem Zusammenhang die templatgestützte Thermolyse von Einkomponentenvorstufen innerhalb von Nanoporen und Makroporen als Synthesemethode für derartige Nanodrähte, Nanoröhren und Mikroröhren vorgestellt.<sup>[6,7]</sup> Bei der Suche nach Einkomponentenvorstufen für die Erzeugung von II-VI- und IV-VI-Verbindungshalbleitern erwiesen sich Arylchalkogenolate der Metalle der Gruppen 12 und 14 als vielseitige Substanzklasse mit ähnlichen Molekülstrukturen und thermischen Eigenschaften.<sup>[7,8]</sup>

Wir zeigen hier, dass Arylchalkogenolate und geordnete Template aus porösem Aluminiumoxid<sup>[9,10]</sup> ein Baukastensystem für die Synthese von Nanodrähten unterschiedlicher Zielmaterialien mit variabler Morphologie darstellen. Je nach Reaktionsbedingungen wurden ausgehend von [Zn(TePh)<sub>2</sub>(tmeda)]<sup>[11]</sup> (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) einkristalline Nanodrähte aus Zinktellurid (ZnTe), Kern-Schale-Nanodrähte aus Tellur und Zinkspinell (Te/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), reine Tellur-Nanodrähte oder Nanoröhren aus Zinkspinell (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) erhalten.

ZnTe ist einer der bedeutendsten II-VI-Verbindungshalbleiter, einer Materialklasse, die große Bedeutung für die Sensor-Technologie<sup>[12]</sup> und LEDs (light emitting diodes)<sup>[13]</sup> aufweist. Trigonales elementares Tellur kristallisiert in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe und zeigt eine Vielzahl interessanter Eigenschaften wie Photoleitfähigkeit,<sup>[14a]</sup> Thermoelektrizität<sup>[14b]</sup> und Piezoelektrizität.<sup>[14c]</sup> Der Zinkspinell ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> findet hingegen als Katalysator beim Cracking sowie für Dehydratation, Hydrierung und Dehydrierung Verwendung.<sup>[15]</sup> Für Kern-Schale-Strukturen wie die hier beschriebenen Tellur-Nanodrähte mit Zinkspinell-Schale sind Anwendungen als photoleitende Kabel mit einer transparenten, isolierenden und chemisch robusten Hülle denkbar.


Zur Herstellung der Nanoobjekte wurde eine Lösung von 5 Gew.-% [Zn(TePh)<sub>2</sub>(tmeda)]<sup>[11]</sup> in Chloroform bei Raumtemperatur tropfenweise auf das geordnete poröse Aluminiumoxid-Templat mit einem Porendurchmesser von 25 nm gegeben. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wurde das Templat mit der enthaltenen Vorstufe auf 280 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Probe auf 500 °C erhitzt, bei dieser Temperatur 24 oder 48 h gehalten und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

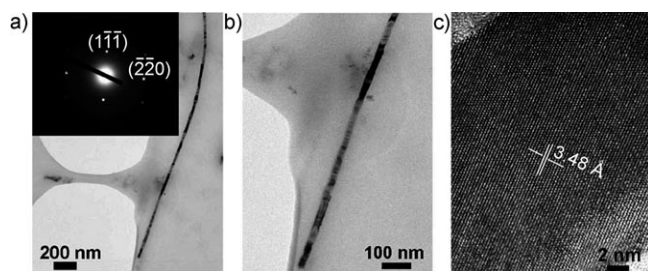
Wenn auf diese Weise benetzte Proben 48 h lang im Vakuum bei 500 °C getempert wurden, konnten ZnTe-Nanodrähte erhalten werden, die sich durch Auflösen des Templates mit wässriger KOH freisetzen ließen. Eine repräsentative transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahme (Abbildung 1a) zeigt einen ZnTe-Nanodraht mit einem Durchmesser, *D*, von 25 nm, der dem Porendurchmesser des Templates entspricht, und mit einem Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser) von ca. 120. In Abbildung 1b ist ein Detail des ZnTe-Nanodrahts bei stärkerer Vergrößerung zu sehen. Ein Feinbereichs-Beugungsdiagramm eines Abschnitts des ZnTe-Nanodrahts (Abbildung 1a, Einschub) zeigt dessen einkristallinen Charakter, da es ausschließlich indizierte Bragg-Reflexe aufweist. Eine hochaufgelöste (HR-)TEM-Aufnahme eines ZnTe-Nanodrahts (Abbildung 1c) zeigt die (111)-Netzebenen (*d* = 3.48 Å) von kubischem Zinktellurid

[\*] Dr. M. Yosef, Prof. Dr. S. Schlecht  
Freie Universität Berlin  
Institut für Chemie und Biochemie  
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-838-53310  
E-Mail: schlecht@chemie.fu-berlin.de  
Homepage: [http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~aacadmin/aac/ag\\_schlecht.htm](http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~aacadmin/aac/ag_schlecht.htm)

L. Zhao, Dr. E. Pippel, Dr. H. Hofmeister, Dr. M. Steinhart,  
Prof. Dr. U. Gösele  
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle  
Weinberg 2, 06120 Halle (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1165 „Nanodrähte und Nanoröhren“ (SCHL 529/2-2 und STE 1127/2-2) sowie K. Schwirn, S. Grimm und K. Sklarek für die Templatpräparation.

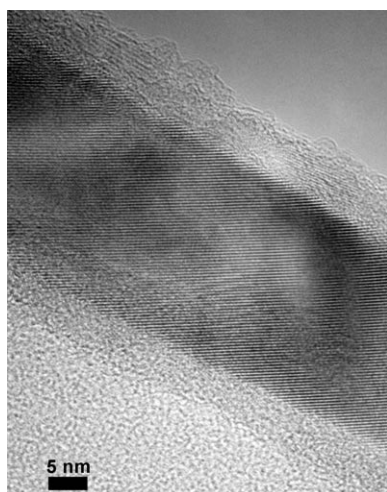
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** a) TEM-Aufnahme und Feinbereichs-Beugungsdiagramm (Einschub, Zonenachse  $[1\bar{1}2]$ ) eines einkristallinen ZnTe-Nanodrahts. b) Unterer Teil des Nanodrahts bei stärkerer Vergrößerung. c) HR-TEM-Aufnahme eines ZnTe-Nanodrahts, die (111)-Netzebenen zeigt ( $d = 3.48 \text{ \AA}$ ).

(Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ).<sup>[16]</sup> Wir gehen davon aus, dass auch die Bildung von Nanodrähten von ZnTe nach dem bekannten Zersetzungsmechanismus von  $[\text{Zn}(\text{TePh})_2(\text{tmeda})]^{[11a]}$  abläuft.

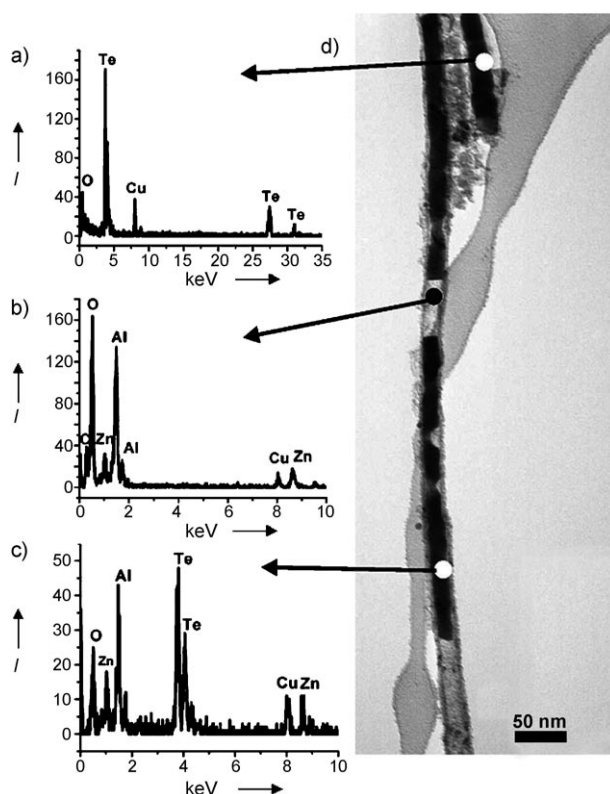
Wurden die benetzten Templat-Proben nicht im Vakuum, sondern an Luft 24 h lang bei  $500^\circ\text{C}$  getempert, entstanden einkristalline Tellur-Nanodrähte ( $D = 25 \text{ nm}$ ), die von einer polykristallinen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Schale mit einer Dicke von 8 nm umgeben waren. Die Kern-Schale-Struktur solcher Te/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Nanodrähte ist aus Abbildung 2 ersichtlich. Die Te/



**Abbildung 2.** HR-TEM-Aufnahme einer Te/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kern-Schale-Struktur. Die Netzebenen des Tellur-Kerns entsprechen den (101)-Ebenen ( $d = 3.1 \text{ \AA}$ ).

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Nanodrähte haben ein Aspektverhältnis von etwa 200. Die Kern-Schale-Struktur hat einen Durchmesser von ca. 40 nm, der über dem Durchmesser der Templatporen liegt. Der größere Durchmesser zeigt, dass die Porenwände bei der Bildung der Kern-Schale-Nanodrähte als Reaktionspartner wirken. Der einkristalline Tellur-Kern ist auf einer hochauflösenden TEM-Aufnahme gut zu erkennen (Abbildung 2). Der Netzebenenabstand im Tellur-Kern wurde zu  $3.1 \text{ \AA}$  ermittelt, was dem  $d$ -Wert der (101)-Netzebenen entspricht.

Die chemische Zusammensetzung der freistehenden Kern-Schale-Nanodrähte wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert (Abbildung 3).



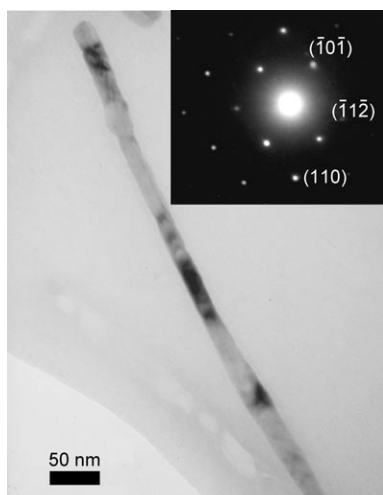
**Abbildung 3.** Analyse der chemischen Zusammensetzung von Te/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Nanodrähten mit EDX-Spektroskopie: a) EDX-Punktspektrum eines reinen Tellur-Nanodrahts, gemessen an dem in (d) bezeichneten Ort. b) EDX-Punktspektrum einer reinen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Schale, gemessen an dem in (d) bezeichneten Ort. c) EDX-Punktspektrum eines Te/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kern-Schale-Partikels, gemessen an dem in (d) bezeichneten Ort. d) TEM-Aufnahme der untersuchten Bereiche des Nanodrahts.

Dabei wurden für einen Abschnitt eines Nanodrahts ohne Zinkspinnell-Schale nur starke Signale für Tellur und ein sehr schwaches Signal für Sauerstoff gefunden (das Signal für Kupfer stammt vom TEM-Gitter, auf das die Nanodrähte aufgebracht worden waren; Abbildung 3a). Daraus wird ersichtlich, dass der Kern aus reinem Tellur besteht, das von einer dünnen Oxidschicht bedeckt sein könnte. Ein Abschnitt, der nur aus der Zinkspinnell-Schale besteht, wurde für eine zweite EDX-Analyse ausgewählt (Abbildung 3b). Im Spektrum sieht man Signale von Aluminium, Zink und Sauerstoff, jedoch keine von Tellur. Die Zusammensetzung von  $\text{Zn}/\text{Al}/\text{O} = 1:1.9:3.7$ , die sich aus dem Spektrum ergab, ist in Einklang mit der Zusammensetzung  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  des Zinkspinnells. Ein drittes EDX-Spektrum wurde von einer intakten Kern-Schale-Struktur aufgenommen (Abbildung 3c). Es zeigt die Signale von Zink, Aluminium, Sauerstoff und Tellur. Alle EDX-Spektren bestätigen, dass die Nanodrähte aus einer Schale von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  und einem Kern von elementarem Tellur bestehen.

Für die Bildung der Te/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Kern-Schale-Nanodrähte schlagen wir folgenden Mechanismus vor: Nach der Thermolyse von  $[\text{Zn}(\text{TePh})_2(\text{tmeda})]$  zu ZnTe als primärem Produkt wird das ZnTe durch Luftsauerstoff zu elementarem Tellur oxidiert und ZnO gebildet. Das frisch entstandene ZnO reagiert dann mit dem Aluminiumoxid-Templat zur

polykristallinen  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Schale, wie dies ähnlich bereits von Wang und Wu<sup>[17]</sup> berichtet wurde. Die Entstehung eines kompakten und einkristallinen Tellur-Kerns wird dadurch stark begünstigt, dass elementares Tellur einen Schmelzpunkt von  $452^\circ\text{C}$ <sup>[18]</sup> aufweist und daher unter den Temperbedingungen von  $500^\circ\text{C}$  in flüssiger Form anfällt. Der auf den Temperschnitt folgende langsame Abkühlprozess führt dann zur Bildung von einkristallinen Tellur-Strukturen innerhalb der Spinell-Schale.

Durch Ultraschallbehandlung der Kern-Schale-Strukturen konnten die Kristallite aus  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , die die Schale bilden, entfernt werden, und es wurden freigesetzte einkristalline Tellur-Nanodrähte erhalten (Abbildung 4). Das Fein-

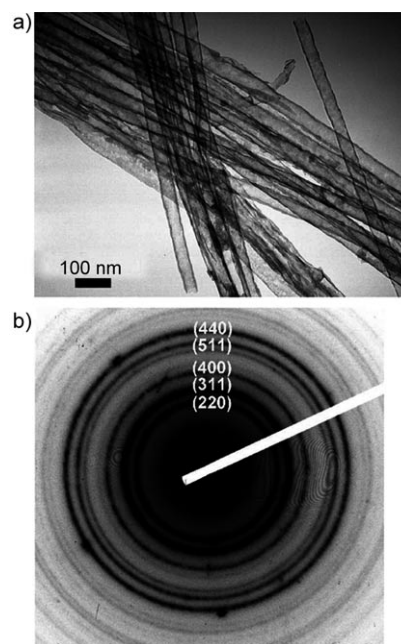


**Abbildung 4.** Freistehender einkristalliner Tellur-Nanodraht ( $D=25\text{ nm}$ ) und sein Feinbereichs-Beugungsdiagramm (Einschub, Zonenachse  $\bar{1}13$ ).

bereichs-Beugungsdiagramm dieser Proben (Abbildung 4, Einschub) zeigt ausschließlich Bragg-Reflexe, die trigonalem Tellur (Raumgruppe  $P3_121$ )<sup>[19]</sup> zugeordnet werden können. Dies zeigt den einkristallinen Charakter der Tellur-Nanodrähte und das Fehlen signifikanter struktureller Fehlordnung in den so erhaltenen Produkten.

Es konnte jedoch nicht nur der Kern ohne Schale, sondern auch die Schale ohne Kern isoliert werden, wenn der Tellur-Kern durch vierstündiges Umsetzen mit wässriger KOH bei  $90^\circ\text{C}$  herausgelöst wurde. Eine TEM-Aufnahme von so isolierten Schalen ist in Abbildung 5a gezeigt. Das zugehörige Feinbereichs-Beugungsdiagramm (Abbildung 5b) enthält Beugungsringe, die den (220)-, (311)-, (400)-, (511)- und (440)-Reflexen von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Raumgruppe  $Fd3m$ )<sup>[20]</sup> entsprechen und belegen, dass die Schale aus polykristallinem  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  besteht.

Um zu untersuchen, ob sich die  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Nanoröhren auch in der Abwesenheit des Tellur-Kerns bilden, wurde das Aluminiumoxid-Templat mit einer 5-proz. Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  in THF infiltriert und auf gleiche Weise getempert wie bei der Thermolyse von  $[\text{Zn}(\text{TePh})_2(\text{tmeda})]$ . Dabei wurden keine Nanoröhren aus  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  erhalten, was belegt, dass die langsame Bildung von ZnO aus der Tellurolat-Vorstufe und



**Abbildung 5.** a) TEM-Aufnahme von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Nanoröhren. b) Feinbereichs-Beugungsdiagramm, das die Polykristallinität der Nanoröhren zeigt.

die zwischenzeitliche Entstehung von  $\text{ZnTe}$  entscheidend sind.

Insgesamt konnten wir zeigen, dass durch geeignete Variation der Bedingungen für die templatgestützte Thermolyse von  $[\text{Zn}(\text{TePh})_2(\text{tmeda})]$  einkristalline Nanodrähte aus  $\text{ZnTe}$  oder aus einem Tellur-Kern in einer  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Schale hergestellt werden können. Interessanterweise lassen sich aus letzteren durch selektive Entfernung des Kerns oder der Schale auch Nanoröhren aus  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  und isolierte Nanodrähte aus reinem Tellur gewinnen.

Eingegangen am 25. Mai 2006,  
veränderte Fassung am 2. August 2006  
Online veröffentlicht am 31. Oktober 2006

**Stichwörter:** Nanostrukturen · Spinelle · Tellur · Templatsynthesen · Zink

- [1] a) Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353; b) J. T. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435; c) R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3225.
- [2] C. R. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961.
- [3] a) M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, U. Gösele, *Science* **2002**, *296*, 1997; b) M. Steinhart, Z. Jia, A. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 706.
- [4] C. J. Brumlik, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3174.
- [5] V. P. Menon, C. R. Martin, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1920.
- [6] L. Zhao, M. Steinhart, M. Yosef, S. K. Lee, T. Geppert, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, S. Schlecht, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3.
- [7] L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 311.

- [8] a) J. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carroll, S. M. Stuczynski, P. Reynders, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 403; b) J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 353.
- [9] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, *268*, 1466.
- [10] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L127.
- [11] a) Y. Jun, C. S. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.* **2001**, 101; b) H. Pfistner, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 575.
- [12] a) M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, O.-H. Nam, T. Kim, J.-M. Myoung, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 526; b) P. Feng, Q. Wan, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 213111.
- [13] a) A. V. Nurmikko, R. L. Gunshor, *Solid State Phys.* **1995**, *49*, 205; b) S.-B. Che, I. Nomura, T. Takada, A. Kikuchi, K. Shimomura, K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2001**, *40*, 6747.
- [14] a) V. A. Vis, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 360; b) Y. I. Dutchak, I. P. Klyus, V. Y. Prokhorenko, *Phys. Stat. Solidi* **1969**, *31*, 25; c) G. Quentin, J. M. Thuillier, *Solid State Commun.* **1964**, *2*, 115.
- [15] a) T. El-Nabarawy, A. A. Attia, M. N. Alaya, *Mater. Lett.* **1995**, *24*, 319; b) B. S. Girgis, A. M. Youssef, M. N. Alaya, *Surf. Technol.* **1980**, *10*, 105.
- [16] JCPDS-Karte Nr. 15-746.
- [17] Y. Wang, K. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9687.
- [18] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 48. Aufl., The Chemical Rubber Company, Cleveland, USA, **1967**, S. B-241.
- [19] JCPDS-Karte Nr. 5-669.
- [20] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 48. Aufl., The Chemical Rubber Company, Cleveland, USA, **1967**, S. B-230.