

Synthese und Charakterisierung
von
III-V Halbleiter-Nanoclustern

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Stephan Haubold

aus Pelotas (Brasilien)

März 2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Förster

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Der Größenquantisierungseffekt	6
1.2	Physikalische Konzepte zur Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich	11
1.2.1	Lithographische Methoden	11
1.2.2	MOCVD und CVD	11
1.2.3	Molekülstrahlepitaxie (MBE)	13
1.3	Chemische Konzepte zur Herstellung von Halbleiterclustern	14
1.3.1	Begrenzung des Reaktionsraumes und Stabilisation durch den Einsatz von Micellen	14
1.3.2	Wachstumskontrolle und Stabilisation durch organische Liganden	15
2	Herstellung von III-V Halbleiter Nanoclustern in Lösung	17
3	Indiumverbindungen	19
3.1	Synthese von indiumhaltigen III-V Halbleiterclustern im Nanometerbereich	19
3.2	Spontane Bildung geordneter InP- und InAs-Schichten	27
3.3	Passivierung von InP-Clustern mit ZnS	30
3.4	ZnSe und ZnTe als potentielle Materialien zur Passivierung von III-V-Halbleiterclustern	40
3.5	Charakterisierung der In-Verbindungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	45
3.5.1	Prinzip der XPS-Messung	45
3.5.2	XPS-Messungen an InP	46
3.5.3	XPS-Messungen an InAs	46
3.5.4	XPS-Messungen an ZnS beschichteten InP-Clustern	50

3.6	Untersuchung der elektronischen Eigenschaften in InP- und InAs-Clustern	52
3.6.1	Methode der Weichröntgenabsorption und -emission	52
3.6.2	Zyctronresonanzspektroskopie zur Bestimmung der effektiven Massen	57
3.6.3	Rastertunnelmikroskopie zur Einzelteilchenspektroskopie .	61
4	Galliumverbindungen	69
4.1	Versuch der Darstellung von GaAs aus GaX ₃ (X=Cl, Br, I)	69
4.2	Versuch der Darstellung von GaAs aus Galliumalkoholaten	70
4.3	Darstellung von GaAs aus Ga(C ₂ H ₅) ₃ und (TMS) ₃ As	71
4.4	Wachstumskontrolle von GaAs-Clustern durch koordinierende Polymere	75
4.5	Synthese von GaP aus Ga(C ₂ H ₅) ₃ und P-Alkylen	78
4.6	Darstellung von GaSb und GaBi	78
5	Aluminiumverbindungen	81
6	Zusammenfassung	82
7	Summary	86
8	Experimenteller Teil	89
8.1	Geräte und verwendete Chemikalien	89
8.2	Darstellung von (TMS) ₃ As	91
8.3	Darstellung von InP Nanoclustern	92
8.4	Darstellung von InAs Nanoclustern	93
8.5	Darstellung von GaAs aus (C ₂ H ₅) ₃ Ga und (TMS) ₃ As in TOP . .	93
8.6	Darstellung von GaAs aus (C ₂ H ₅) ₃ Ga und TPAs	94
8.7	Darstellung von GaP aus (C ₂ H ₅) ₃ Ga, (TMS) ₃ As und TOPO . . .	94
8.8	Darstellung von GaP aus (C ₂ H ₅) ₃ Ga und TOP	94

8.9	Darstellung von GaSb aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ und TPSb	95
8.10	Darstellung von ZnS beschichteten InP-Clustern	95
8.11	Herstellung von TOPSe und TOPTe	96
8.12	Herstellung von ZnSe	96
8.13	Herstellung von ZnTe	96
9	Gefahrstoffhinweise	98
	Literatur	100
A	Gefahrenhinweise und	
	Sicherheitsratschläge	105

Abkürzungsverzeichnis

CVD	Chemical Vapor Deposition
DDA	Dodecylamin
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon
EMA	Effektive Massen Näherung
eV	Elektronenvolt
FT	Fouriertransformation
Glyme	Ethylenglycoldimethylether
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HOPG	Highly Orientated Pyrolytic Graphite
IR	Infrarot
LB	Leitungsband
LCAO	Linearkombination der Atomorbitale
LED	Leuchtdiode
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
NIR	Spektralbereich im nahen Infrarot
PMMA	Polymethacrylat
QY	Quantum Yield (Fluoreszenzquantenausbeute)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reaktives Ionenätzen
RT	Raumtemperatur
STM	Rastertunnelmikroskopie
SXA	Weichröntgenabsorption
SXE	Weichröntgenemission
TBB	Tributylborat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEY	Totale Elektronenausbeute
THF	Tetrahydrofuran

TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TOPSe	Trioctylphosphinselenid
TOPTe	Trioctylphosphintellurid
TPAs	Triphenylarsin
TPBi	Triphenylbismut
TPSb	Triphenylstibin
UV	Ultravioletter Spektralbereich
UHV	Ultrahochvakuum
VB	Valenzband
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Die Erforschung des Grenzbereiches zwischen Molekül und makroskopischem Festkörper hat in den letzten Jahren das Interesse vieler Wissenschaftler geweckt. Reduziert man einen Festkörper auf eine Größe im Bereich des Bohrschen Exzitonradius, verändern sich dessen elektronische und optische Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Absorption und Emission drastisch [1, 2]. Die Aussicht, diese Eigenschaften bei verschiedenen Substanzen über deren räumliche Ausdehnung definiert einzustellen, birgt viele neue Applikationsmöglichkeiten, unter anderem im Bereich der LED- und Laserentwicklung sowie in der Mikroelektronik [3]. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei Halbleitern, wie InP, InAs, GaP und GaAs gewidmet, die heute schon in makroskopischer Form beispielsweise in LED's und Feststofflasern zur Anwendung kommen [4, 5].

1.1 Der Größenquantisierungseffekt

Nach dem quantenmechanischen Modell des Teilchen-im-Kasten kommt es zu einer Quantisierung der Energiezustände des Teilchens wenn man die Ausdehnung des Potentialkastens auf endliche Werte beschränkt. Betrachtet man einen kleinen Cluster als dreidimensionalen Potentialkasten, ist dort für ein Elektronen-Lochpaar das gleiche zu erwarten.

Wird ein Elektron aus dem Valenzband (VB) eines Halbleiters in das Leitungsband (LB) angeregt, entsteht ein Elektron-Lochpaar. Aufgrund der anziehenden elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch können beide aneinander gebunden sein und ein Exziton bilden. Ein Exziton ist in der Lage durch den Kristall zu wandern und dabei Anregungsenergie zu transportieren ohne dabei nach außen geladen zu sein (Abbildung 1) [6].

Im Gegensatz zu den so genannten Frenkel-Exzitonen, bei denen es sich im Wesentlichen um einen angeregten Zustand eines Atoms handelt, mit der Fähigkeit von einem Atom zum nächsten zu wandern, spricht man in Halbleiterclustern

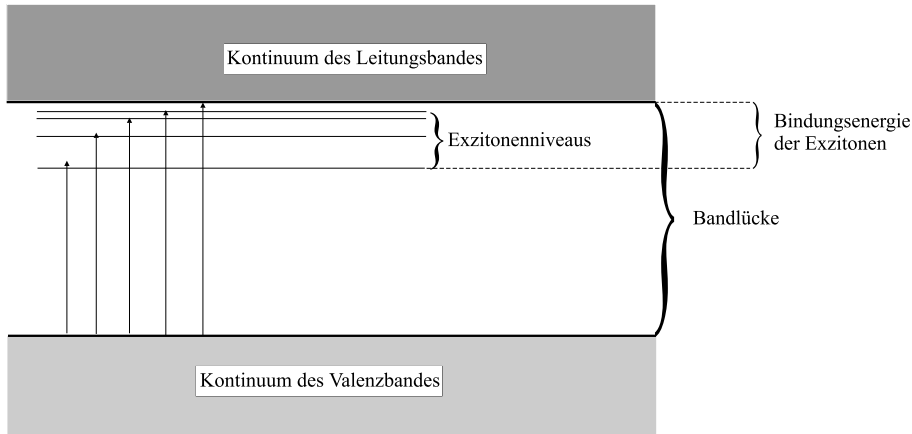


Abbildung 1: *Energieniveau eines Exzitons im Festkörper. Optische Übergänge sind mit einem Pfeil markiert. Der längste Pfeil entspricht der Bandlücke [6].*

in der Regel von Wannier-Exzitonen, die sich durch eine schwache Coulombwechselwirkung und einen großen Abstand zwischen Elektron und Loch gegenüber der Gitterkonstante auszeichnen. Reduziert man einen Festkörper auf eine Ausdehnung im Bereich des Bohrschen Radius (1) des Exzitons, werden Valenz- und Leitungsband in diskrete Energieniveaus aufgespalten und die Bandlücke aufgeweitet [7].

$$\frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} = r \quad (1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty$ und der reduzierten Masse $\mu = \left(\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*}\right)^{-1}$ (m_h^* = effektive Lochmasse, m_e^* = effektive Elektronenmasse) [7]. Für CdS kann das beispielsweise je nach Clustergröße eine Bandlücke zwischen 2,5 und 4 eV bedeuten [8]. Dadurch ändert sich das Absorptionsverhalten, was sich bei einer Bandlückenenergie im visuellen Energiebereich z.B. in einer größenabhängigen Veränderung der Farbe der Cluster zeigt [2]. Die folgende Tabelle (Tabelle 2) zeigt die Bandlücke und den Exzitonradius einiger ausgewählter III-V Halbleiter.

Halbleiter	E_g [eV]	m_h^*/m_0	m_e^*/m_0	$\epsilon[\frac{C^2}{Nm^2}]$	μ [kg]	r [nm]
GaP	2.26	0.16	0.25	$1.01e^{-9}$	$8.89e^{-32}$	2.8
GaAs	1.42	0.068	0.069	$1.21e^{-9}$	$3.12e^{-32}$	9.5
GaSb	0.81	0.042	0.044	$1.60e^{-9}$	$1.96e^{-32}$	8.5
InP	1.35	0.073	0.12	$1.07e^{-9}$	$4.13e^{-32}$	7.4
InAs	0.35	0.024	0.027	$1.36e^{-9}$	$1.16e^{-32}$	25.9

Tabelle 2: Darstellung der Bandlücken, effektiven Massen, Dielektrizitätskonstanten, reduzierten Massen so wie der Exzitonradien einiger ausgewählter Halbleiter.

Während der Exzitonradius von CdS mit nur 1,9 nm angegeben wird [7] sind die oben aufgelisteten Werte wesentlich größer, was aus den kleinen Massen von Elektron und Loch der III-V-Halbleiter resultiert. Die großen Dielektrizitätskonstanten der genannten Substanzen bewirken eine starke Abschirmung der Coulombkräfte, was zusätzlich dazu beiträgt, daß sich die Wellenfunktion des Exzitons über einen großen Bereich ausdehnen kann [9]. Zur quantitativen Beschreibung des Größenquantisierungseffekts wurden verschiedene Modellrechnungen verwendet. Ausgehend von der Überlegung, daß die Energiebänder eines Elektrons in der Nähe des so genannten Γ -Punktes ($k = 0$ im reziproken k -Raum) als angenähert parabolisch betrachtet werden können, läßt sich E_{kin} für ein Elektron im räumlichen Potential der Atomrümpfe, wie E_{kin} eines freien Elektrons beschreiben. Führt man die effektive Masse $m_{h,l}^*$ ein erhält man Gleichung (2). Auf den physikalischen Hintergrund der effektiven Masse wird in Abschnitt 3.6.2 ausführlich eingegangen.

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2)$$

Mit der effektiven Masse wird die Wechselwirkung der Elektronen mit den Potentialrümpfen der Atome im Kristall berücksichtigt. Damit kann das periodische Potential der Atomrümpfe vernachlässigt werden und durch ein konstantes

Potential ersetzt werden, was man als die effektive Massen Näherung (EMA) bezeichnet. Für einen eindimensionalen Potentialkasten mit unendlich hohen Potentialwänden und einem Durchmesser L ergibt sich damit für die Energieeigenwerte mit der Hauptquantenzahl $n=1, 2, 3 \dots$ folgende Gleichung (3).

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m^* L^2} \quad (3)$$

Erste Überlegungen [10] zur Berechnung der Energieniveaus in kleinen Clustern gingen zunächst vom einfachen Teilchen im Kasten Modell aus, wobei das Exziton als ein Teilchen mit der effektiven Masse $\mu = (\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_h})^{-1}$ betrachtet wird. Während sich das Elektron im kugelförmigen Kasten bewegen sollte, wurde das Loch als im Mittelpunkt der Kugel fixiert angesehen. Gleichzeitig werden die Potentialwände als unendlich hoch betrachtet (mit Potential $V_0 = \infty$ für $r > R_{Cluster}$). In der Erweiterung vom Ein- zum Zweikörpermodell werden dann sowohl Elektron als auch Loch als in einem Kugelvolumen bewegliche Ladungen betrachtet [11, 12]. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen EMA, lassen sich die Bandlücken der Cluster unter Einbeziehung der Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch, in Abhängigkeit der Größe vorhersagen (4).

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2e} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{1}{r^2} - \frac{1,8e}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (4)$$

Den realen Bedingungen entsprechen jedoch eher endliche Potentialbarrieren. In der Tight Binding Näherung, der die Linearkombination von Molekülorbitalen (LCAO-MO) zugrunde liegt [4] wird ein anderer Ansatz verwendet [13, 14]. Dabei werden einzelne Atomorbitale linear kombiniert, was erheblich bessere Ergebnisse liefert als die einfache EMA, die den Beitrag der Coulombwechselwirkung deutlich überschätzt [15, 16].

Eine bildliche Vorstellung des Größenquantisierungseffektes liefert die oben beschriebene LCAO-MO. Durch die Linearkombination von Orbitalen gleicher

Symmetrie, ergibt sich ein Bild aus bindenden und antibindenden Energieniveaus, die sich durch die Kombination immer weiterer Atomorbitale zu den Bändern des unendlich ausgedehnten Festkörpers entwickeln. Die Zustandsdichteverteilung in einem solchen Band nimmt dabei zu den Bandkanten hin ab (Abbildung 2).

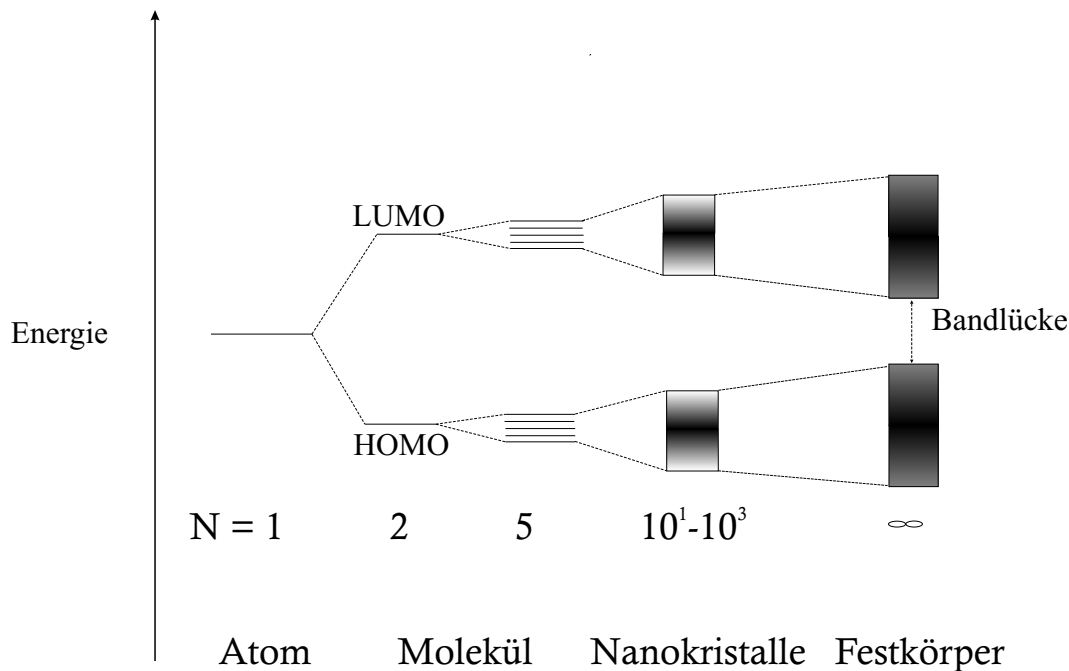


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Entstehung von Bändern mit der LCAO-Methode. Deutlich sichtbar ist die Abnahme der Bandlückenenergie mit zunehmender Teilchengröße.

Je nach Material kommt es zwischen den entstandenen Bändern zu einer Überlappung oder zur Bildung einer Bandlücke E_g . Bei kleiner Bandlücke spricht man von einem Halbleiter, wobei der Übergang zu einem Isolator fließend ist. Der Abstand zwischen VB und LB ist im Festkörper deutlich kleiner, als zwischen HOMO (Höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMO (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des einzelnen Moleküls. Mit abnehmender Agglomerationszahl wird die Bandlücke also größer, wie man es an Absorptions- und Emissionsspektren von Clustern beobachten kann.

Die weitere Entwicklung brachte Mehrbandmodelle [17] Bis hin zum 8-Bandmodell [18], das Ergebnisse liefert, die gut mit dem Experiment übereinstimmen.

1.2 Physikalische Konzepte zur Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich

1.2.1 Lithographische Methoden

Eine gängige Methode zur Herstellung von Halbleiterstrukturen im Bereich von weniger als 100 nm, ist die hochauflösende Elektronenstrahl-Lithographie, die sich aus der Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) entwickelt hat. Das so genannte Brennen einer komplexen Struktur kann einige Stunden dauern und stellt höchste Ansprüche an die Elektronenquelle, die Elektronenoptik sowie an die Stabilität des gesamten Aufbaus. Als Elektronenquelle dient beispielsweise ein LaB₆ Faden, dessen Elektronenstrahl über verschiedene Magnetspulen, auch Linsen genannt, bis auf 8 nm focussiert werden kann. Für den eigentlichen lithographischen Schritt wird das Substrat zunächst mit einem photosensitiven Lack überzogen, der je nach Material mit dem Elektronenstrahl vernetzende Bindungen eingeht oder bereits vernetzte Bindungen spaltet. In beiden Fällen unterscheiden sich die bestrahlten Bereiche in ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von den unbestrahlten. Auf diese Weise werden überstrichene Bereiche entweder selektiv freigelegt (positiv), oder bleiben selektiv bedeckt (negativ). Ein weit verbreiteter positiver Photolack ist das Polymethacrylat (PMMA). Bei der Verwendung von PMMA und dem anschließenden Auflösen der bestrahlten Bereiche mit Isopropanol und Methyloisobutylketon, entstehen Rillen, die im sogenannten lift-off Prozess zusammen mit der Lackschicht mit Chrom, Nickel oder einem anderen Isolator bedampft werden. Die Lack-Metallschicht kann dann abgelöst werden und die Metallstege bleiben übrig [19].

1.2.2 MOCVD und CVD

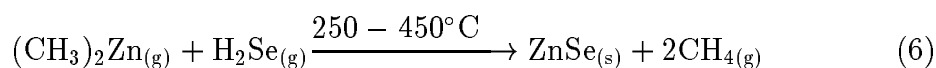
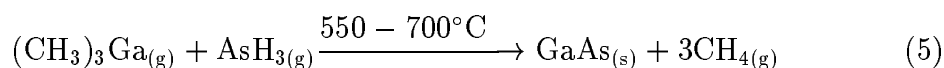
Die Herstellung dünner III-V Halbleiterfilme, die wenige nm dick sind, ist für viele technische Anwendungen wichtig und erfordert ein Verfahren, in dem wohl definierte und hochreine Schichten erzeugt werden können. CVD-Methoden haben

sich in dieser Hinsicht bewährt. Die Beschichtung großer Flächen, präzise Kontrolle der Oberflächenstruktur bei mehrschichtigen Systemen sowie die gleichmäßige Bedeckung von Unebenheiten der Oberfläche zählen zu den Vorteilen dieser Methode. Konventionelle CVD Verfahren sind die Hydridepitaxy und Chloridepitaxy. Im ersten Fall wird z.B. GaAs aus Arsan, Gallium und HCl synthetisiert und im zweiten aus AsCl₃ und Ga. Mit beiden Methoden lassen sich große Flächen aus hochreinem Halbleitermaterial abscheiden. An seine Grenzen stößt das Verfahren jedoch bei der Herstellung aluminiumhaltiger Verbindungen, da keine geeigneten Aluminium-Chlor Verbindungen bekannt sind. Zusätzlich führt die Verwendung halogenidhaltiger Verbindungen zu ungewollten Ätzprozessen und schlechten Oberflächen bei der Herstellung komplexer Mehrschichtsysteme. Diese Schwierigkeiten werden durch die Verwendung metallorganischer Edukte umgangen. Man spricht heute im Zusammenhang mit MOCVD meist von MOCVPE (metal organic chemical vapor phase epitaxy). MOCVPE ist ein Spezialfall von MOCVD, bei dem Einkristalle epitaktisch mit derselben Orientierung wie das Substrat aufwachsen.

Der MOCVPE-Prozess beinhaltet einige komplexe Gasphasenreaktionen, die hier nur schematisch dargestellt sind. Man unterscheidet im Wesentlichen drei Schritte:

1. Verdampfen und Transport der Vorstufen,
2. Pyrolyse und Abscheiden des Halbleitermaterials auf dem Substrat und
3. die Entfernung der Nebenprodukte der Pyrolyse aus dem Reaktor.

Die Reaktionsschemata stellen beispielhaft das homoepitaktische Aufwachsen von GaAs auf GaAs (5) und das heteroepitaktische Aufwachsen von ZnSe auf GaAs dar. (6)



Bei der Wahl der metallorganischen Edukte gilt es, einen guten Kompromiß zwischen Verfügbarkeit, Stabilität und Sicherheit zu finden. Für die industrielle Fertigung soll ein Precursor bei Umgebungstemperatur stabil sein. Gleichzeitig muß er bei Prozeßtemperaturen, die typischerweise bei 300-750 °C liegen, vollständig und ohne die störende Bildung von Nebenprodukten pyrolysierbar sein. Einschlüsse wie etwa Kohlenstoff sind unerwünscht. Letztlich können nur Substanzen verwendet werden, die frei von Fremdmetallen wie Silizium, Zink und Zinn sind.

Typische Verbindungen sind die Trimethyl- und Triethylverbindungen von Aluminium, Indium und Gallium in Kombination eines Hydrids der V Hauptgruppe wie PH_3 und AsH_3 . Analoges gilt für II-VI Halbleiter. Hier kommen Stoffe wie Me_2Zn oder Me_2Cd und H_2S oder H_2Se zum Einsatz [20].

1.2.3 Molekülstrahlepitaxie (MBE)

Eine weitere Methode zur Herstellung dünner Schichten, die Größenquantisierung bezüglich einer Dimension zeigen, ist die MBE. Dabei werden in einer Ultrahochvakuumanlage (UHV-Anlage) die beteiligten Elemente getrennt voneinander verdampft und bilden Molekularstrahlen, die sich am geheizten Probenträger schneiden. Dort scheiden sie sich Atomlage für Atomlage ab. Der Vorteil zu den oben beschriebenen CVD-Methoden besteht darin, Schichten höchster Reinheit zu erzeugen und komplexe Schichtstrukturen wachsen zu lassen. Relativ niedrige Prozeßtemperaturen und die Möglichkeit gezielt zu dotieren, machen das apparativ sehr aufwendige Verfahren dennoch wertvoll [21]. Bei der Herstellung von III-V Halbleitern über MBE zeigt sich, daß ein Überschuß des Elements der dritten Hauptgruppe kleine Tropfen auf der Oberfläche bildet. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lassen sich GaAs-Tropfen auf einer Oberfläche mit einer mittleren Größe von 10 nm abscheiden [22]. Dies ermöglicht die Herstellung dreidimensionaler Strukturen, die in allen Raumrichtungen Größenquantisierung zeigen.

1.3 Chemische Konzepte zur Herstellung von Halbleiterclustern

Im Gegensatz zu lithographischen oder CVD-Methoden, bietet das Konzept der Herstellung von Halbleiterclustern in Lösung Zugang zu Strukturen, die nur wenige nm groß sind [4, 1] und sowohl als Pulver als auch in kolloidaler Lösung verfügbar sind. In diesem Größenbereich ändern sich die optischen und elektronischen Eigenschaften drastisch und neue Applikationen werden denkbar. Außerdem besteht die Möglichkeit einige Spezies in Lösung nach ihrer Herstellung größenselektiv zu trennen, was nahezu monodisperse Clusterproben ergibt. Möglichkeiten zur Herstellung fast aller II-VI-Halbleiter, sowie einiger III-V Verbindungen wurden entwickelt und standardisiert. Einige Konzepte werden im Folgenden vorgestellt.

1.3.1 Begrenzung des Reaktionsraumes und Stabilisation durch den Einsatz von Micellen

Ein grundsätzliches Konzept der Wachstumskontrolle besteht in der Beschränkung des Reaktionsraumes, in dem das Wachstum stattfindet. Eine Micelle, bestehend aus amphiphilen Polymeren oder langkettigen Fettsäurederivaten, stellt einen solchen Reaktionsraum dar. Das Reaktionsprinzip verläuft zunächst unter Komplexierung des Metallions an eine funktionelle Gruppe im Inneren der Micelle, wie ein Pyridinring oder eine Carboxylgruppe. Bei Verwendung von Macroemulsionen bestimmt die Löslichkeit der Edukte ihren Aufenthalt im Innern des Tröpfchens. Nach der Zugabe des Gegenions erfolgt die Bildung von Kristallisationskeimen. Das anschließende Wachstum wird von der Konzentration und der Größe der Micellen bestimmt. Von den vielen denkbaren micellaren Systemen wie z.B. inversen Micellen, stäbchenförmigen Micellen, Microemulsionen oder Vesikeln [23], finden vor allem inverse Micellen bei der Herstellung von Halbleiterclustern Verwendung. Kolloide wie CdS [24, 25], ZnS [26], PbS, CuS und In_2S_3 wurden erfolgreich auf

diese Art und Weise hergestellt. Dabei wurden amphiphile Substanzen zur Bildung der Micellen wie Bis(2-ethylhexal)-sulfosuccinat und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) verwendet [27].

Eine weitere Möglichkeit zur Micellenbildung ist die Verwendung definierter Blockcopolymerer [28], deren Größenverteilung sehr eng ist. Dennoch ist es problematisch, pro Micelle einen Cluster zu präparieren. Häufig findet man mehrere Teilchen. Auch ist die Größe der Micelle nicht immer maßgebend für die Größe der Cluster, so daß es zu weiterem Wachstum über die Grenzen des Reaktionsraumes hinaus und zu Fusionen zwischen einzelnen Micellen kommt. Vorteilhaft ist dagegen die Möglichkeit, auf diese Art Nanokristallite in dreidimensionale Polymermatrizen einzubauen oder Schichten sowie Nanodrähte zu präparieren, wobei hier entweder zylindrische Micellen oder Lamellen als Reaktionsraum in Frage kommen. Vor allem II-VI Halbleiter wie CdS, HgS und PbS sowie Edelmetallkolloide [29] wurden bisher auf diese Weise hergestellt.

1.3.2 Wachstumskontrolle und Stabilisation durch organische Liganden

Eine weitere grundlegende Möglichkeit der Kolloidherstellung ist die Begrenzung des Wachstums durch organische Stabilisatoren. Starke Komplexbildner übernehmen dabei die Funktion einen Cluster vor der Anlagerung weiterer Reaktanden abzuschirmen sowie den nötigen Abstand zu anderen Clustern zu halten, um Agglomeration zu vermeiden. Im Fall sulfidischer Halbleiter, wie CdS, HgS oder ZnS erweisen sich Thiole als besonders geeignete Stabilisatoren. Auch Edelmetallkolloide wie Goldpartikel lassen sich gut über ein Thiol wie z.B. Dodecanthiol [30] stabilisieren. Äußerst erfolgreich ist die Stabilisation von Halbleiterclustern in organischen Lösungsmitteln durch TOP (Trioctylphosphin) und TOPO (Trioctylphosphinoxid). Beide Substanzen erfüllen die nötigen Bedingungen, die für eine erfolgreiche Flüssigphasenreaktion erforderlich sind. Sie sind hochsiedend, stabil und sehr gute Koordinationsmittel. Substanzen wie InP, GaAs, ZnSe und

eine Reihe weiterer Halbleiterkolloide können in einem solchen System hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Synthesemethode ist, daß die Kolloide direkt im Stabilisatormedium hergestellt werden und somit kein zweites Lösungsmittel zum Einsatz kommen muß (Abbildung 3). Ebenfalls vorteilhaft ist das Verhalten TOP/TOPO haltiger Kolloidlösungen gegenüber Toluol und Methanol. Die in Toluol sehr gut löslichen Cluster lassen sich mit Methanol mit einer Größendispersion von ca. 5-10% ausfällen und anschließend in Toluol wieder lösen.

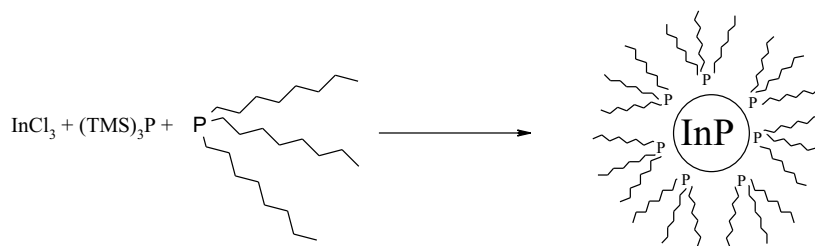
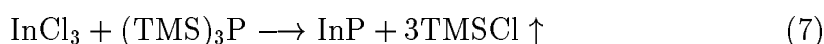


Abbildung 3: *Stabilisationsprinzip mit TOP am Beispiel von InP.*

2 Herstellung von III-V Halbleiter Nanoclustern in Lösung

Das Konzept der Dehalosilylierungsreaktion: Das bisher erfolgreichste Konzept zur Herstellung von III-V Halbleiterclustern in Lösung beruht auf der Dehalosilylierungsreaktion (7) nach Wells *et al.*[31, 32].



Danach reagiert ein Halogenidsalz der dritten Hauptgruppe (z.B. InCl_3) mit einer TMS-Verbindung der 5. Hauptgruppe (z.B. $(\text{TMS})_3\text{P}$) unter Abspaltung von TMSCl zum III-V Halbleiter. Zur Begrenzung des Wachstums und zur Stabilisation der Teilchen in Lösung wird die Reaktion in einem hoch siedenden und stark koordinierenden Medium wie TOP oder TOPO durchgeführt. Für welches Koordinationsmittel man sich entscheidet, hängt von dessen Siedepunkt und Koordinationsstärke ab. Ist die Wechselwirkung zum Reaktanden zu stark, bilden sich stabile Komplexe mit dem Lösungsmittel und die Reaktion wird unterdrückt. Ist die Wechselwirkung dagegen zu schwach, ist das Wachstum zu schnell und die Cluster fallen aus.

Während der Reaktion unterscheidet man im Wesentlichen zwischen der Nukleations- und Wachstumsphase, sowie der Kristallisationsphase. Während der Nukleations- und Wachstumsphase reagieren bei relativ niedrigen Temperaturen von 130-150 °C die ersten TMS-Gruppen ab und amorphe Nukleationskeime werden gebildet. Diese wachsen im Laufe von einigen Stunden bis alle freien Precursormoleküle umgesetzt sind, was sich anhand der Farbveränderung sowie an der Verschiebung der UV/VIS-Spektren beobachten läßt. Zahl und Größe der Nukleationskeime ist dabei von der Temperatur des vorgelegten Lösungsmittels zum Zeitpunkt der Eduktzugabe abhängig. Anschließend wird die Temperatur auf ca. 260 °C erhöht, wonach die Reaktionspartner vollständig miteinander um-

gesetzt werden und sich kristalline Cluster bilden. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Toluol versetzt und die einzelnen Clustergrößen durch die sukzessive Zugabe kleiner Mengen Methanol ausgefällt. Auf diese Weise erhält man Cluster mit einer Größenvarianz von ca. 5%.

3 Indiumverbindungen

3.1 Synthese von indiumhaltigen III-V Halbleiterclustern im Nanometerbereich

Bei der Bildung von InP und InAs wird das InCl_3 in wenig TOP über Nacht gelöst und anschließend mit einem Unterschuß an $(\text{TMS})_3\text{E}$ ($\text{E}=\text{P}, \text{As}$) versetzt. Alle dazu erforderlichen Arbeiten sowie alle nachfolgenden Schritte werden unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Bei der Zugabe von $(\text{TMS})_3\text{P}$ verfärbt sich die Mischung bei RT innerhalb einiger Sekunden neongelb, während sie bei der Zugabe von $(\text{TMS})_3\text{As}$ farblos bleibt. Dann wird das Gemisch in heißes TOP gespritzt und bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ einige Stunden gerührt. UV/VIS-Spektren zeigen zu diesem Zeitpunkt keinerlei Struktur. Wenige Minuten nachdem die Lösung auf $260\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt wurde, zeigt das Spektrum (Abbildung 4) eine deutliche Kante, wie hier im Fall von InP gezeigt.

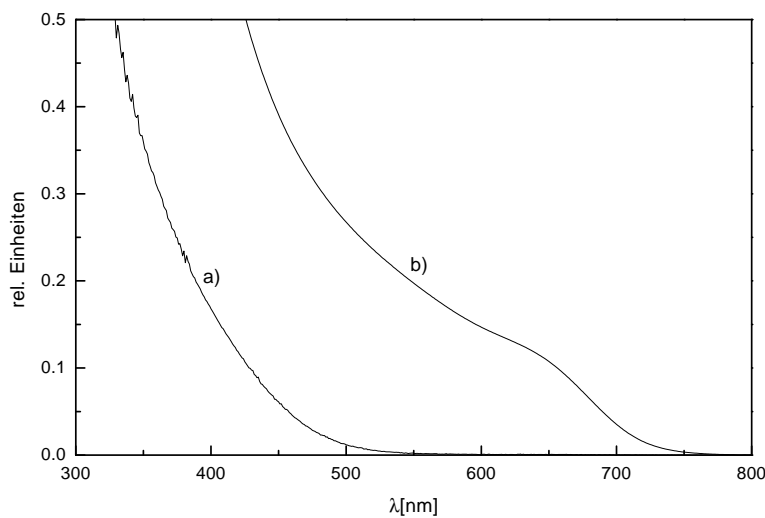


Abbildung 4: UV/VIS-Spektren nach der Injektion der Reaktionsmischung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ a) und nach dem Erhitzen auf $260\text{ }^\circ\text{C}$ b).

Nach drei Tagen rühren bei 260°C wird die Lösung abgekühlt und mit Toluol versetzt. Anschließend kann die Mischung zur weiteren Bearbeitung an Luft gebracht werden. Nachdem ausgefallene Cluster und andere Verunreinigungen mit einer Größe $>0,22 \mu\text{m}$ in einem ersten Arbeitsschritt abfiltriert wurden, wird eine gröbenselektive Trennung der Cluster mit Methanol durchgeführt (Abbildung 5). Mit fortschreitender Fällung kann man deutlich die Abhängigkeit der Bandkantenabsorption (hier dargestellt in $\text{eV} = 1239/\lambda$) von der Größe der InP-Cluster erkennen.

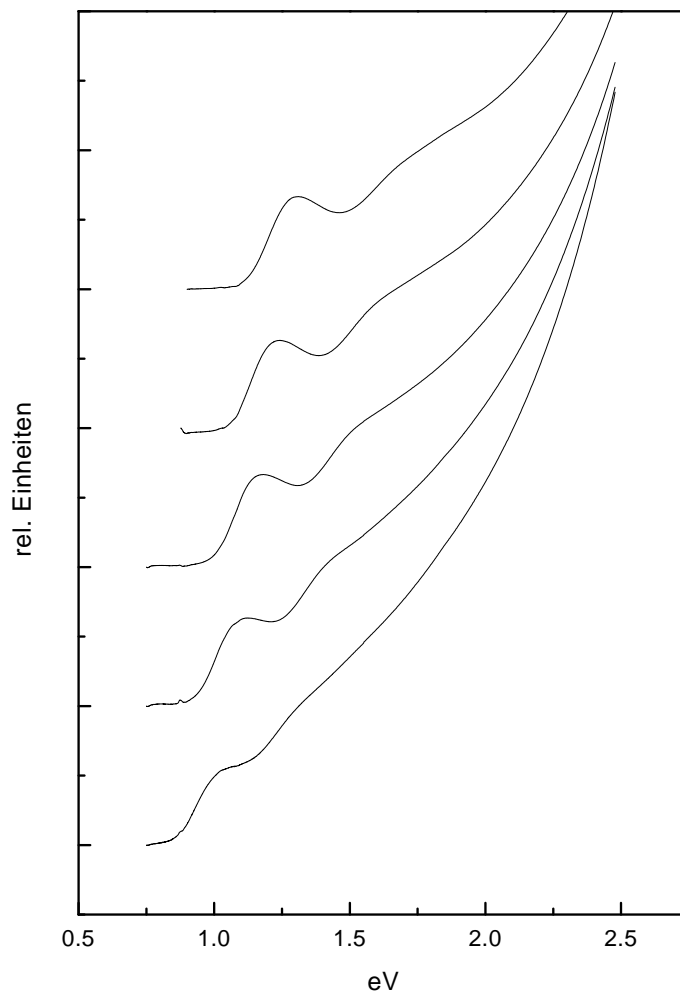


Abbildung 5: UV/VIS-Spektren gröbenselektiv getrennter InP-Nanocluster. Die Größe der Cluster nimmt mit zunehmender Energie [eV] von ca. 6 nm auf 3 nm ab.

Das durchlaufene Farbspektrum beginnt bei InP mit Schwarz und endet experimentell bei sehr hellem Orange bis Gelb.

Das Trennen der einzelnen Clustergrößen durch Fällung mit MeOH beruht auf einer schrittweisen Änderung der Polarität des Lösungsmittels. Wird die Polarität des Lösungsmittels erhöht, werden Teilchen mit einem kleinen Oberflächen/Volumen-Verhältnis unlöslich und fallen aus. Erfolgt die Änderung der Polarität in sehr kleinen Schritten, kann man Proben mit sehr enger Größenverteilung erhalten, wie die Schärfe der Banden in den erhaltenen UV/VIS-Spektren und die TEM-Aufnahmen (Transmissionselektronenmikroskopie) zeigen. Die Kristallinität der Probe lässt sich über XRD-Messungen (Pulverröntgendiffraktometrie) und TEM-Aufnahmen zeigen. Durch die Auswertung nach der Bragg'schen Gleichung (8), können die im XRD (Abbildung 6) in Winkleinheiten (2Θ) erscheinenden Reflexe einem Gitterabstand d und damit einer Kristallstruktur zugeordnet werden.

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (8)$$

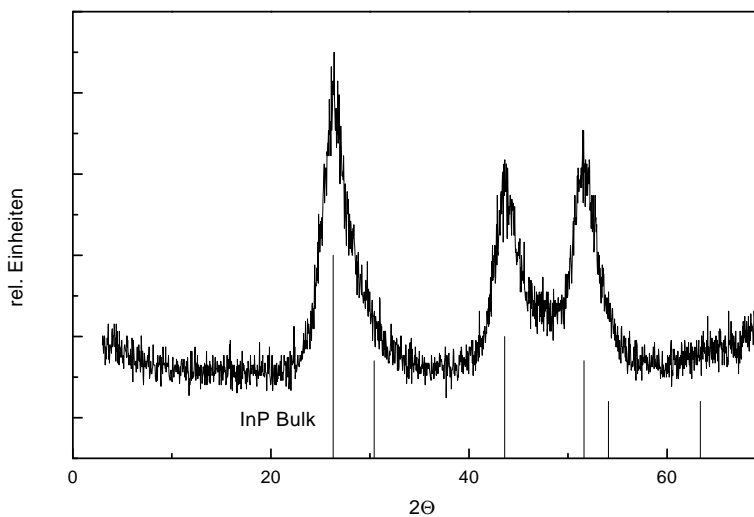


Abbildung 6: *Pulver-XRD von InP (ca. 5nm) hergestellt aus $InCl_3$ und $(TMS)_3P$ in TOP.*

Wegen der substanzspezifischen Abstände innerhalb eines Kristallgitters, liefert die Lage der Reflexe auch einen Hinweis auf die Zusammensetzung der Probe [33]. Zusätzlich läßt sich aus der Halbwertsbreite der Reflexe nach Debye-Scherrer [34] für kleine Cluster < 20 nm deren durchschnittliche Größe bestimmen. Die durch Kristallgitterverzerrungen bedingte Linienverbreiterung wird in der Debye'schen Formel nicht berücksichtigt, was dazu führt, daß die so gemessene Teilchengröße etwas kleiner ausfällt, als sie im TEM (Abbildung 7 und Abbildung 8) beobachtet wird.

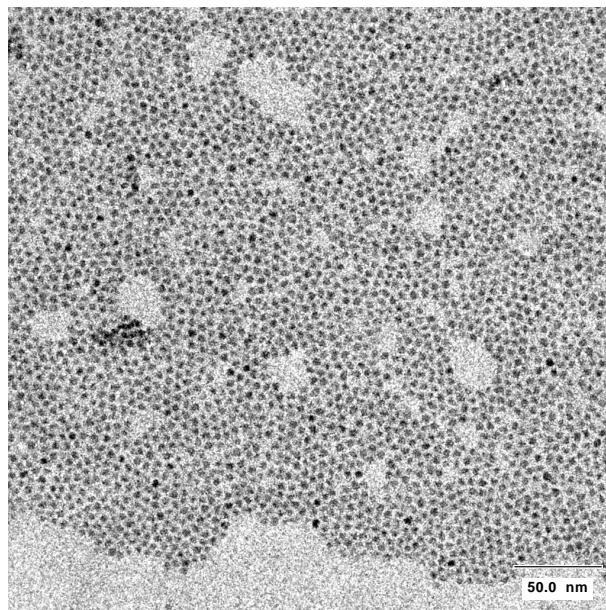


Abbildung 7: *TEM-Übersichtsbild einer großenselektiv getrennten InP-Probe.*

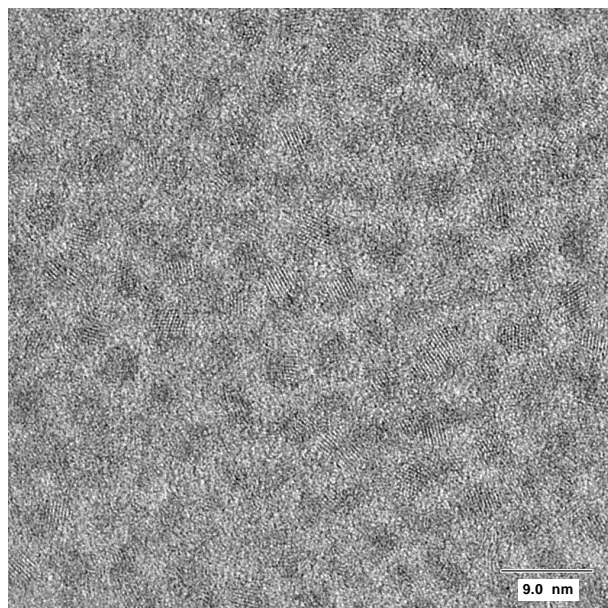


Abbildung 8: *Hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer gröÙenselektiv getrennten InP-Probe. Die Cluster sind kristallin, was gut an den Netzebenenscharen zu erkennen ist.*

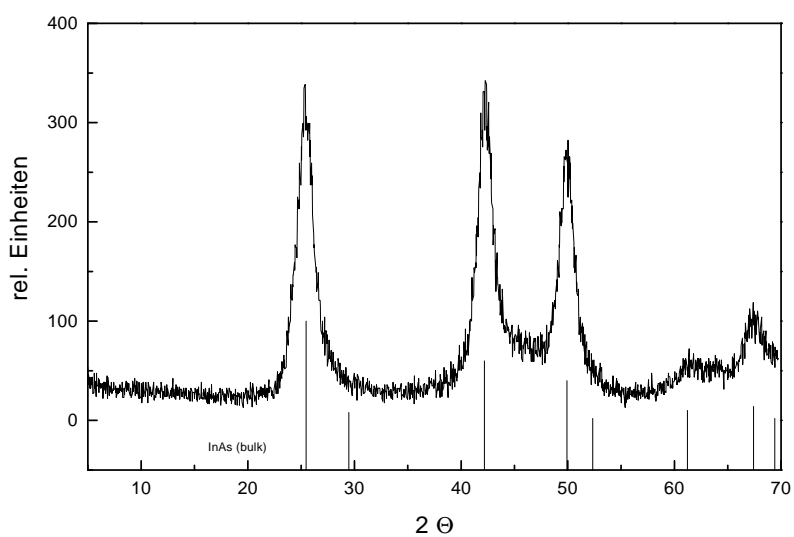


Abbildung 9: *Pulver-XRD von ca. 7nm großen InAs Clustern.*

Das oben beschriebene Konzept der III-V Halbleiterclusterherstellung in Lösung, eignet sich besonders für InP. Die Übertragung auf InAs gestaltet sich jedoch schwierig. Während der Synthese kommt es zur Bildung nicht unerheblicher Mengen von Niederschlag, der aus nicht stabilisierten Clustern besteht. Die Lösung enthält jedoch auch hier gut kristalline (Abbildung 9), monodisperse Kristallite, die sich größenselektiv (Abbildung 10) voneinander trennen lassen.

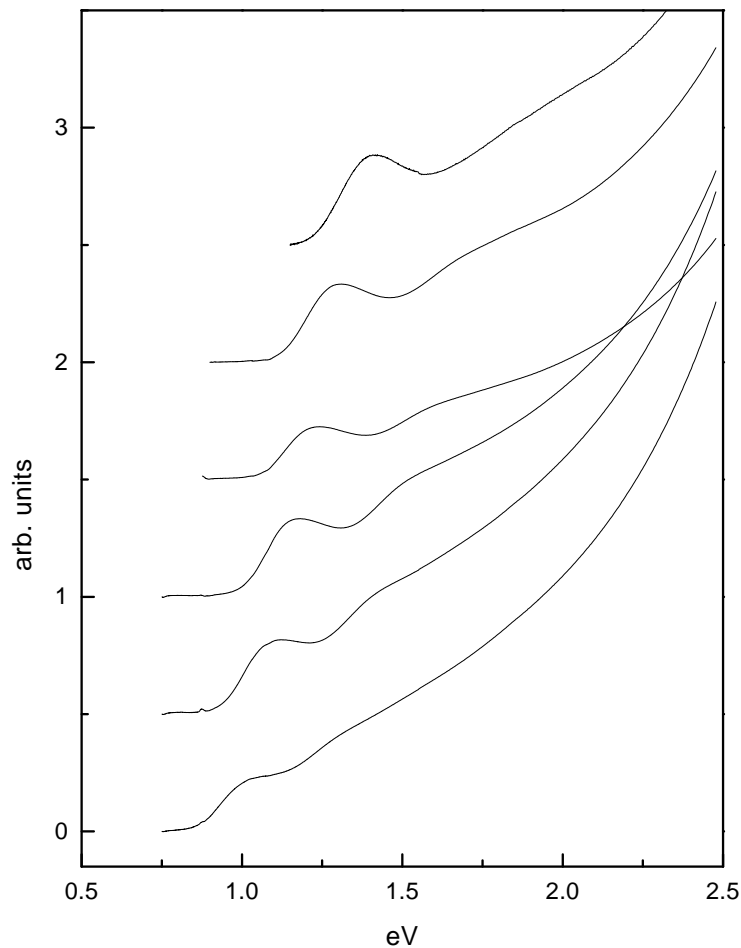


Abbildung 10: UV/VIS-Spektren größenselektiv getrennter InAs Nanoteilchen. Die Größe der Cluster nimmt mit zunehmender Energie [eV] von ca. 8nm auf 3 bis 4 nm ab.

Die TEM-Aufnahmen zeigen nach der gröÙenselektiven Fällung in der Übersicht (Abbildung 11), eine fast monodisperse Probe mit einer einheitlichen Form. In der Hochauflösung (Abbildung 12) zeigen sich dann die Netzebenen der einzelnen Teilchen, die sich in der Regel über seine gesamte Ausdehnung erstrecken. Das zeigt, daß die einzelnen Cluster als einkristallin angesehen werden können.

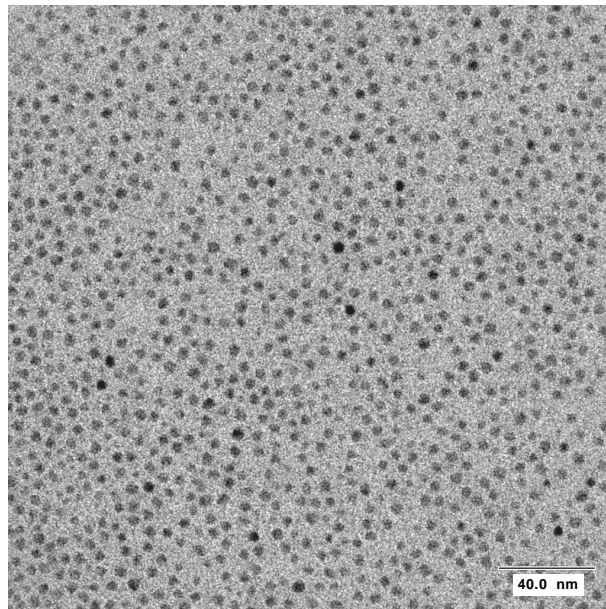


Abbildung 11: *TEM-Übersichtsaufnahme einer gröÙenselektiv getrennten InAs-Probe.*

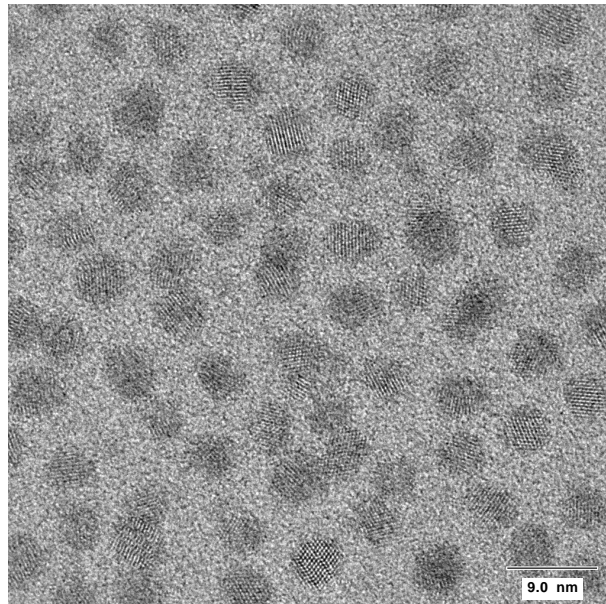


Abbildung 12: *Hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer gröÙenselektiv getrennten InAs-Probe.*

3.2 Spontane Bildung geordneter InP- und InAs-Schichten

Größenselektiv getrennte InP- und InAs-Cluster zeigen bei der Präparation von TEM-Proben die Tendenz, sich spontan zu zweidimensionalen, oder, im Fall des InP, sogar zu dreidimensionalen, geordneten Strukturen zusammenzulegen. In Abbildung 13 sind einzelne Schichten aus InP-Clustern zu erkennen. Dabei ist allerdings auffällig, daß die wohlgeordneten Bereiche mit zunehmender Schichtzahl kleiner werden. Da diese Probe nicht eigens zur Ausbildung von geordneten Schichten präpariert wurde, ist es möglich, daß z.B. durch langsames Eintrocknen einer Clusterlösung größere geordnete Bereiche entstehen. Ebenso sollte eine feinere größenselektive Fällung die Größenverteilung weiter herabsetzen und damit bessere Bedingungen für eine geordnete Überstruktur liefern.

Abbildung 14 zeigt eine zweidimensionale Schicht aus InAs-Clustern. Auch hier wurde die Probe nicht eigens dafür präpariert, so daß es sich dabei um die spontane Ausbildung der Überstruktur handelt. Auffällig ist, daß die Abstände, wie in der FT (Fouriertransformation) zu sehen, nicht symmetrisch um den Mittelpunkt angeordnet sind. Läge eine hexagonal dichteste Kugelpackung vor, wäre das jedoch der Fall [35]. Die hexagonale Anordnung der Schicht ist hier leicht verzerrt. Wie sich das auf eine dreidimensionale Struktur auswirkt und welcher Gittertyp sich für die Überstruktur ergibt, bedarf weiterer Untersuchungen und der gezielten Präparation von Überstrukturen.

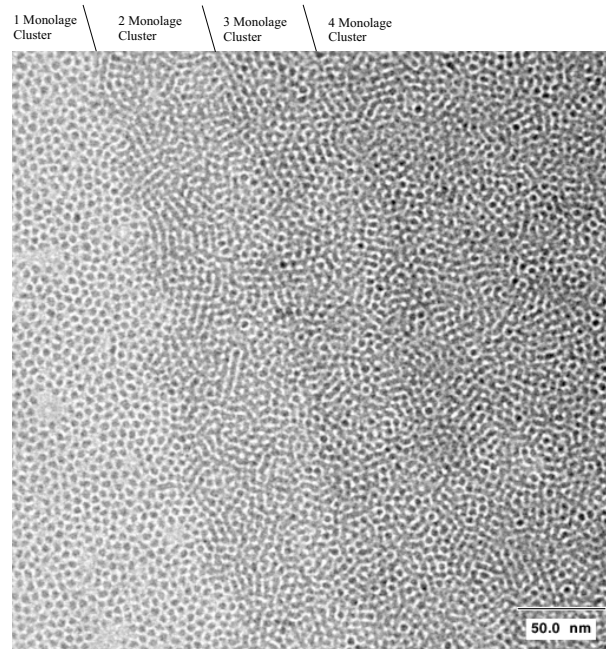


Abbildung 13: TEM-Aufnahme einer dreidimensionalen InP-Cluster-Schicht. Deutlich zu erkennen sind die Grenzen der einzelnen Schichten

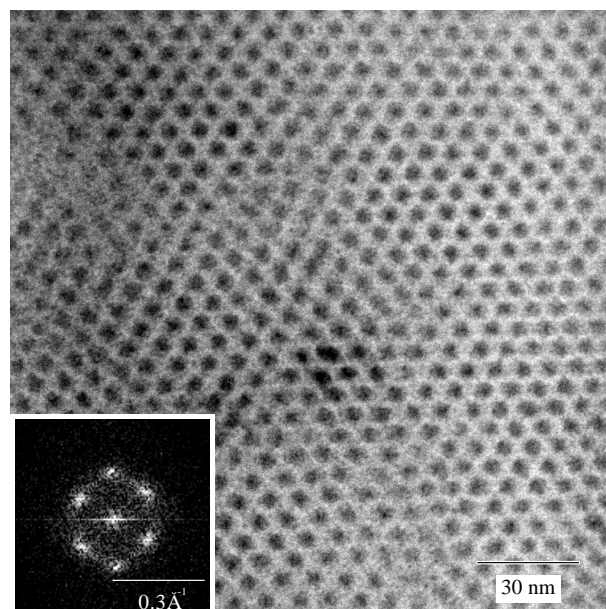


Abbildung 14: TEM-Aufnahme einer zweidimensionalen InAs-Cluster-Schicht. Ebenfalls gezeigt, ist die dazugehörige FFT.

Zusammenfassung: InP und InAs lassen sich in reinem TOP mit guter Ausbeute und hervorragender Kristallinität herstellen und gröbenselektiv trennen. Beide Clustertypen können spontan zwei- und dreidimensionale wohlgeordnete Domänen ausbilden, wie die TEM-Aufnahmen zeigen. Auffällig ist das unterschiedliche Syntheseverhalten der beiden Clusterspezies. Während InP sich ohne die Bildungen eines Niederschlages vollständig zu kristallinen Clustern zwischen 2 und 8 nm umsetzt, bildet sich während der Synthese von InAs relativ viel Niederschlag. Obwohl man davon ausgehen sollte, daß die Stabilisierung der Cluster sowohl bei InP als auch bei InAs über eine In-TOP Bindung erfolgen sollte, werden InP-Cluster überraschenderweise deutlich besser stabilisiert als InAs-Cluster. Das deutet daraufhin, daß InAs-Cluster entweder anders terminiert sind als InP-Cluster, oder das Arsen-Anion durch seine unterschiedlichen elektronegativen Eigenschaften die Elektronendichte am Indium-Kation so stark beeinflusst, daß sich das auf die Koordinationsstärke des Liganden auswirkt.

3.3 Passivierung von InP-Clustern mit ZnS

Indiumphosphid findet in der Industrie seine Anwendung beim Bau von Gunn Dioden, Feststofflasern und in der Radartechnik [20]. Der Größenquantisierungseffekt bietet die Möglichkeit, elektronische Eigenschaften nach Wunsch zu entwickeln und InP einer breiteren Anwendung zugänglich zu machen. Eine große Schwierigkeit stellt dabei die im Verhältnis zum Volumen enorme Oberfläche eines nur wenige nm großen Clusters dar. Ungesättigte Bindungen und Stapelfehler auf der Oberfläche bilden lokale Potentiale, die in der Lage sind, ein angeregtes Elektron stark zu lokalisieren. Damit verlängern die so genannten "Traps" die Rekombinationszeit des Elektron-Loch Paares im Vergleich zum freien Exziton, begünstigen aber häufig gleichzeitig einen strahlungslosen Übergang. Im Fall von InP drückt sich das in einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von weniger als 0,1 % aus [36], was eine technische Anwendung auf dem Gebiet der Laser oder LED's unmöglich macht.

Um Traps auf der Oberfläche zu beseitigen, ist die Passivierung der Oberfläche über eine Schicht eines weiteren Halbleiters eine gute Methode. Dazu muß die Bandlücke des umschließenden Materials wesentlich größer sein als die des Kerns und das Valenzband unter sowie das Leitungsband über dem des Kerns liegen. Damit wird ein Wechselwirken des Exzitons mit seiner Umgebung verringert und die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs herabgesetzt [37]. Erfolgreich angewendet wurde diese Methode vor allem im Bereich der II-VI Halbleiter wie bei CdS/Cd(OH)₂ [38], CdSe/CdS [39], ZnS/CdSe [40, 41], CdSe/ZnS [42], CdSe/ZnSe [43, 44] oder CdS/HgS/CdS [45, 46, 47]. Im Bereich der III-V Halbleiter kam eine weitere Methode zum Einsatz, die von Nozik *et al.* entwickelt wurde [48, 49]. Dabei werden die InP-Cluster in einer 5 % igen butanolischen HF-Lösung, die zusätzlich 10 % H₂O enthält, geätzt. Anschließend werden sie mit einem Thiol stabilisiert und in THF aufgenommen. In diesem Zustand sind sie auch an der Luft stabil und zeigen eine intensive Bandkanten-

fluoreszenz mit einer Quantenausbeute von ca. 30 %. Desweiteren konnten Banin *et al.* [50] zeigen, daß eine Passivierung von InAs mit CdSe zu einer deutlich erhöhten Quantenausbeute in der Emission führt. Überraschenderweise hatte die Passivierung mit InP, das sowohl von seiner Bandlücke als auch von seiner Gitterkonstante ein geeignetes Material darstellt, keinen derartigen Effekt zur Folge. Die Quantenausbeute wurde im Gegenteil verringert. Es ist davon auszugehen, daß nicht ausschließlich eine Passivierung der Oberfläche mit einem Material breiterer Bandlücke für die Verbesserung der Quantenausbeute verantwortlich ist. Selbst mit passivierender Schicht besitzt ein Elektron aus dem Inneren eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Oberfläche der Hülle. Somit ist es unter anderem von Bedeutung, welcher Ligand für die Stabilisation verwendet wird oder ob eine Schicht epitaktisch auf die Oberfläche aufgewachsen ist oder nicht.

Die Quantenausbeute von InP konnte durch die Passivierung mit ZnS ebenfalls deutlich gesteigert werden. Dazu werden die InP-Cluster quantitativ aus ihrer Stammlösung ausgefällt, mit jeweils 2 ml TOP und Toluol wieder in Lösung gebracht und mit den Schwefel- und Zinkvorstufen $(\text{TMS})_2\text{S}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ vermischt. $(\text{TMS})_2\text{S}$ wird dabei equimolar im Verhältnis zum eingesetzten $(\text{TMS})_3\text{P}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ equimolar im Verhältnis zu InCl_3 eingesetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in einen Kolben, der mit einer Destillationsapparatur versehen und mit 10 ml 200 °C heißem TOP gefüllt ist, langsam eingetropft und auf 260 °C erhitzt, wobei das Toluol abdestilliert wird. Dann wird auf 100 °C gekühlt und 1h gerührt. Die eventuell entstandene Trübung wird abfiltriert und die gelösten Cluster größenselektiv getrennt (Abbildung 15).

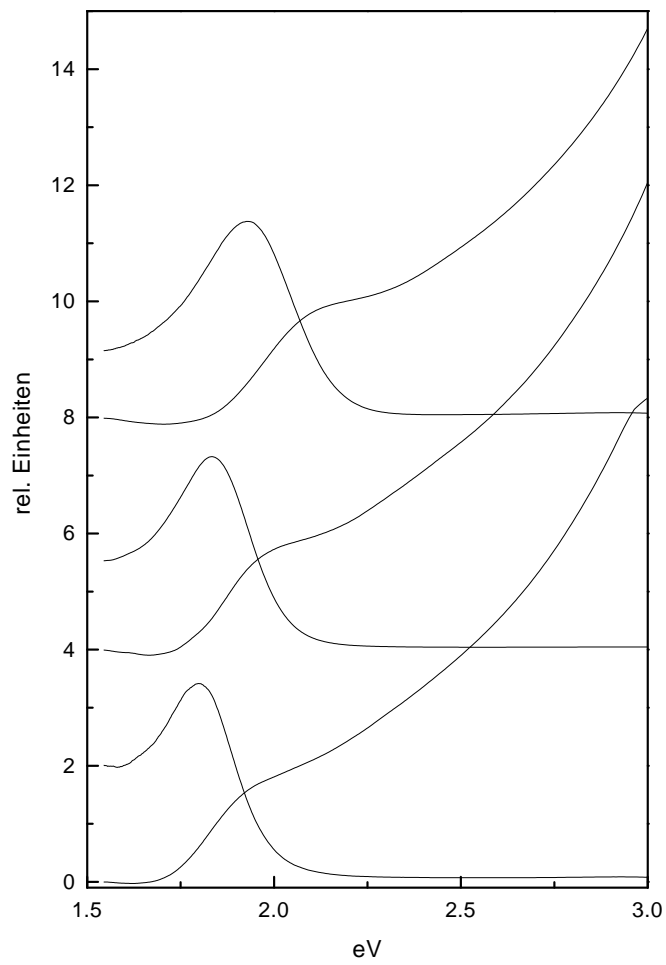


Abbildung 15: UV/VIS Spektren und Fluoreszenzspektren gröÙenselektiv getrennter InP/ZnS-Cluster in Toluol.

Um eine gröÙenselektive Fällung im Anschluss an die Beschichtung zu vermeiden, ist auch eine gröÙenselektive Trennung vor der Beschichtung möglich. Die Konzentration an InP in der resultierenden Probe errechnet sich aus einem Vergleich der optischen Dichte der Stammlösung mit der der Probe. Mit der bekannten Konzentration der Stammlösung errechnet sich dann eine Konzentration für InP in der Probe. Die Präparation erfolgt anschließend wie in Kapitel 2 beschrieben. Der Vergleich der Absorptionsspektren vor und nach der Beschichtung zeigt nur eine Verbreiterung des Signals nach der Passivierung (Abbildung 16) und keine Verschiebung, wie das in anderen Fällen beschrieben wurde [40]. TEM-Aufnahmen vor und nach der Beschichtung (Abbildung 17 und Abbildung 18) zeigen die deutliche Veränderung der Probe durch das ZnS. Bisher ist es allerdings nicht gelungen die räumliche Anordnung beider Substanzen zueinander zu bestimmen. Zu klären bleibt dabei, ob das ZnS als geschlossene Schicht auf das InP aufwächst oder Inseln auf der Oberfläche bildet.

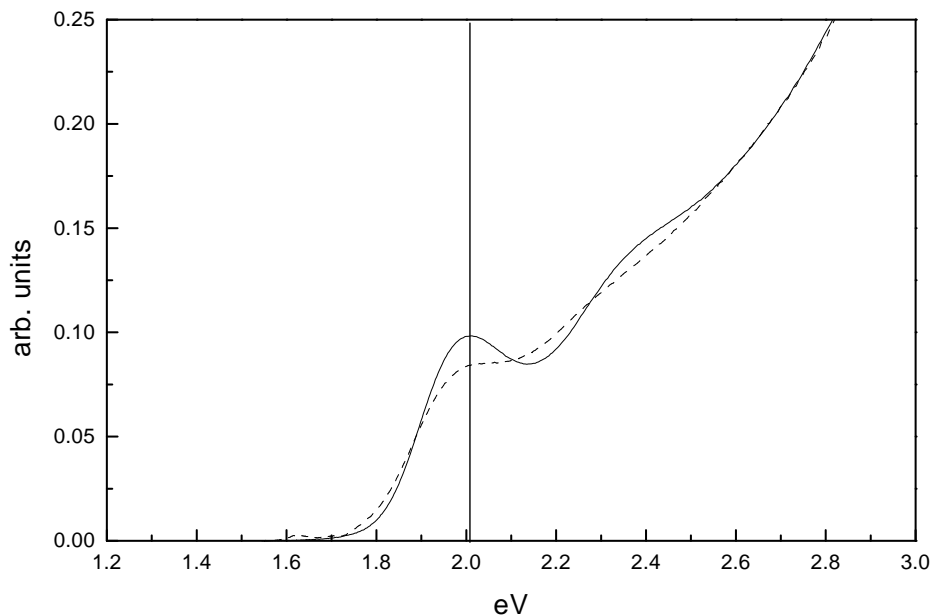


Abbildung 16: UV/VIS Spektren in Toluol von unbeschichtetem InP (durchgezogene Linie) und nach der Beschichtung mit ZnS (durchbrochene Linie).

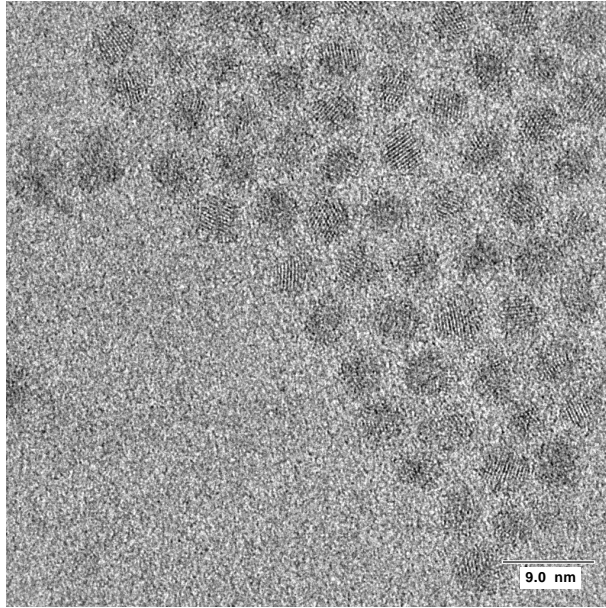


Abbildung 17: *TEM-Übersichtsaufnahme von reinem InP vor der Beschichtung mit ZnS.*

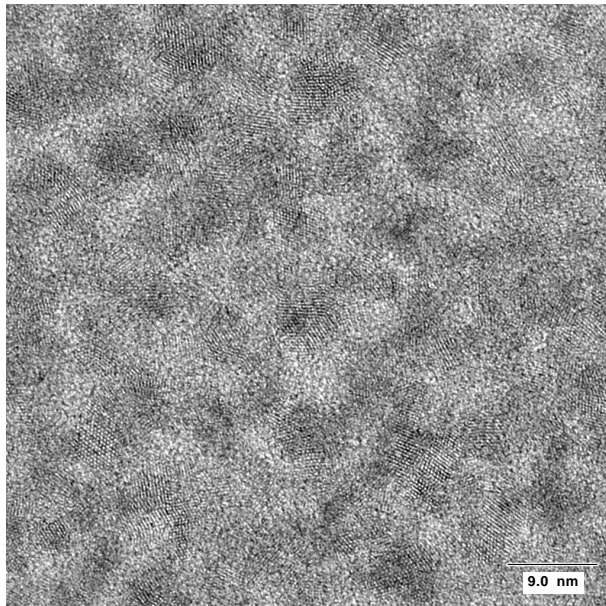


Abbildung 18: *TEM-Übersichtsaufnahme von InP-Clustern derselben Probe nach der Beschichtung mit ZnS.*

Während der ersten 3 Tage nach Vollendung der Synthese steigt die Quantenausbeute auf einen Wert von ca. 15 % (Abbildung 19) der sich im Verlauf von weiteren 21 Tagen ohne eine weitere Regelmäßigkeit auf 23 % erhöht. Das entspricht einer Steigerung um einen Faktor von mehr als 70 gegenüber der Quantenausbeute von reinem InP (Abbildung 20).

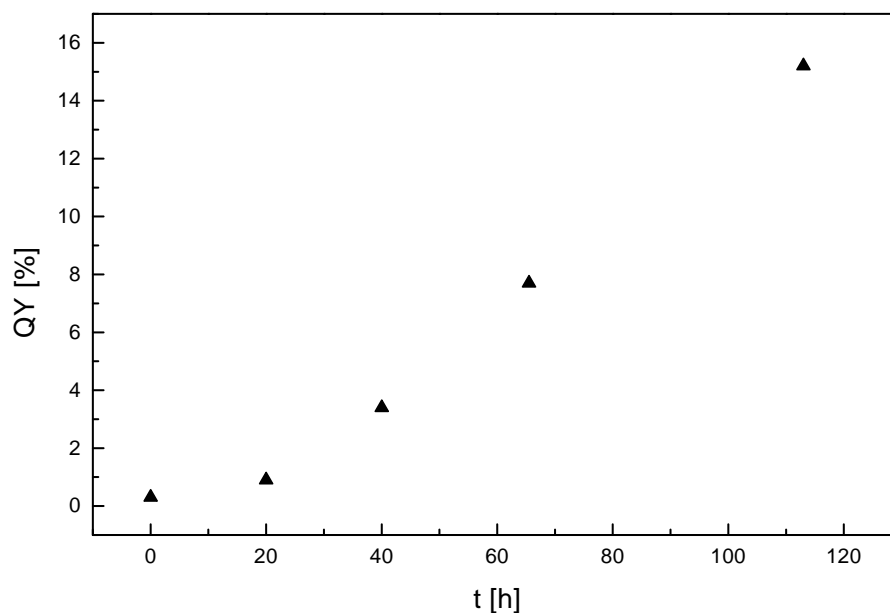


Abbildung 19: *Entwicklung der Lumineszenz-Quantenausbeute mit der Zeit bei ZnS beschichteten InP-Clustern.*

Um sicher zu stellen, daß der Effekt von der Bildung von ZnS abhängig ist, wird das Experiment einmal unter ausschließlicher Zugabe von $(C_2H_5)_2Zn$ und einmal von $(TMS)_2S$ durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß sich die Fluoreszenz nur in Reaktion mit beiden Ausgangsstoffen steigern läßt. Bei dem Versuch ZnS in TOP ohne InP-Cluster herzustellen zeigt sich, daß ZnS gebildet wird und dabei in einer Vorzugsrichtung und mit hexagonaler Struktur kristallisiert. Dies steht in keinem Widerspruch zur Herstellung einer Beschichtung mit ZnS, da das Aufbringen eines hexagonalen auf ein kubisches Gitter mit relativ geringen Spannungen verbunden ist [51]. Selbst in Anwesenheit von InP-Clustern kristallisiert das ZnS

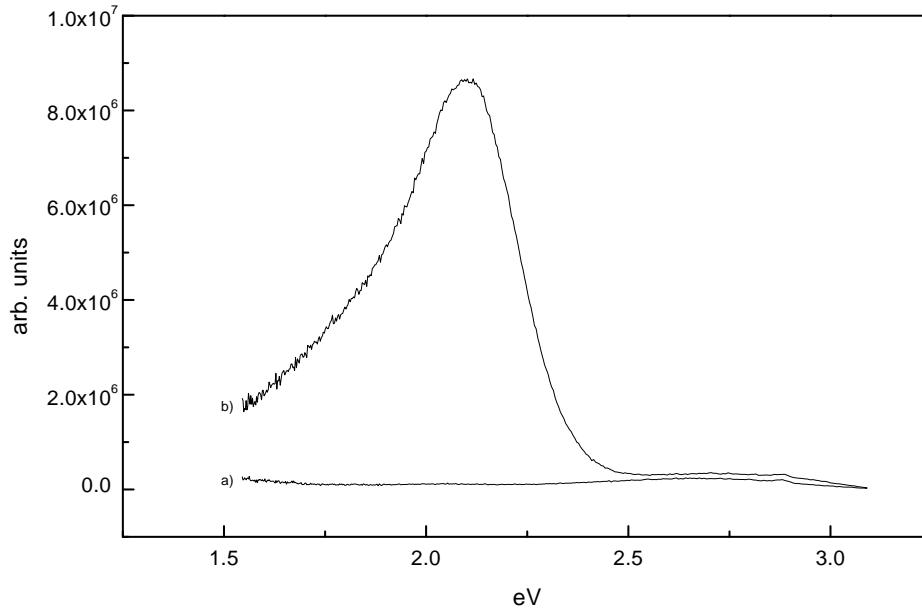


Abbildung 20: *Fluoreszenz von InP vor a) und nach b) der Beschichtung mit ZnS.*

in hexagonaler Form. In Abbildung 21 sind InP und ZnS, hergestellt in TOP, neben einer Probe InP/ZnS ebenfalls mit TOP stabilisiert dargestellt. Deutlich erkennt man, daß das Diffraktogramm des Niederschlags eine Mischung aus der kubischen Phase des InP und der hexagonalen Phase des ZnS ist.

Der im XRD erkennbare (002)-Reflex zeigt durch seine Schärfe und verhältnismäßig hohe Intensität, daß das Wachstum von ZnS in einer Vorzugsrichtung erfolgt, was in den folgenden TEM Aufnahme ebenfalls gut zu erkennen ist (Abbildung 22 und Abbildung 23).

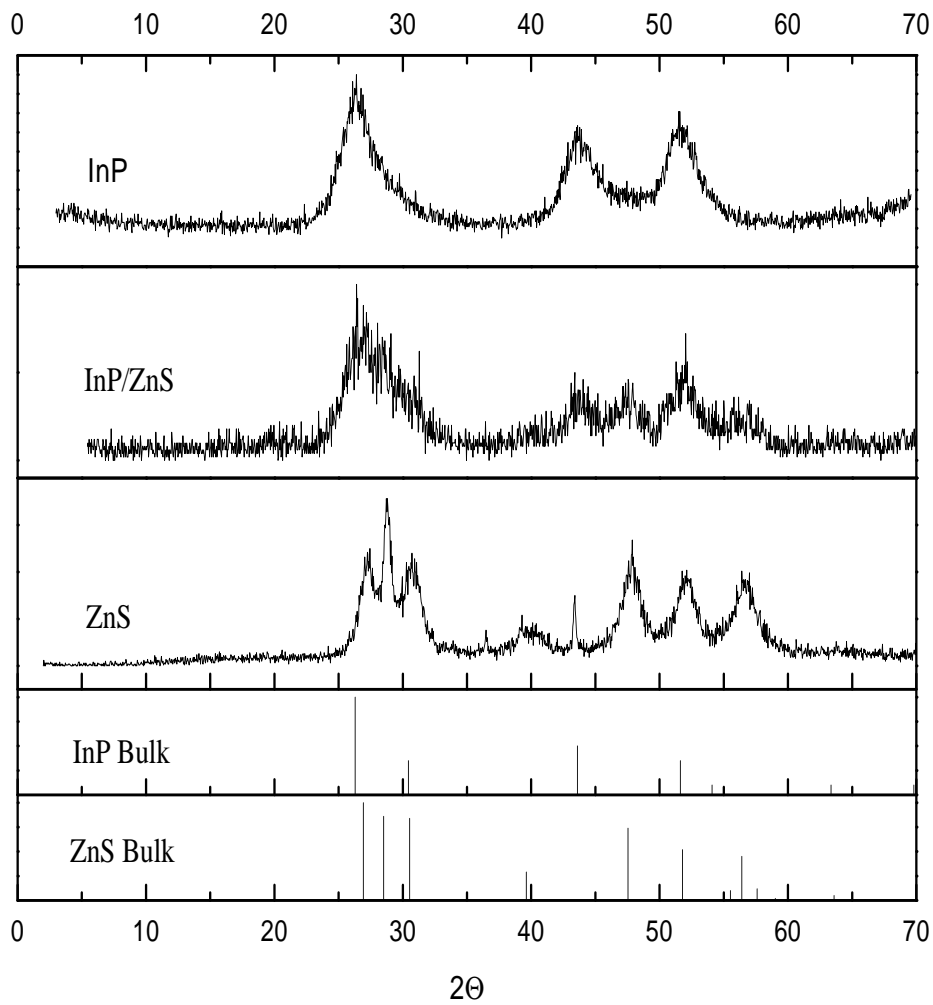


Abbildung 21: XRD von mit ZnS beschichtetem InP neben reinen, in TOP hergestellten ZnS-Clustern.

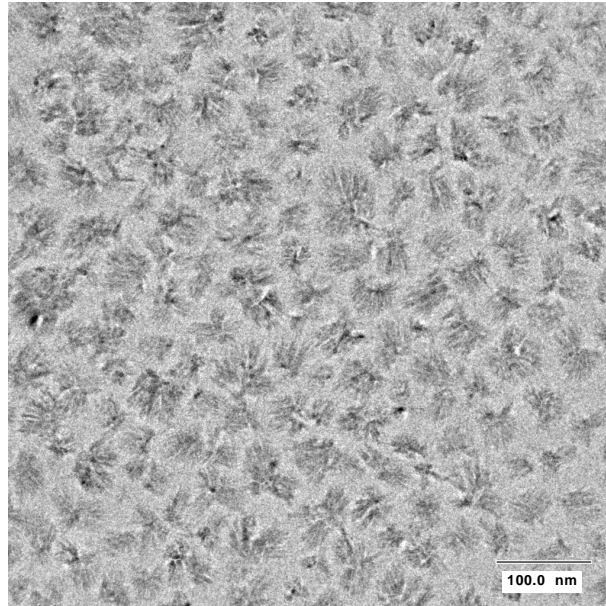


Abbildung 22: TEM-Übersichtsaufnahme von reinem ZnS synthetisiert in TOP. Zu erkennen ist die Nadelbildung der hexagonalen Struktur.

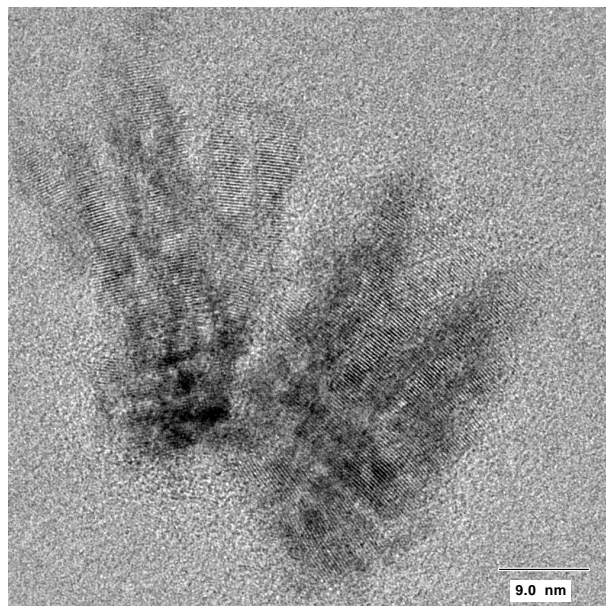


Abbildung 23: Hochauflösende TEM-Aufnahme von ZnS, synthetisiert in TOP.

Zusammenfassung: Die Beschichtung von InP mit ZnS ergibt nach einiger Zeit die enorme Steigerung der Quantenausbeute um einen Faktor von 70 gegenüber unbeschichtetem InP. Anscheinend findet die entscheidende Modifikation der InP-Oberfläche erst nach der eigentlichen Synthese des ZnS statt. Eine Beschleunigung des Vorgangs durch Bestrahlen mit einer Xenonlampe, Erhitzen auf 110°C , Zugabe von O₂ oder dem Austauschen von TOP gegen TOPO, ergibt keine Verbesserung oder Verschlechterung des Ergebnisses.

3.4 ZnSe und ZnTe als potentielle Materialien zur Passivierung von III-V-Halbleiterclustern

Die beiden II-VI Verbindungen ZnSe und ZnTe eignen sich von der Größe ihrer Bandlücke (2,74 eV für ZnSe und 2,22 eV für ZnTe), ihrer Kristallstruktur (kubisch), der Lage der Fermikante [52] sowie ihren Gitterkonstanten ($a = 5,56 \text{ \AA}$ für ZnSe und $a = 6,10$ für ZnTe) her für eine Beschichtung von sowohl InP ($a = 5,86 \text{ \AA}$, Gitter = kubisch und $E_g = 1,36 \text{ eV}$) als auch zur Beschichtung von InAs ($a = 6,05 \text{ \AA}$, Gitter = kubisch und $E_g = 0,36 \text{ eV}$), mit einer Abweichung der Gitterkonstanten von InAs zu ZnSe von 8%. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob ein Aufwachsen auf InAs unter geeigneten Bedingungen möglich ist.

Zur Kontrolle, ob sich ZnSe und ZnTe überhaupt in TOP herstellen lassen und ob sie vielleicht wie das oben beschriebene ZnS in hexagonaler Struktur kristallisieren, wurden die Reinsubstanzen in TOP synthetisiert. Dazu wird das selbe Verfahren wie zur ZnS-Herstellung verwendet. Die benötigten TOPSe und TOPTe Vorstufen werden durch schlichtes Lösen der jeweiligen Elemente in TOP über Nacht erhalten. Anschließend wird das TOPE ($E = \text{Se, Te}$) $\text{Zn}(\text{Et})_2$ Gemisch in 200°C heißes TOP eingetropft und sofort auf 100°C abgekühlt und eine Stunde gerührt. Ist die Umgebungstemperatur erreicht wird das Gemisch mit ca. 30 ml Toluol versetzt und eventuell entstandener Niederschlag abfiltriert. Die farbige Lösung wird anschließend einer gröbenselektiven Fällung mit MeOH unterzogen und an den erhaltenen Pulvern werden XRD sowie TEM Messungen durchgeführt.

Ergebnisse Beide Substanzen sind in TOP als kleine Cluster herzustellen. Die erhaltenen TEM-Daten für ZnSe zeigen anhand der Elektronenbeugung (Abbildung 24 und 25), daß es sich bei den kristallinen Strukturen um ZnSe-Cluster kubischer Phase von einer Größe von bis zu 8 nm handelt. Parallel aufgenommene EDX-Daten zeigen ein ungefähres Zn:Se-Verhältnis von 1:1. Trotz wiederholter Versuche konnten keine XRD-Daten erhalten werden. Das ausgefällte Material

stellte sich jedesmal als amorph heraus. Da sowohl die Handhabung der Proben als auch die Messung unter Luft erfolgte, ist nicht auszuschließen, daß die Probe zu stark oxidiert, um vermessen zu werden. Ein weiterer Grund könnte eine Reaktion der Cluster mit MeOH während der Fällung sein, was zu überprüfen ist. Das ZnTe läßt sich dagegen fällen und via XRD vermessen (Abbildung 28). Auch hier zeigt sich, daß die gröbenselektive Trennung aus Toluol mittels Methanolzugabe nicht zufriedenstellend funktioniert. Die TEM-Aufnahmen einer gröbenselektiv getrennten ZnTe-Probe zeigen immer noch eine relativ starke Verteilung der Größe (Abbildung 26 und 27) der häufig dreieckigen Cluster. Die in Abbildung 26 (markiert durch einen Kreis) zu sehenden Linienmuster entsprechen allerdings nicht den wahren Netzebenen des Clusters, die bei der vorliegenden Vergrößerung nicht zu erkennen sind. Vielmehr handelt es sich dabei um so genannte Moiré-Muster, die durch die Überlagerung zweier verschiedener Netzebenenscharen zustande kommen und sehr viel größere Abstände zeigen als die einzelnen Netzebenen. Daß es sich dabei nicht einfach um Interferenzmuster übereinander liegender Cluster handelt, ist daran zu erkennen, daß sich die Linien durch den gesamten Kristall ziehen. Eine mögliche Erklärung wäre ein Stapelfehler innerhalb der Cluster [?]. Zusammenfassend kann man sagen, daß sich beide Materialien als potentielle Beschichtungsmaterialien eignen und in TOP verwendet werden können. Für eine weitere Bearbeitung im Anschluß an die Synthese müssen die Cluster allerdings mit einem anderen Liganden versehen werden und unter Umständen in ein anderes Lösungsmittel überführt werden. Weitere Untersuchungen, wie Löslichkeitsverhalten sowie das Verhalten in Gegenwart eines III-V-Halbleiterclusters, stehen noch aus.

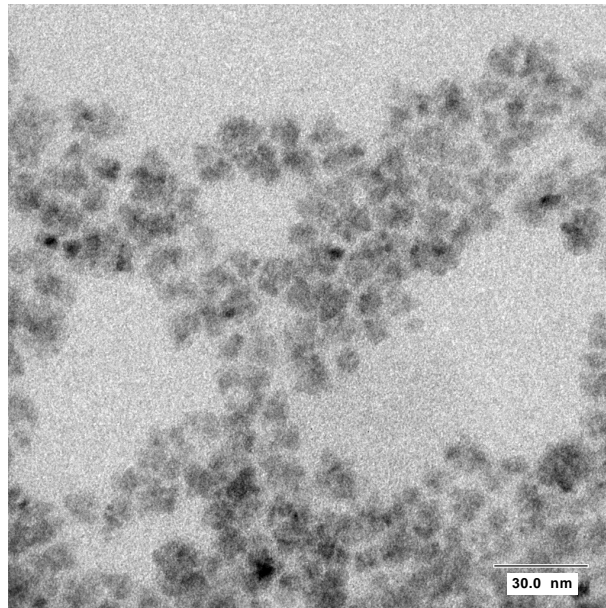


Abbildung 24: TEM-Übersichtsaufnahme von reinem ZnSe, synthetisiert in TOP.

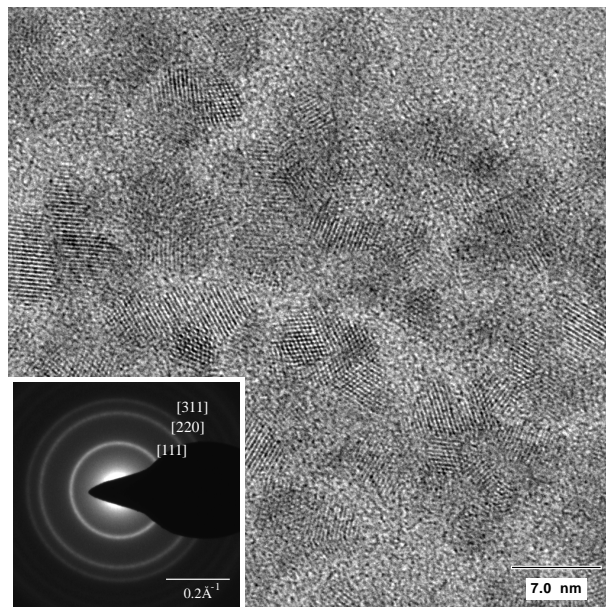


Abbildung 25: Hochauflösungsaufnahme von ZnSe, synthetisiert in TOP mit dazugehörigem Elektronenbeugungsbild. Die reziproken Abstände entsprechen dabei denen von ZnSe-Bulk. $(111) = 3,27 \text{ \AA}$, $(200) = 2,05 \text{ \AA}$, $(311) = 1,75 \text{ \AA}$.

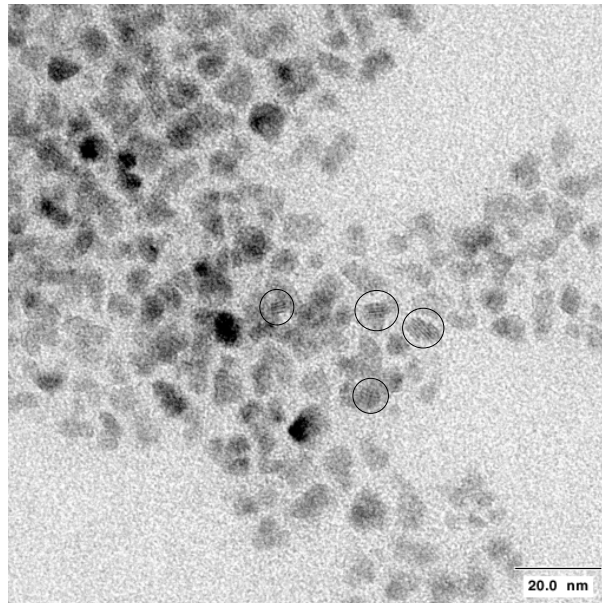


Abbildung 26: TEM-Übersichtsaufnahme von reinem ZnTe, synthetisiert in TOP. Die mit einem Kreis markierten Cluster zeigen deutlich Moiré-Muster.

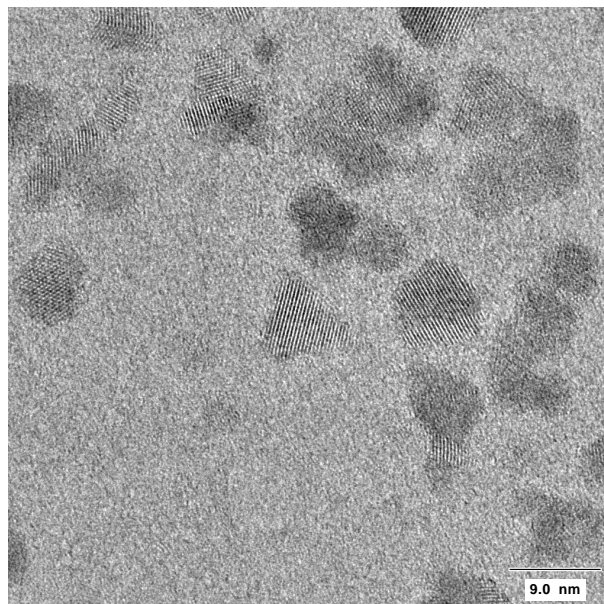


Abbildung 27: Hochaufgelöste Aufnahme von reinem ZnTe, synthetisiert in TOP.

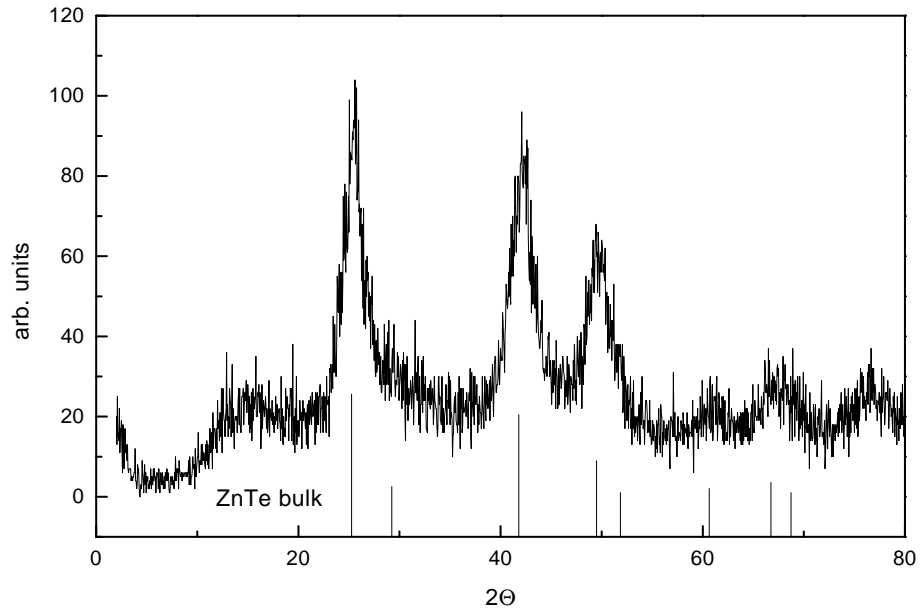


Abbildung 28: XRD von ZnTe-Clustern, die nach Debye-Scherrer eine mittlere Größe von ca. 4 nm besitzen.

3.5 Charakterisierung der In-Verbindungen mittels Röntgen-photoelektronenspektroskopie (XPS)

3.5.1 Prinzip der XPS-Messung

Bei der XPS oder auch ESCA (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) genannten Spektroskopie, wird durch ein einfallendes Röntgenquant ein Elektron aus einer kernnahen Schale herausgeschlagen. Die kinetische Energie E_{kin} der emittierten Elektronen ist dabei praktisch gleich der Energie der einfallenden Photonen E_{Ph} minus der Bindungsenergie der Elektronen E_B im Cluster (9).

$$E_{kin} = E_{Ph} - E_B \quad (9)$$

In erster Näherung ist die Lage eines kernnahen Energieniveaus unabhängig von der chemischen Umgebung der Atome. Bei genauerer Betrachtung werden die kernnahen Elektronen jedoch von ihrer chemischen Umgebung beeinflusst. Aufgrund der spezifischen Ionisationsenergie jedes Elements, läßt sich zunächst die Zusammensetzung einer Probe bestimmen. Außerdem können zusätzlich verschieden gebundene Atome der gleichen Art unterschieden werden und damit chemische Veränderungen, wie z.B. Oxidation eines Elementes, verfolgt werden. Durch die beschränkte mittlere freie Weglänge der Elektronen durch Materie, ist die Methode auf die Analyse wenige nm tiefer Strukturen beschränkt. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung kann die Energie der anregenden Röntgenstrahlung variiert werden. Erhöht man die eingestrahlte Energie, mißt man im wesentlichen Elemente, die im Innern eines Clusters liegen. Aufgrund der abnehmenden Detektorleistung mit zunehmender kinetischer Energie, erhält man für Oberflächenatome kein Signal. Bei niedriger Energie ist das Meßergebnis oberflächensensibel. Somit kann nicht nur die Elementarzusammensetzung der Cluster, sondern auch deren Verteilung innerhalb der Teilchen bestimmt werden. Die im Folgenden beschriebenen Messungen wurden mit Synchrotronstrahlung am DESY (Hamburg) durchgeführt, die in Toluol gelösten Cluster auf einen Gold-

oder Platinträger überführt und eingetrocknet.

3.5.2 XPS-Messungen an InP

Clusterproben werden zur XPS-Messung unter Stickstoffatmosphäre auf einen Goldträger getropft und eingetrocknet. Die Messung erfolgt anschließend bei Strahlung unterschiedlicher Energie im Vakuum. Das in Abbildung 29 dargestellte XPS-Übersichtsspektrum von InP zeigt neben den erwarteten Elementen auch Silicium, das aus dem siliciumhaltigen Phosphoredukt stammt. Eine echte Quantifizierung des Siliciums gegenüber Indium steht noch aus [53]. Abbildung 30 stellt einen Ausschnitt aus Abbildung 29 dar und zeigt die in der Probe enthaltenen drei verschiedenen Phosphorspezies, die durch einen Vergleich mit den InAs Messungen identifiziert werden konnten. Da die InAs-Probe Phosphoratome ausschließlich in der Ligandenhülle besitzt, kann in dieser Probe das Phosphorsignal TOP und TOPO zugeordnet werden. Das zusätzliche Signal der InP-Probe stammt damit von der InP-Verbindung. Gleichzeitig ist bei der energieabhängigen Untersuchung zu erkennen, daß es sich beim Phosphor aus TOP und TOPO wie erwartet, um ein Element der Oberfläche handelt.

3.5.3 XPS-Messungen an InAs

Die an InAs gemessenen Daten (Abbildung 31), zeigen in der Vergrößerung des entsprechenden Ausschnittes (Abbildung 32) bei einer Strahlenergie von 176 eV ebenfalls Spuren von Silicium auf der Oberfläche der Cluster, die aus dem siliciumhaltigen Arsenedukt stammen. Hier zeigt sich die Energieabhängigkeit der Spektren. In der bei 594 eV aufgenommenen Übersichtsaufnahme findet man kein Silicium. Bei niedriger Strahlenergie (176 eV) sind dagegen vor allem die Elemente der Oberfläche zu erkennen. Da mit zunehmender kinetischer Energie der Photoelektronen, die Detektorleistung wieder zurückgeht, kann man die Oberflächenatome bei 594 eV im Falle von Silicium nicht mehr und im Falle des Phosphors kaum noch erkennen, wie in Abbildung 32 gezeigt ist. Bei dem Versuch, eine

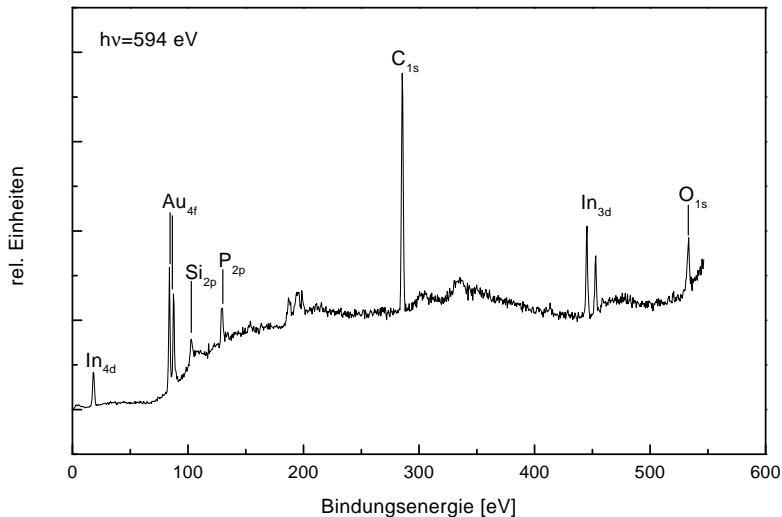


Abbildung 29: XPS-Übersichtsspektrum von InP-Clustern auf Gold. Die verwendete Photonenenergie betrug dabei 594 eV.

Vorstellung von der Oxidationsgeschwindigkeit von InAs-Clustern zu bekommen, wurde eine Probe InAs zunächst nach 2 min (Zeit, die benötigt wird, um die Probe in die Probenkammer einzubauen), nach 10 min und anschließend nach 18 h vermessen (Abbildung 33). Deutlich zu erkennen ist nach 10 Minuten die Oxidation des ausschließlich aus TOP stammenden Phosphors zu TOPO. Nach 18 h sind schließlich sowohl Arsenoxide als auch Indiumoxide zu erkennen. Es ist daher ratsam, jegliche Manipulation der Probe unter Sauerstoffausschluß vorzunehmen. In einigen Fällen mag die Oxidation der Liganden in Kauf genommen werden, so daß das Überführen in eine Probenkammer oder andere kurze Tätigkeiten an Luft durchgeführt werden können, ohne den InAs-Kern zu verändern. Längere Lagerung oder gar Messungen an Luft sollten allerdings vermieden werden. Eine genauere Untersuchung der Oxidationsgeschwindigkeit, sowie des Einflusses, den die festgestellten Fremdatome durch Trappbildung auf die elektronische Struktur der Cluster haben, muß noch durchgeführt werden.

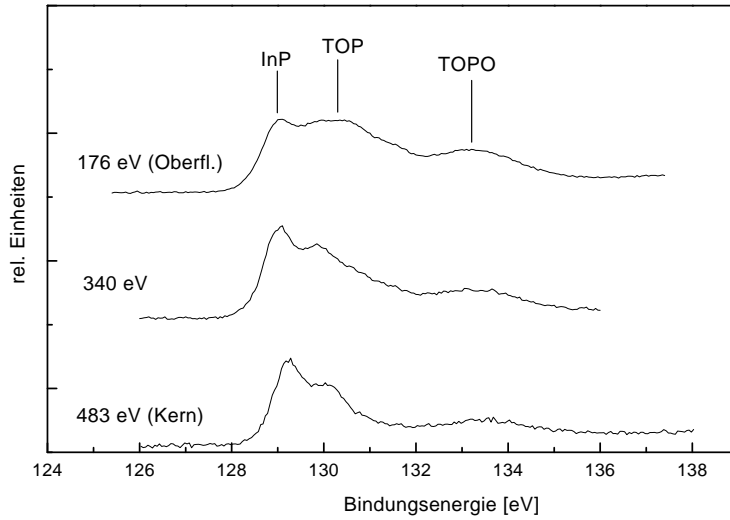


Abbildung 30: *Photonenenergieabhängige Messung der P_{2p} Niveaus von InP-Clustern auf Gold. Die Darstellung zeigt die Oberflächensensibilität der Meßmethode. TOP und TOPO lassen sich eindeutig als Oberflächenmoleküle identifizieren.*

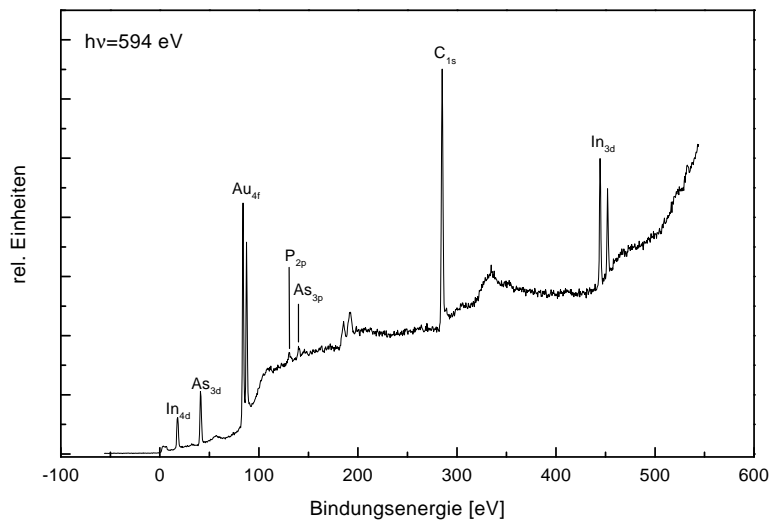


Abbildung 31: *Übersichtsspektrum der InAs XPS-Messung auf Gold.*

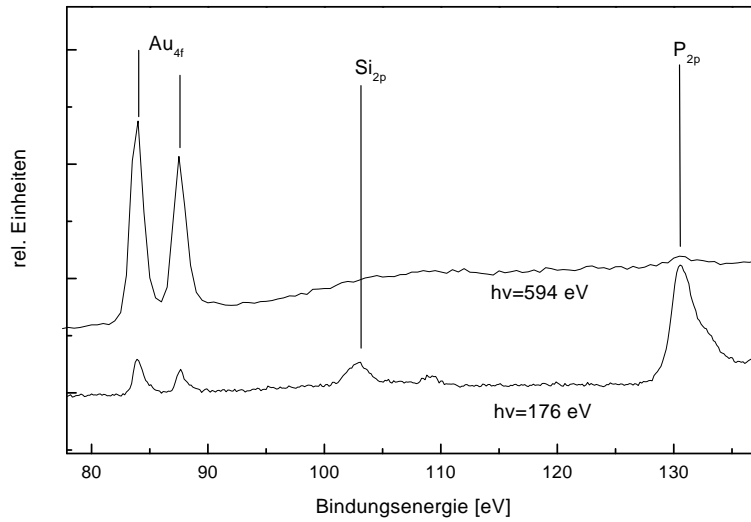


Abbildung 32: Ausschnitt des InAs Übersichtsspektrums, aufgenommen bei 176 und 594 eV. Si und P befinden sich ausschließlich auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Schichten der Cluster.

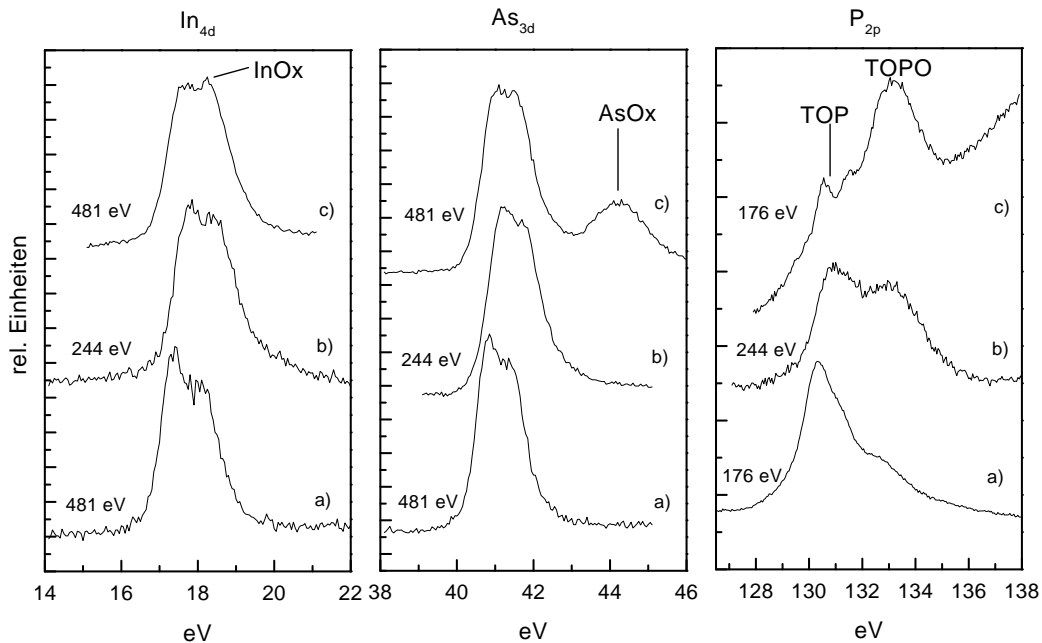


Abbildung 33: Oxidationsverhalten der einzelnen Elemente, die an einem InAs-Cluster vertreten sind. Die Buchstaben a), b) und c) bezeichnen den zeitlichen Verlauf der Messung mit a) 2 Min an Luft, b) 10 Min an Luft und c) 18 h an Luft.

3.5.4 XPS-Messungen an ZnS beschichteten InP-Clustern

Die XPS-Messungen an InP/ZnS-Clustern wurden auf Platin durchgeführt, da sich die Goldsignale mit den Zinksignalen überlagern. Neben der Identifizierung aller Elemente (Abbildungen 34 und 35), steht hier die Suche nach einem Hinweis für eine Beschichtung der InP-Cluster mit ZnS im Vordergrund. Dazu wurde die Probe bei verschiedenen Energien vermessen und anschließend die Flächen unter den In_{3d} -Signalen mit denen unter den Zn_{2p} -Signalen unter Berücksichtigung der verschiedenen Wirkungsquerschnitte verglichen [54].

Die resultierende Abbildung 36 zeigt, daß sich mit abnehmender Energie, also zunehmender Oberflächensensibilität, das Verhältnis Zn:In vergrößert, was darauf schließen läßt, daß es sich beim detektierten Zink um oberflächennahe Atome handelt, während sich das Indium im Inneren des Körpers befindet. Dies deutet auf eine Beschichtung von InP mit ZnS hin.

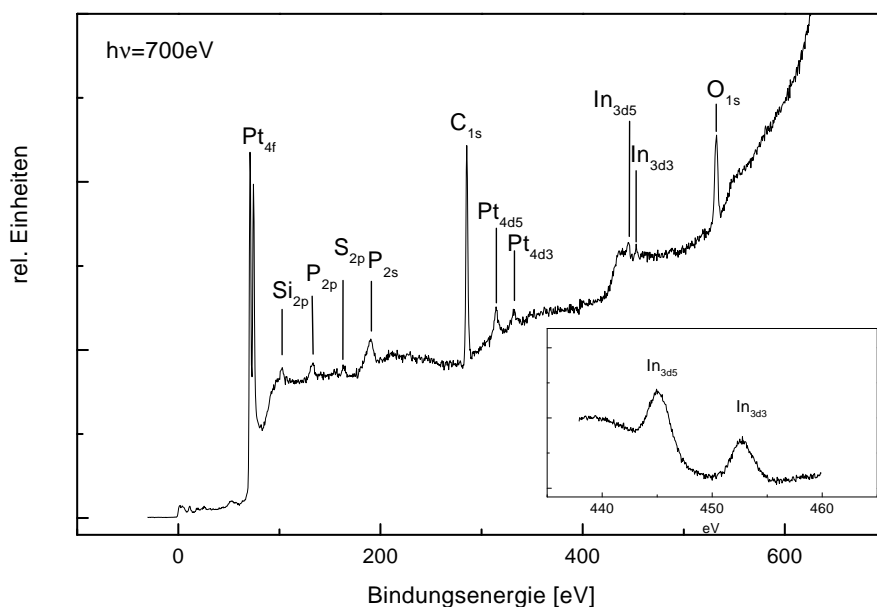


Abbildung 34: Übersichtsspektrum der InP/ZnS XPS-Messung auf Pt bei 700 eV. Der Ausschnitt zeigt die Spinbahnaufspaltung der In_{3d} -Niveaus. Das Verhältnis von 5/2 zu 3/2 spiegelt sich dabei im Flächenverhältnis der beiden Peaks wider. Die Spinbahnaufspaltung beträgt 7,6 eV

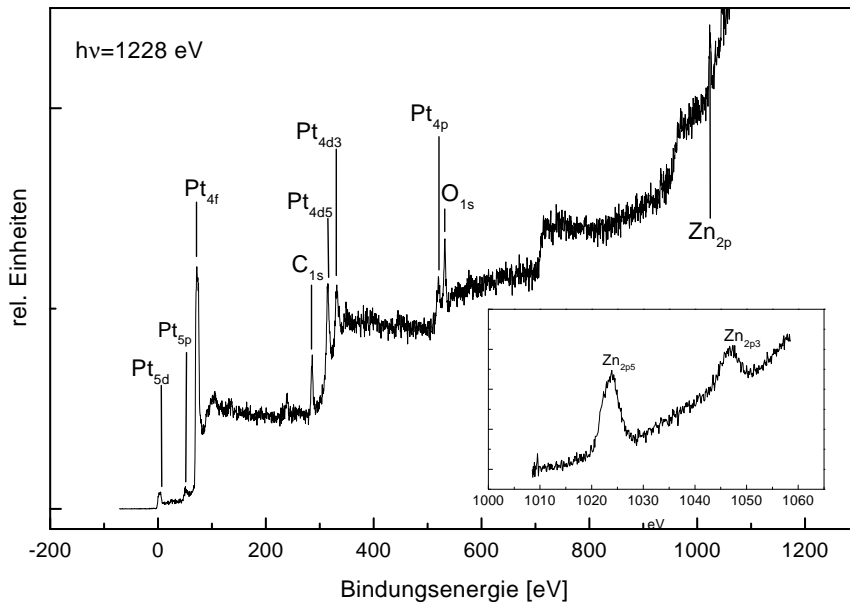


Abbildung 35: Übersichtsspektrum der *InP/ZnS* XPS-Messung auf *Pt* bei 1228 eV. Der Ausschnitt zeigt die Spinbahnaufspaltung der *Zn_{2p}*-Niveaus. Das Verhältnis von 5/2 zu 3/2 spiegelt sich dabei im Flächenverhältnis der beiden Peaks wider. Die Spinbahnaufspaltung beträgt 23 eV.

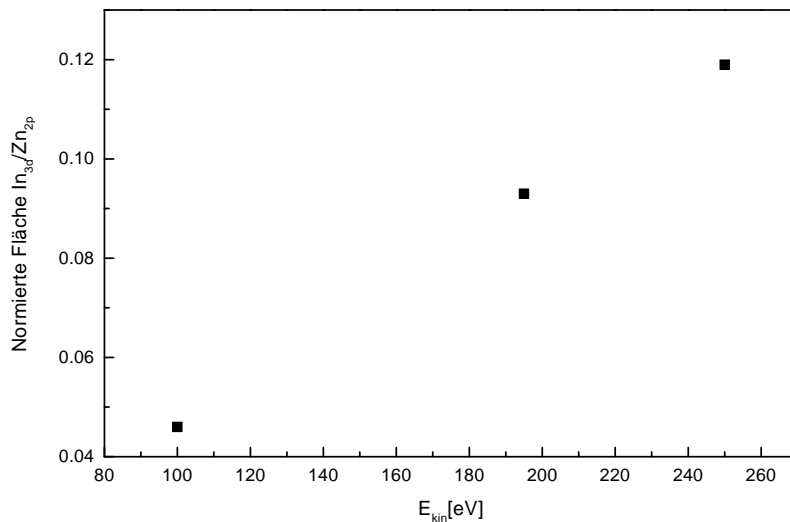


Abbildung 36: Verhältnis, der auf Strahlintensität und Wirkungsquerschnitt normierten *In_{3d}*-Niveaus/*Zn_{2p}*-Niveaus.

3.6 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften in InP- und InAs-Clustern

3.6.1 Methode der Weichröntgenabsorption und -emission

Mit der Hilfe von Weichröntgenabsorptions- und Weichröntgenemissionsmessungen (SXA und SXE) lassen sich die besetzten und unbesetzten Zustände von Materie untersuchen. Dabei werden Rumpfelektronen mit Synchrotronstrahlung in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes angeregt. Synchrotronstrahlung entsteht bei der Beschleunigung von Elektronen in einem Speicherring. Dabei werden die zunächst in einem Linearbeschleuniger auf GeV beschleunigten Elektronen in einen Speicherring injiziert und dort durch Magneten aufgrund der Lorenzkraft auf eine Kreisbahn gezwungen, wobei sie weiter beschleunigt werden. Beschleunigte Ladungsträger emittieren elektromagnetische Strahlung von Infrarot bis harter Röntgenstrahlung, die eine hohe Intensität besitzt und allen Anforderungen der SXE und SXA-Spektroskopie entspricht. Zur Erhöhung der Elektronenlebensdauer werden alle zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung benötigten Module unter UHV betrieben. In den nachfolgend beschriebenen Messungen wurde ein Energiebereich von 110 - 140 eV verwendet. Die vorliegenden Messungen wurden am Speicherring Doris III unter Verwendung des Strahlrohrs BW3 des HASYLAB am DESY durchgeführt.

SXA: Die von einer Probe absorbierte weiche Röntgenstrahlung, wird in Abhängigkeit von der eingestrahnten Intensität aufgenommen. Je nach Anregungsenergie können verschiedene unbesetzte Zustände erreicht werden. Da es sich um einen Photonenprozess handelt müssen die Dipolauswahlregeln befolgt werden ($\Delta l = \pm 1$). Vom Phosphor 2p Rumpfloch können nur s- und d-artige Zustände bevölkert werden. Daraus ergibt sich die lokale partielle ($\Delta l = \pm 1$) Zustandsdichte der unbesetzten Zustände. Die einfachste Messmethode besteht in der direkten Bestimmung des Absorptionskoeffizienten durch einen Vergleich des eintretenden mit

dem austretenden Strahl. Aus dem logarithmischen Intensitätsverhältnis (10) ergibt sich dann der Absorptionskoeffizient.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha \quad (10)$$

Im Bereich der Weichröntgestrahlung (100-1000 eV) beträgt die Eindringtiefe in Materie nur wenige Å. Allerdings werden durch den Absorptionsprozess folgende Sekundärprozesse weitere Elektronen wie Augerelektronen erzeugt, die einfach detektiert werden können. Dies geschieht bei der Messung der Totalen Elektronenausbeute (TEY). Dabei treten die Augerelektronen, bringen sie die nötige Austrittsarbeit des Materials auf, aus der Probe aus womit sich eine Spannung zwischen der isoliert aufgehängten Probe und Probenkammer aufbaut. Der Strom, der zur Kompensation der emittierten Elektronen benötigt wird, ist proportional zur Menge der entstandenen Rumpflöcher und damit proportional zum Absorptionskoeffizienten.

Da das direkte Messen der Transmission hohe Anforderungen an die Probenpräparation stellt, fiel die Wahl der Methode auf die indirekte Messung der Transmission durch das TEY-Verfahren. Dazu wurden die größenselektiv gefällten InP-Cluster als Pulver an Luft in Indiumfolie gepresst.

SXE: Durch die Anregung eines kernnahen Rumpfniveaus mittels Synchrotronstrahlung, werden Elektronen in das LB überführt. Die entstandenen Löcher werden zum Teil strahlend mit Elektronen aus dem Valenzband aufgefüllt. Aufgrund der wohl definierten Energie der Rumpfniveaus ergibt sich zusammen mit der gemessenen Intensität der emittierten Strahlung die Lage sowie die Zustandsdichte des Valenzbandes.

Ergebnisse und Diskussion: Bei den vorliegenden Meßdaten wurden zwei InP-Clusterproben verwendet, die im Folgenden als grCl (große Cluster ca. 4 -5 nm) und klCl (kleine Cluster ca. 2-3 nm) bezeichnet werden. Die dazu gehörigen

UV/VIS-Daten werden in Abbildung 37 gezeigt.

Die vorliegenden Daten der SXE-Messungen zeigen eine Absenkung der VB-Kante um 0,27 bzw. 0,44 eV bezüglich makroskopischem Material (Abbildung 39) sowie eine Energieverschiebung von grCl zu klCl von 0,17 eV (vergleiche Abbildung 39 mit Abbildung 37), was den Erwartungen entspricht. Die Absorptionsmessungen zeigen allerdings keine Anhebung der LB-Kante, obwohl dies zu erwarten ist.

Nach der einfachen *effective mass approximation* mit Gleichung (11) sollte das LB bei einer effektiven Masse des Elektrons (InP) von $m_e^* = 0,077$ und einer effektiven Masse des Lochs von $m_l^* = 0,65$, ca. 8,5 mal weiter angehoben werden als das VB abgesenkt wird.

$$E_g = 1,35 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2q} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \frac{1}{r^2} - \frac{1,8q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (11)$$

Die Bandlückenenergie beträgt danach für ein 3 nm großes Teilchen (das entspricht ungefähr Probe klCl) 4 eV [55]. Die experimentellen Daten, die man aus der UV/VIS-Messungen der gröbenselektiv getrennten InP-Proben (grCl und klCl) erhält, zeigen allerdings eine wesentlich kleinere Verschiebung der Energie von rund 0,8 eV bezüglich Bulk auf 2,1 eV (Abbildung 37). Das sogenannte 8-Bandmodell von Efros *et al.* [18] kann diesen Befund theoretisch erklären. Danach berechnet sich für ein im Durchmesser 3 nm großes InP-Teilchen eine Bandlücke von ca. 2,6 eV, was den experimentellen Daten in etwa entspricht. Valenzband und Leitungsband spalten hier, entgegen des Verhältnisses der effektiven Massen im Festkörper, in einem Verhältnis von 1:3 auf. Bezüglich der SXA-Messungen wäre somit eine mindestens dreifache Anhebung der LB-Kante gegenüber der VB-Kantenabsenkung zu erwarten. Die Messdaten zeigen jedoch ausschließlich eine Absenkung des VB. Die Energie der LB-Kante wurde dafür durch das Extrapolieren des ersten Anstiegs und die Bestimmung des Schnittpunktes mit der x-Achse ermittelt.

Eine mögliche Erklärung für eine sich nicht verändernde LB-Kante mit abnehmender Clustergröße könnten die verschiedenen Phosphorspezies auf der Oberfläche des InP sein. Dadurch werden Oberflächenzustände generiert, die die Leitungsbandkante wieder absenken könnten [56]. Zunehmende Oxidation der InP-Cluster und der stabilisierenden Liganden während des Transportes oder der Lagerung, verändert die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Zusätzlich werden bei einer SXA-Messung ausschließlich P-Atome der Hülle erfaßt. Um diese Einflüsse auszuschließen, müssen zukünftige zunächst Messungen mit Proben durchgeführt werden, deren Liganden z.B. durch DDA oder Pyridin ausgetauscht wurden. Zusätzlich ist darauf zu achten, daß die Proben während der gesamten Präparation, sowie während des Transportes und der Messung ständig unter Schutzgas bleiben. Ähnliche, an CdS durchgeführte Messungen [57] zeigen ebenfalls eine Verschiebung des Valenzbandes, allerdings keinerlei Effekt für das Leitungsband. Auch hier ist die Interpretation schwierig und noch weitestgehend ungeklärt. Um einen grundsätzlichen Fehler in der Methodik der Messung auszuschließen, sollten weitere Messungen sowohl über TEY als auch in Transmission durchgeführt werden [58].

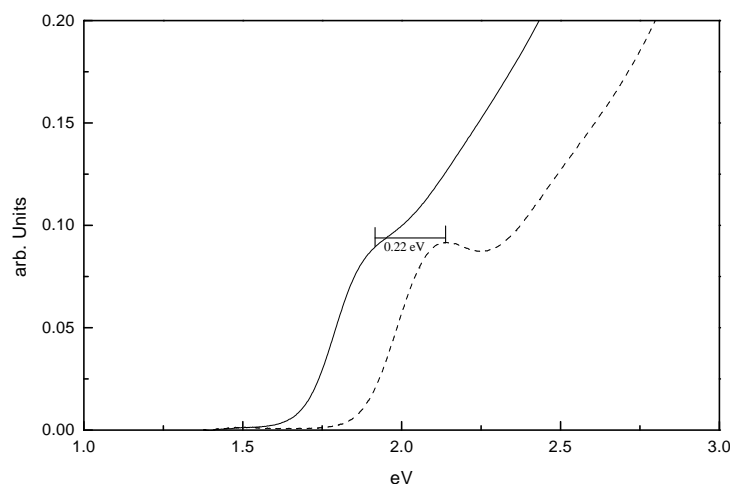


Abbildung 37: UV/VIS-Spektren der Proben *grCl* (durchgezogene Linie) und *klCl* (gestrichelte Linie). Die Absorption von *InP*-Bulk liegt bei 1.35 eV.

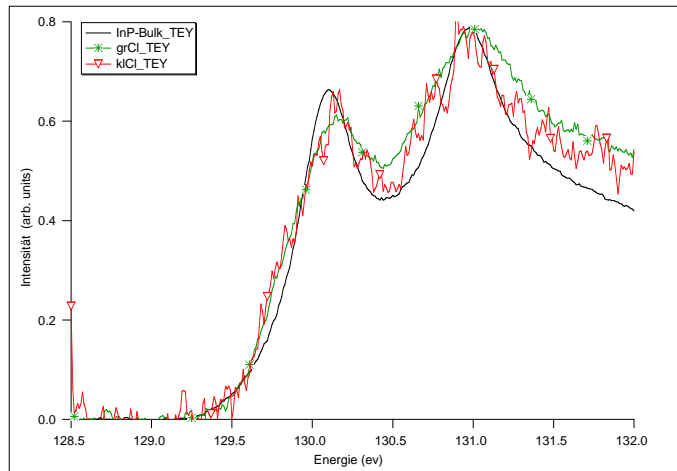


Abbildung 38: Vergleich der TEY-Messungen zwischen Bulk InP und den Verschiedenen Clusterproben. Die einzelnen Messungen unterscheiden sich nicht signifikant.

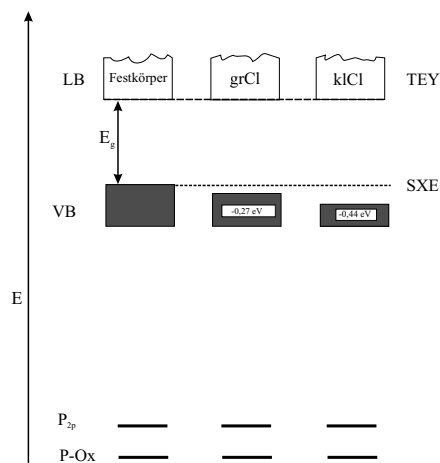


Abbildung 39: Zusammenfassung der SXE- und TEY-Messungen. Die Leitungsbandkante zeigt keinerlei Verschiebung mit abnehmender Clustergröße, wohingegen die Valenzbandkante deutlich abgesenkt wird.

3.6.2 Zyclotronresonanzspektroskopie zur Bestimmung der effektiven Massen

Die effektive Masse: Bringt man einen Kristall in ein äußeres Feld, so kann man beobachten, daß sich ein Elektron im Leitungsband des Kristalls so verhält, als besäße es die Masse m^* . Die Bewegung des Elektrons in einem Energieband im elektrischen Feld wird dabei durch ein Wellenpaket, zusammengesetzt aus Wellenfunktionen mit dem Wellenvektor k beschrieben. Die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes ist dann $v_g = d\omega/dk$ mit $\omega = E/\hbar$ und $E = p^2/2m$ oder $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$. Damit gilt (12)

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (12)$$

Eine äußere, durch das elektrische Feld der Atomrümpfe erzeugte Kraft F , die auf das Elektron wirkt, wird beschrieben mit (13)

$$F = \frac{dk}{dt} \hbar \quad (13)$$

Differenziert man (12) nach der Zeit, erhält man (14)

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right) \quad (14)$$

Setzt man (13) in (14) ein, erhält man einen Ausdruck, der dem zweiten Newtonschen Gesetz $F = ma$ entspricht (15) mit

$$F = \frac{\hbar}{d^2 E/dk^2} \frac{dv_g}{dt} = \frac{m\hbar}{\hbar^2} \frac{dv_g}{dt} \quad (15)$$

Die effektive Masse m^* wird damit definiert als (16)

$$\boxed{\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (16)$$

Die physikalische Ursache für das Auftreten einer von m_e verschiedenen Masse eines Elektrons im Kristall liegt in der Bragg'schen Reflexion von Elektronenwellen am Kristallgitter begründet. Durch die Reflexion findet eine Impulsübertragung vom Elektron auf das Gitter statt. Je nachdem, ob dieser Impuls der von außen

wirkenden Kraft entgegen gerichtet ist oder nicht, nimmt die effektive Masse des Elektrons unterschiedliche Werte an. Der Betrag der Masse sagt etwas über die Krümmung der Bänder und über die Fähigkeit eines Elektrons, von einem Ion im Gitter zum nächsten zu tunneln. Elektronen mit großer effektiver Masse bedeuten eine kleine Krümmung und langsames Tunneln oder auch geringere Beweglichkeit der Elektronen im Kristall.

Untersuchung zur Abhängigkeit der effektiven Masse von der Clustergröße: Aufgrund der starken Lokalisierung eines Elektrons in einem wenige nm großen Kristalliten, ist davon auszugehen, daß sich die effektiven Massen von Loch und Elektron von denen im Makrokristall unterscheiden werden. Wegen fehlender Meßdaten werden zur Zeit die in Makrokristallen gemessenen Daten verwendet, wenn es beispielsweise um die Berechnung des Bohr'schen Radius eines Exzitons in einem Nanopartikel geht. Um die effektive Masse zu vermessen, wurde das im Folgenden beschriebene Experiment durchgeführt.

Zur Probenpräparation werden InAs-Clusterlösungen filtriert und ohne größen- selektive Trennung mittels Spincoating auf eine zuvor mit Beryllium dotierte Siliciumeinkristallscheibe (Siliciumwaver) aufgetragen. Die homogene Schicht wird anschließend mit SiO_2 als Isolator bedampft. Zur Kontaktierung wird über eine Maske eine dünne Schicht Ti in runder Form (Gate) aufgedampft und anschließend mit Silberleitkleber und einem dünnen Kupferdraht kontaktiert. Anschließend wird der Siliciumwaver in eine Haltevorrichtung eingeschraubt, vollständig kontaktiert, an einer Lanze befestigt, in den Kryostaten eingeführt und die Lanze mit dem Spektrometer verbunden (Abbildung 40).

In einem starken B -Feld bewegt sich ein e^- auf einer Kreisbahn mit der Umlauffrequenz ω (17).

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (17)$$

Der Resonanzfall tritt immer dann ein, wenn ein senkrecht zum B -Feld angelegtes E -Feld die gleiche Frequenz besitzt wie das Elektron. Die Messung erfolgt

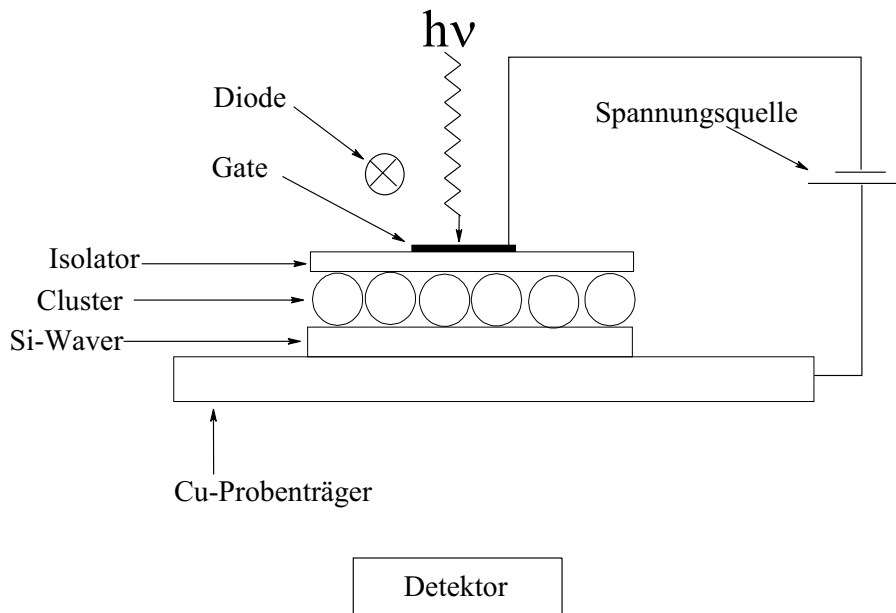


Abbildung 40: Aufbau einer Probe zur Bestimmung der effektiven Massen mittels Cyclotronresonanz. Das B-Feld wird in dieser Darstellung vertikal zur Probe angelegt.

über ein FT-IR-Spektrometer bei 6 K. Um genügend Signal zu erhalten, muß die Messung an einem Ensemble von Clustern durchgeführt werden. Ebenso muß eine Möglichkeit zur Injektion von Ladungsträgern in die Cluster bestehen. Entwickelt wurde also der oben beschriebene Versuchsaufbau, bei dem eine Schicht aus Clustern zwischen Isolator und dotiertem Halbleiter so angeordnet ist, daß sie aufgeladen und mit einer LED beleuchtet werden kann.

Messungen wurden durchgeführt bei 6 K, einer Spannung von -20 bis + 20 V sowie einem Magnetfeld zwischen 0 und 10 T. Alle Variationen des Probenaufbaus bezüglich des Isolators, der Spannung, Temperatur und des Magnetfeldes sowie Beleuchten der Probe mittels einer eingebauten LED brachten kein Ergebnis. Es konnte kein Signal der Cluster aufgenommen werden. Weitere Untersuchungen sollten sich auf die Präparation der zu messenden Probe konzentrieren, da bei tiefen Temperaturen der Isolator oder die Clusterschicht ablöst oder das Gate bei erhöhter Spannung Risse bekommt. Ebenfalls wichtig ist die Untersuchung, ob die Cluster an sich in dieser Form vermeßbar sind. Einflüsse, wie Schichtdicke

der Cluster, Art des Liganden oder Größenverteilung müssen dazu in Zukunft überprüft werden.

3.6.3 Rastertunnelmikroskopie zur Einzelteilchenspektroskopie

Das Prinzip des Rastertunnelmikroskops (STM) beruht auf folgendem einfachem Effekt. Bringt man eine Metallspitze sehr nahe an ein leitendes Material, so daß es aufgrund des Tunneleffektes zu einer Überlappung der Wellenfunktionen zwischen Spitze und Probe kommt, bildet sich, bei einer angelegten Spannung zwischen beiden Materialien, ein Strom aus, der in der Größenordnung weniger hundert pA liegt (Abbildung 41) [59].

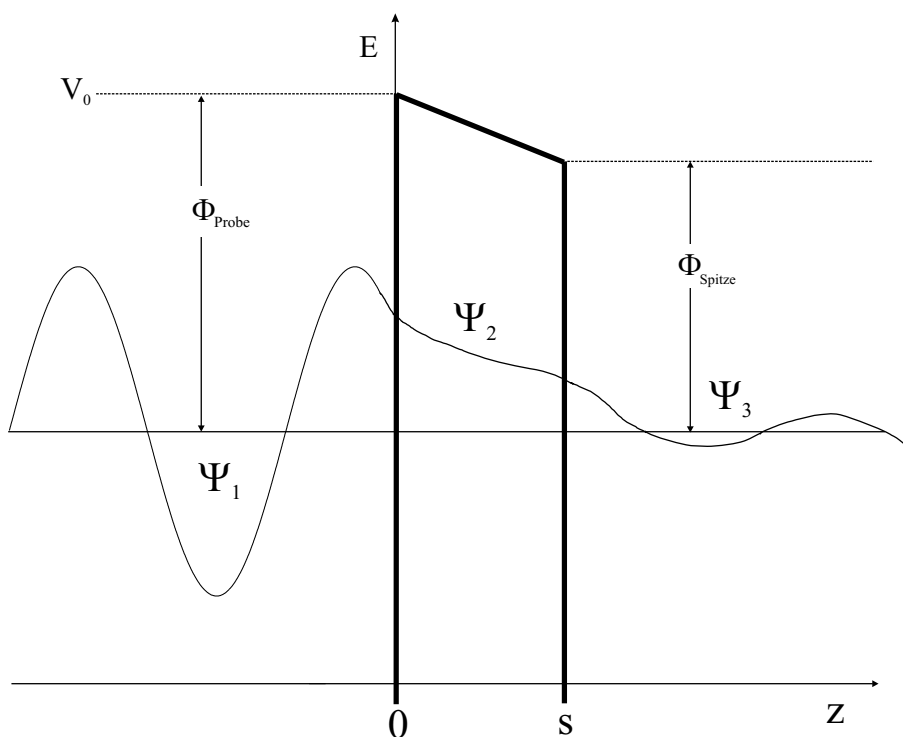


Abbildung 41: Schematische Darstellung des eindimensionalen Tunneleffektes. V_0 bezeichnet die Potentialbarriere, Ψ_i die unterschiedlichen Wellenfunktionen vor, innerhalb und hinter der Barriere und s die Dicke der Potentialwand.

Bei kleinen Spannungen U gilt für Metalle eine lineare Abhängigkeit zwischen der Stromstärke I und der angelegten Spannung. Gleichzeitig gilt eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand d zwischen Spitze und Probe (18).

$$I \sim U e^{-2\kappa d} \quad (18)$$

Die Konstante κ hängt hier von der mittleren Barrierenhöhe $\Phi \approx (\Phi_{Spitze} + \Phi_{Probe})/2$ ab (19).

$$\kappa = \left(\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi - e_0|U|) \right)^{1/2} \quad (19)$$

Durch die Verwendung piezoelektrischer Bauteile [60] ist es möglich, die Nadel bis auf wenige Å an die Probe heranzuführen und die Probe im Rasterbetrieb abzutasten (Abbildung 42).

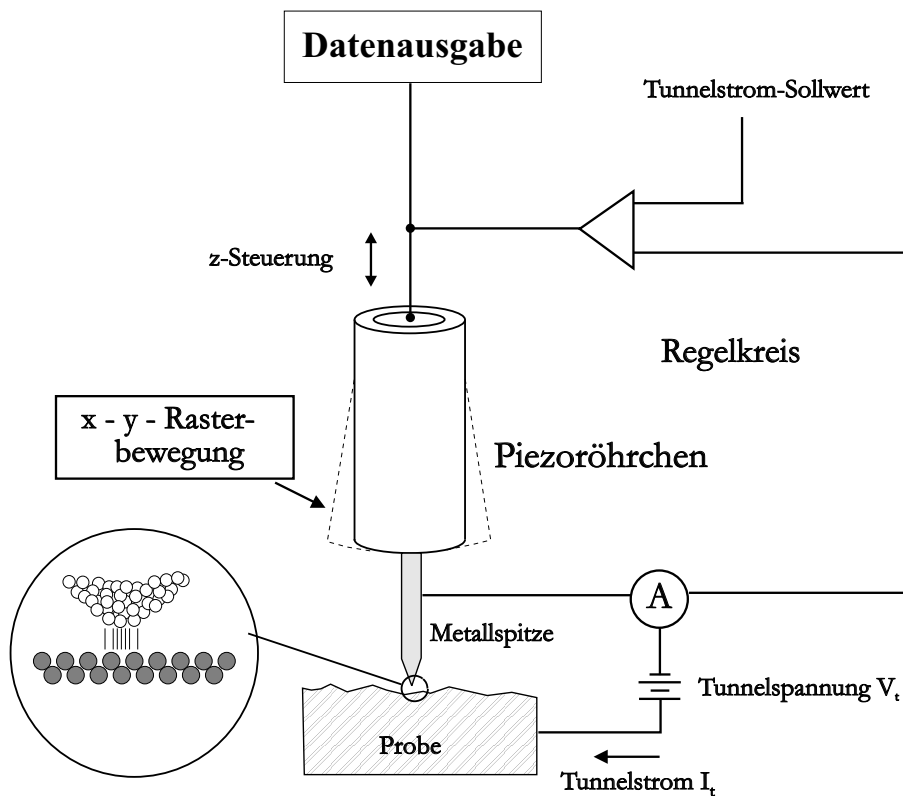


Abbildung 42: *Prinzipieller Aufbau einer STM-Anlage*

Da der Tunnelstrom exponentiell mit der Entfernung zur Probe abfällt, muß man über eine Kopplung des Stromes an eine Steuereinheit dafür sorgen, daß die Spitze bei eventuell abnehmendem Strom näher an die Probe herangeführt wird. So wird sie während der ganzen Messung auf gleichem Abstand mit der Probe

gehalten und man erhält eine Topographie derselben [61]. Außer der Topographie von Oberflächen läßt sich über STM-Messungen auch die elektronische Struktur einer Oberfläche vermessen. Vermißt man stationär mit der Spitze den Tunnelstrom in Abhängigkeit der Spannung, lassen sich entsprechend der Zustandsdichte der Probe Elektronen injizieren oder extrahieren [62]. Hier eröffnet sich die faszinierende Möglichkeit, Absorptionsspektren an einem einzelnen Nanocluster zu vermessen. Bereits 1995 wurden solche Messungen an CdS-Clustern auf einem Goldsubstrat durchgeführt [63]. Dabei wurde festgestellt, daß die Bandlücke eines Films, bestehend aus CdS Nanoteilchen, größer ist als die Bandlücke eines dünnen CdS-Films, wie es die Absorptionsspektren vermuten ließen. In einer kürzlich von Banin *et al.* veröffentlichten Arbeit [64] wurden zum ersten Mal Messungen an mit Hexan-dithiol auf einer Goldoberfläche stabilisierten InAs-Clustern durchgeführt. Dabei konnten atomartige Elektronenniveaus mit s und p Charakter der InAs Cluster gemessen werden, wie sie in der Theorie vorhergesagt wurden [9]. In der optischen Spektroskopie sind alle p-Niveaus eines Moleküls entartet. Führt man elektronische Spektroskopie durch, nimmt die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron in ein p-Niveau zu bringen, aufgrund der Coulombabstoßung der Elektronen (Coulombblockade) mit jedem Elektron leicht zu und die Entartung wird aufgehoben. Damit wurde ein großer Schritt zum Verständnis der elektronischen Struktur in einem Nanoteilchen gemacht.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Wiesendanger (Institut für Angewandte Physik, Hamburg) sollen in dieser Arbeit InAs Cluster ohne jegliche organische Hülle auf Graphit vermessen werden. Um beim Abtasten der Oberfläche die Cluster nicht zu verschieben, werden so genannte Leerstelleninseln oder auch Pits mit einem Durchmesser von 6 nm und einer Tiefe von bis zu 3 Monolagen durch Argonbeschuß und gezielte Oxidation hergestellt. Eine Monolage entspricht dabei ca. 0,3-1 nm. Anschließend werden die Cluster aufgetragen und in einer UHV-Kammer unter Erhitzen auf ca. 200 °C von ihrer organischen Hülle befreit. Danach wird die elektronische Struktur der Cluster bei einer Temperatur

von 6 K im Magnetfeld von bis zu 6 T vermessen.

Besitzen die Cluster eine Ligandenhülle, erhöht das die Aufenthaltsdauer der Elektronen im Cluster, so daß die dadurch auftretende Coulombwechselwirkung der Elektronen die Entartung der Energieniveaus aufhebt. In einer ligandenfreien, resonanten Ankopplung der Cluster an ein Metallsubstrat, spielt der Aufladungseffekt durch den Tunnelstrom keine Rolle, die mittlere Aufenthaltsdauer eines Elektrons ist so klein, daß die Zustandsdichte gänzlich unbeeinflusst vermessen werden kann. Die Entartung der Energieniveaus kann aber im Magnetfeld gezielt aufgehoben werden.

Ergebnisse Es ist gelungen, ca. 10 nm breite und 0.6 - 0.9 nm tiefe Löcher in die HOPG-Oberfläche (Highly Orientated Pyrolytic Graphite) zu oxidieren (Abbildung 43). Zur Überprüfung, ob InAs-Cluster nach dem Aufbringen der Lösung auf der Oberfläche zu liegen kommen, wurde die Stammlösung unverdünnt auf die Oberfläche gebracht, 30 min im Vakuum (10^{-2} bar) bei 200 °C ausgeheizt und im so genannten Tapping Mode vermessen. Im Tapping Mode vibriert die Nadel vertikal über der Oberfläche mit bis zu 100 kHz, wobei sie die Probe jedesmal berührt. Durch die Schwingung wird jedoch das Verschieben der zu untersuchenden Teilchen verhindert. Nachteilig ist dabei eine gegenüber STM auf nur ca. 10 nm verschlechterte Auflösung. Bei einem direkten Vergleich einer Probe vor (Abbildung 44) und nach (Abbildung 45) der Behandlung im Vakuum konnte gezeigt werden, daß sich die Reinheit der Oberfläche nach der Behandlung deutlich verbessert hat. Ob das jedoch ausreichend ist, um die Liganden von der Oberfläche der Cluster zu entfernen, konnte bisher nicht geklärt werden. Die gefundenen Strukturen auf der Oberfläche, sind einige 10-100 nm breit und ca. 8 nm hoch, was ungefähr einer Monolage Cluster entspricht (Abbildung 46). Die TEM-Aufnahme einer in Abbildung 46 dargestellten Clusterfläche zeigt deutlich die einzelnen Cluster (Abbildung 47). Die EDX-Untersuchung dieser Clusteransammlung ergab eindeutig die Elemente Indium, Arsen und einen relativ geringen Anteil Phosphor. Bei dem Versuch, eine Clusterinsel mit STM abzubilden stellte sich heraus, daß die Mobilität der Cluster, selbst im Verbund, so hoch ist, daß die Cluster verschoben werden, was eine Abbildung verhindert. So bleibt es die vorrangige Aufgabe, die Cluster ohne zusätzliche Liganden auf der Oberfläche zu immobilisieren, um STM-Messungen und damit Einteilchenabsorptionsspektroskopie möglich zu machen. Bei dem Versuch, Cluster in den Löchern zu deponieren und via STM abzubilden, konnte bisher kein Ergebnis erzielt werden.

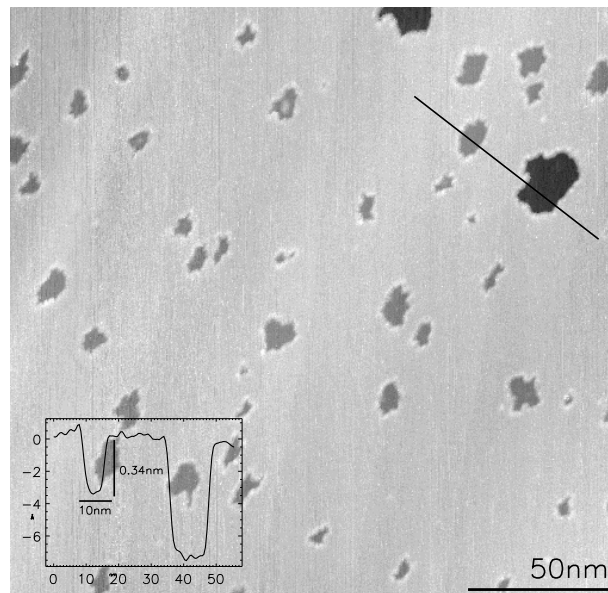


Abbildung 43: STM-Abbildung von Pits auf HOPG, eine und zwei Monolagen tief, mit dazugehörigem Linescan.

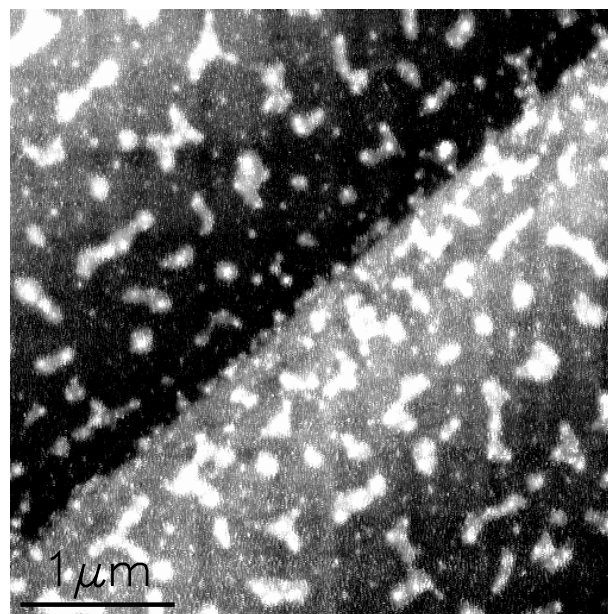


Abbildung 44: Abbildung im Tapping Mode der Clusterprobe vor dem Ausheizen (200 °C) im Vakuum.

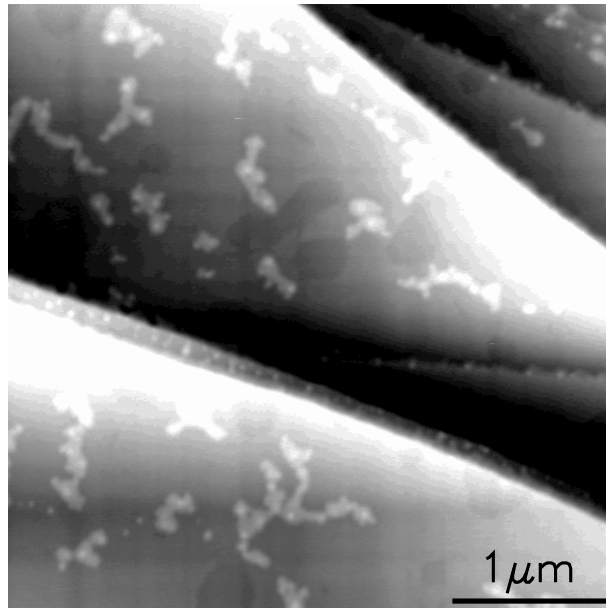


Abbildung 45: Abbildung im Tapping Mode der Clusterprobe nach dem Ausheizen (200 °C) im Vakuum.

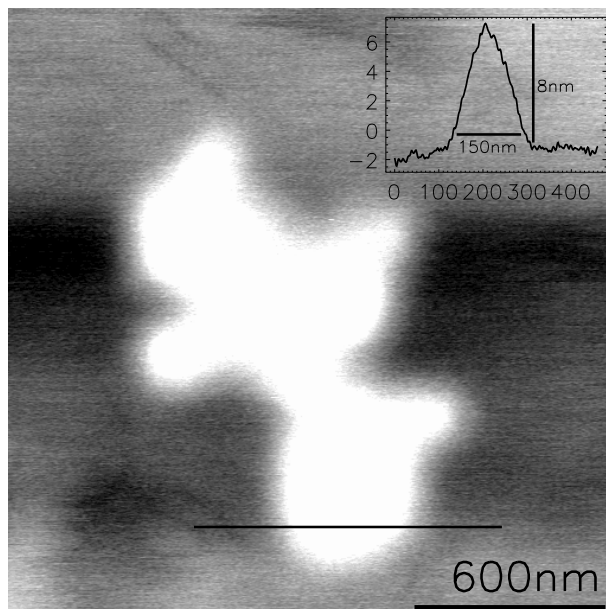


Abbildung 46: Nahaufnahme einer Clusterinsel im Tapping Mode mit dazugehörigem Linescan.

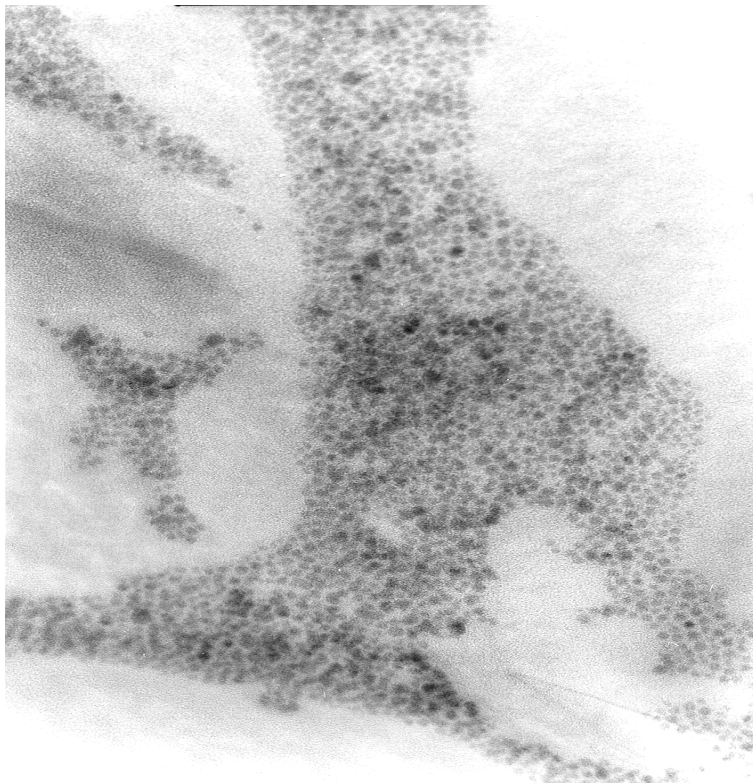


Abbildung 47: *TEM-Aufnahme einer Struktur, wie sie in Abbildung 46 gezeigt ist. Hier sind die einzelnen Cluster zu erkennen.*

4 Galliumverbindungen

4.1 Versuch der Darstellung von GaAs aus GaX₃ (X=Cl, Br, I)

Im Gegensatz zur Darstellung In-haltiger III-V Verbindungen reagiert keines der Ga-Halogenide mit den entsprechenden Phosphor- oder Arsenquellen unter den Bedingungen der Flüssigphasenreaktion zur gewünschten Verbindung (20).



Eine Möglichkeit dennoch kristallines GaAs zu erhalten, ist den nach (9) erhaltenen amorphen Niederschlag durch Erhitzen im Vakuum umzusetzen [65]. Bringt man im Gegensatz dazu und analog zur InAs-Synthese die farblose Mischung bestehend aus (TMS)₃As, GaCl₃ und TOP in heißes TOP, so entsteht im Verlauf von einigen Stunden neben einer tiefgelben Lösung, ein bräunlicher Niederschlag. Weder Niederschlag noch Lösung enthalten kristallines Material. Aufgrund der enormen Koordinationsstärke von TOP gegenüber Gallium, kann eine vollständige Umsetzung zu GaAs unterdrückt werden. Beim Mischen von (TMS)₃As mit GaCl₃ unter N₂-Atmosphäre ohne TOP findet unter Rauchentwicklung eine heftige Reaktion statt, bei der sich die breiartige Mischung erst dunkel rot und dann schwarz färbt. Dieses Adukt löst sich wieder in TOP, reagiert jedoch anschließend bei 260°C nicht zu GaAs. Dasselbe läßt sich auch in unpolaren, niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Toluol und Hexan beobachten. Hier fällt beim Erhitzen ein orangener Feststoff aus, der sich isolieren und trocknen läßt. Überführt man diese Reaktionsstufe anschließend in ein koordinierendes, hochsiedendes Lösungsmittel und erhitzt auf 260°C, findet keine Umsetzung zu einem kristallinen Material statt. Weitere hoch koordinierende Lösungsmittel, wie TOP/TOPO Mischungen, Pyridin, Chinolin, TOPO/Hexadecan-Mischungen, Tetraglyme, Tetraglyme/Hexadecanmischungen, Tetraglyme/TPAs, reines TOPO

sowie DMPU wurden in Reihenversuchen ausprobiert, um die Bildung von GaAs zu begünstigen. Auch eine Stabilisation des Anions mit Tributylboran oder Tri-tert-butylboran wurde in Betracht gezogen. In keinem der vorgestellten Lösungsmittel reagieren die Precursor jedoch zu kristallinem GaAs.

Eine mögliche Erklärung für das reaktionsträge Verhalten von GaX_3 gegenüber $(\text{TMS})_3\text{As}$ ist die Bildung stabiler Komplexe zwischen beiden Substanzen. Verbindungen dieser Art wie z.B. in Abbildung 48 gezeigt [66] wurden in der Vergangenheit beschrieben und analysiert [32, 67, 68, 69, 70]. Ihre relativ stabilen Eigenschaften verhindern die thermische Dekomposition bei Temperaturen unter $280\text{ }^\circ\text{C}$. Dieser Effekt wird durch eine weitere Stabilisation des Lösungsmittels mit den Galliumvorstufen noch verstärkt und unterdrückt eine Reaktion in Lösung. Danach fallen die Galliumhalogenide als mögliche Galliumquellen aus. Andere mögliche Galliumvorstufen sind z.B. elementares Gallium, so wie dessen Alkoholate oder Alkyle.

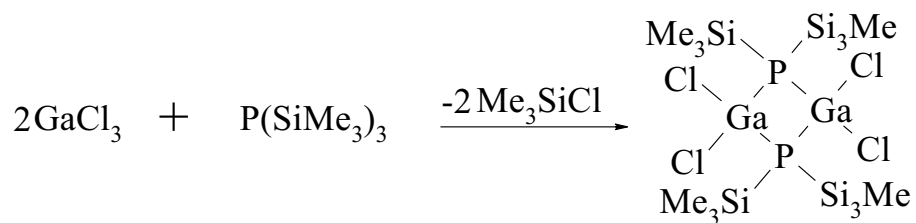
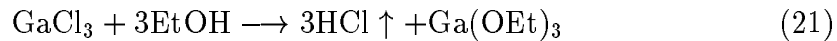


Abbildung 48: *Beispiel einer Komplexbildung zwischen GaCl_3 und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$.*

4.2 Versuch der Darstellung von GaAs aus Galliumalkoholaten

Um die Reaktion über das Chlorid zu umgehen und eine pyrolytische Umsetzung von $(\text{TMS})_3\text{As}$ mit einem Ga-Precursor zu erwirken, bietet sich eine Umsetzung von GaCl_3 mit MeOH , EtOH , *i*-Propanol oder *t*-Butanol zum Alkoholat der Form $\text{Ga}(\text{OR})_3$ an.



Bei der Zugabe eines Alkohols zu GaCl_3 , reagiert dieses sofort zu $\text{Ga}(\text{OR})_3$ und $\text{HCl}_{(g)}$. Anschließend wird der überschüssige Alkohol abdestilliert und die feste Vorstufe in TOP überführt. Bei der folgenden Umsetzung des Galliumalkoholats mit $(\text{TMS})_3\text{As}$ bei 260°C entsteht auch hier kein kristallines Material.

4.3 Darstellung von GaAs aus $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{TMS})_3\text{As}$

Eine weitere Möglichkeit eine pyrolytische Reaktion durchzuführen, ist die Verwendung von $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Dabei wird die hochentzündliche Flüssigkeit mit wenig TOP und einem Unterschub an $(\text{TMS})_3\text{As}$ gemischt und in ca. 80°C heißes TOP eingespritzt. Die Temperatur wird anschließend im Laufe von einer Stunde auf 260°C erhöht. In dieser Zeit, beginnt sich ein rostbrauner Niederschlag zu bilden. Nach weiteren drei Tagen bei 260°C wird die Suspension auf RT abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Toluol gewaschen. Die XRD-Untersuchung mit anschließender Größenbestimmung zeigt, daß es sich bei dem rostbraunen Pulver um kristalline GaAs-Cluster mit einer durchschnittlichen Größe der kristallinen Domänen von ca. 25 nm handelt (Abbildung 49).

Die TEM-Aufnahme einer in Toluol mit Ultraschall suspendierten Probe des Pulvers zeigt, daß es sich bei der erhaltenen Probe um makrokristallines GaAs handelt. Zu sehen ist die Ebene (200) mit einem Netzebenenabstand von $3,01 \text{ \AA}$ (Abbildung 50).

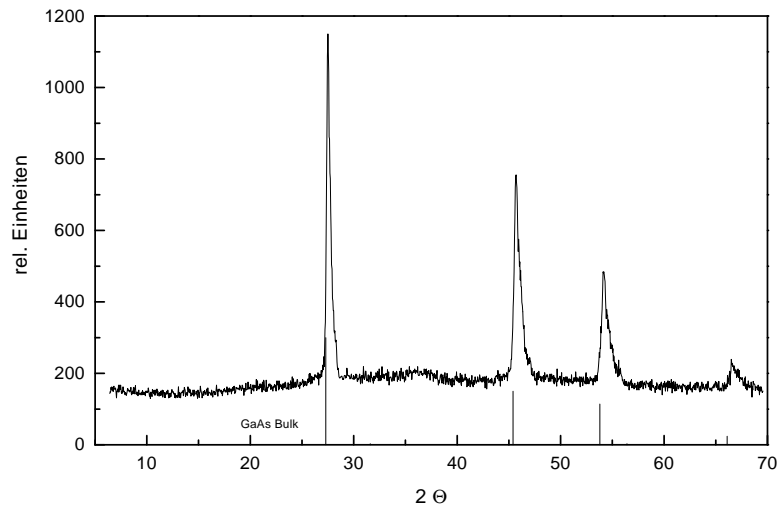


Abbildung 49: *Pulver-XRD von kristallinen ca. 25nm großen GaAs-Domänen in einem mikrokristallinen Material.*

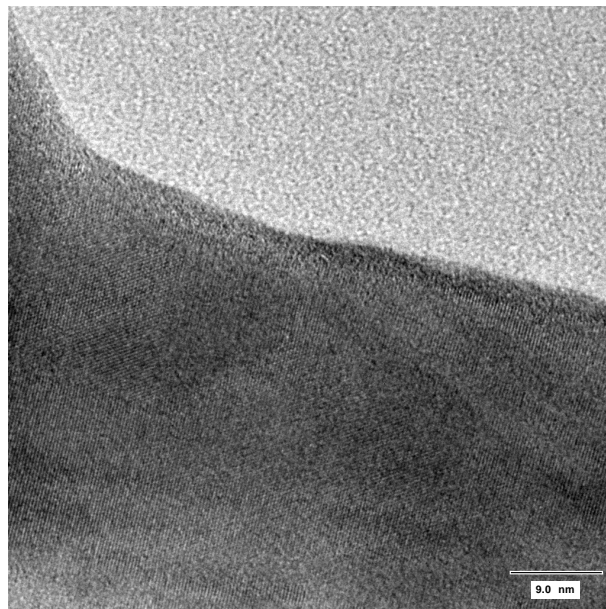


Abbildung 50: *Ausschnitt eines großen GaAs-Clusters, der nicht in Lösung stabilisierbar ist.*

Damit wird deutlich, daß TOP sich zwar bezüglich seines Temperaturverhaltens für diese Synthese eignet, jedoch nicht in der Lage ist, das Wachstum zu kontrollieren und kleine Cluster in Lösung zu stabilisieren. Andere Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wie TOP/TOPO in den verschiedensten Mischungsverhältnissen, Chinolin, reines TOPO, Tetraglyme und DMPU zeigen keine Verbesserung gegenüber dem Verfahren mit TOP. In unpolaren Lösungsmitteln wie reinem Toluol, Toluol/Glyme sowie in Hexan kommt es zwischen den Reaktionspartnern bei der jeweiligen Siedetemperatur nicht zur Reaktion. Die Stabilisation des Anions durch die Verwendung von TBB und Triisopropylborat gelingt ebenfalls nicht.

Bei der Verwendung von reinem TOPO wird die Reaktion zum GaAs erstaunlicherweise unterdrückt. Hier wird das $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ so stark koordiniert, daß es bei einer Temperatur von 240°C nicht zur Reaktion kommt. Nach einer leichten Gelbfärbung der Lösung bildet sich plötzlich ein grünlich dunkler Niederschlag, der sich bei einer Temperaturerhöhung auf 260°C nicht mehr verändert. Nach dem Abkühlen auf RT und einer gründlichen Reinigung mit Toluol zeigt das grüne Pulver im XRD (Abbildung 51) deutlich die Struktur von GaP, wobei die Cluster in einem Größenbereich von einigen μm liegen. Die Bildung von GaP unter diesen Bedingungen ist unerwartet und wird im Folgenden näher untersucht.

Ein weiteres unerwartetes Ergebnis liefert die Reaktion von $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in TPAs. Während des Aufheizens auf 260°C beginnt die Lösung sich bei 240°C plötzlich grau-schwarz zu verfärben und wird trüb. Der isolierte und mit Toluol gewaschene Niederschlag zeigt im XRD (Abbildung 52) die Reflexe von kristallinem GaAs mit einer Korngröße im μm Bereich. Der Versuch kleine, stabilisierte Cluster, durch eine Reaktion von TPAs mit $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in einem Verhältnis von 1:1,2 in TOPO, zu erzeugen gelingt nicht. Hierbei entsteht ausschließlich ein schwarzer Niederschlag und ein farbloser Überstand.

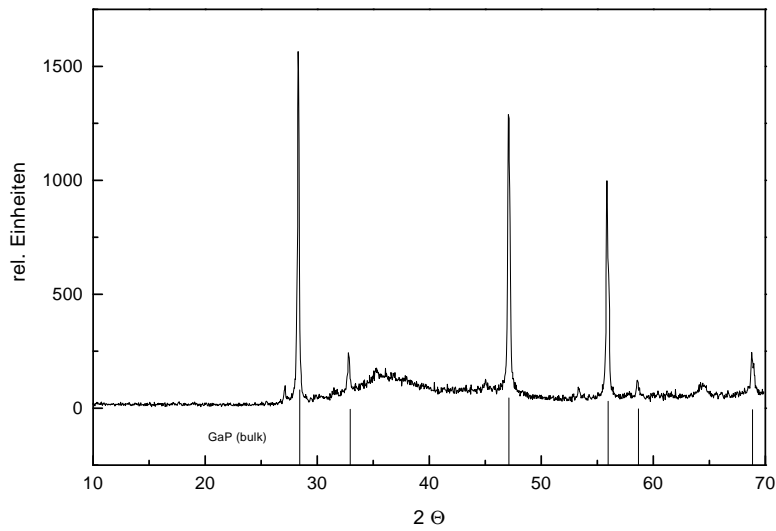


Abbildung 51: *Pulver-XRD von GaP aus $Ga(C_2H_5)_3$ und $(TMS)_3As$ in TOPO.*

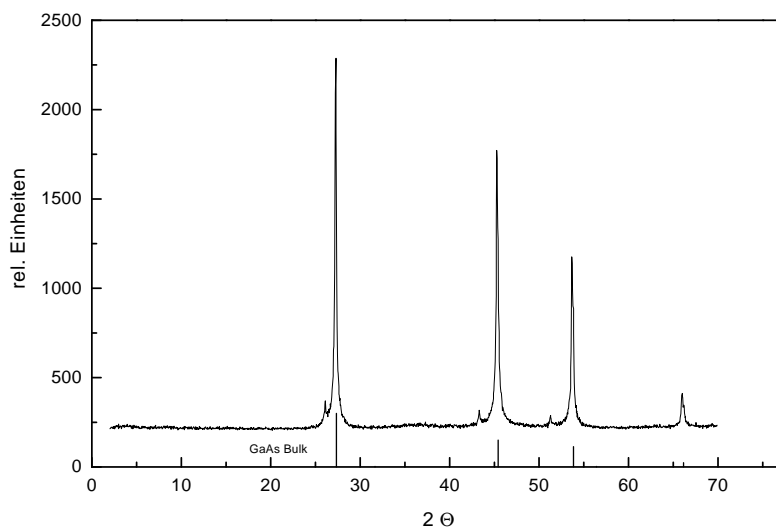


Abbildung 52: *Pulver-XRD von GaAs aus $Ga(C_2H_5)_3$ und TPAs in TPAs.*

4.4 Wachstumskontrolle von GaAs-Clustern durch koordinierende Polymere

Die Verwendung von einem Polystyrol-poly-4-vinylpyridin Block-Copolymer, das in diesem Fall als PS/P4VP bezeichnet wird, stammt aus der Mizellchemie [28].

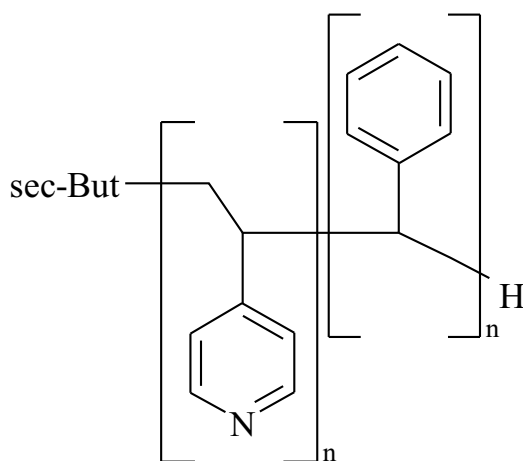


Abbildung 53: Darstellung des Blockcopolymeres PS/P4VP.

PS/P4VP bildet in Lösungsmitteln wie Toluol monodisperse Mizellen, in denen das Kation zunächst an den Stickstoff des Pyridins koordiniert wird. Unter Zugabe des Gegenions, beginnt in der Mizelle ein Cluster zu wachsen, dessen Größe von der Ausdehnung der Mizelle, der gewählten Reaktionstemperatur und der Konzentration abhängt. Bei Reaktionstemperaturen von über 200 °C, die für die Herstellung kristallinen GaAs erforderlich sind, ist die Bildung von Mizellen auszuschließen. Dennoch bleiben die guten Koordinationseigenschaften des Polymers erhalten, was zu einer Stabilisation kleiner Teilchen in Lösung führen kann. Mischt man TOP mit einem Überschuß an PS/P4VP bezüglich der Ga-Konzentration, bildet sich eine leicht milchige Lösung, die auf 180 °C erhitzt wird. Anschließend werden $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{TMS})_3\text{As}$ im Verhältnis 1,2:1 hinzu gegeben und die Mischung langsam auf 260 °C erhitzt, wobei sich ein Niederschlag bildet, der nicht weiter untersucht wurde. Das Ziel, ein Ausfallen der galliumhaltigen

Verbindung zu vermeiden, kann so nicht erreicht werden. Auch die Verwendung von TPAs als Arsenquelle oder verschiedener Lösungsmittel wie TBP oder TOPO können ein Ausfallen nicht verhindern. Unter diesen Bedingungen wird sogar die Bildung kristalliner GaAs-Partikel gänzlich unterdrückt.

Zusammenfassung: Durchgeführte Synthesversuche

Edukte	Lösungsmittel	Mischung	Ergebnis*
GaCl ₃ + (TMS) ₃ As 1,2:1	TOP/TOPO	2% bzgl. TOP	negativ
		5% bzgl. TOP	negativ
		10% bzgl. TOP	negativ
		20% bzgl. TOP	negativ
		50% bzgl. TOP	negativ
	Chinolin	rein	negativ
	Tetraglyme	rein	negativ
	TPAs/Tetraglyme	1:10	negativ
	Hexadecan	rein	negativ
	Pyridin	rein	negativ
GaBr ₃ + (TMS) ₃ As 1,2:1	TOP	rein	negativ
	Toluol	rein	negativ
	TOP/TOPO	2% bzgl. TOP	negativ
		30% bzgl. TOP	negativ
GaI ₃ + (TMS) ₃ As 1,2:1	TOP	rein	negativ
	Pyridin	rein	negativ
	Tetraglyme	rein	negativ
GaI ₃ + (TMS) ₃ As 2:1	TOP	rein	negativ
Ga(C ₂ H ₅) ₃ + (TMS) ₃ As 1,2:1	TOP	rein	positiv (GaAs)
	Chinolin	rein	negativ
	TOPO	rein	positiv (GaP)
	Tetraglyme	rein	negativ

Edukte	Lösungsmittel	Mischung	Ergebnis*
	DMPU	rein	negativ
	Tributylborat	rein	negativ
	Triisopropylborat	rein	negativ
	Toluol/Glyme	1:1	negativ
	Toluol	rein	negativ
	Hexan	rein	negativ
$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TPAs}$	TPAs	rein	positiv (GaAs)

Eine erfolgreiche Methode zur Darstellung von GaAs in Lösung bei relativ niedrigen Temperaturen ist die Umsetzung von $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit $(\text{TMS})_3\text{As}$ in TOP. Erstaunlicherweise gelingt eine Umsetzung des sehr stabilen TPAs mit $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ebenfalls. Auch die Umsetzung eines Phosphoralkyls mit $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zu GaP ist auf diese Art möglich. Allgemein können also die gegenüber dieser Reaktion bisher als inert behandelten Phosphor- und Arsenaryle sowie deren Alkylanaloge als Phosphor- und Arsenquellen in der Flüssigphasensynthese eingesetzt werden.

*Die Bezeichnungen *negativ* und *positiv* in der Tabelle beziehen sich auf das Entstehen einer kristallinen Verbindung.

4.5 Synthese von GaP aus $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und P-Alkylen

Bringt man ein Gemisch aus wenig $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 10 ml TOP auf ca. 240°C , entsteht GaP (Abbildung 54). Warum bei dem oben beschriebenen Versuch GaAs in TOPO herzustellen ebenfalls GaP entstanden ist, ist unklar. Sicher ist jedoch, daß die Umsetzung reiner Phosphoralkyle, wie TOP und Tri-t-ButP mit $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, GaP-Cluster im μm -Bereich ergibt.

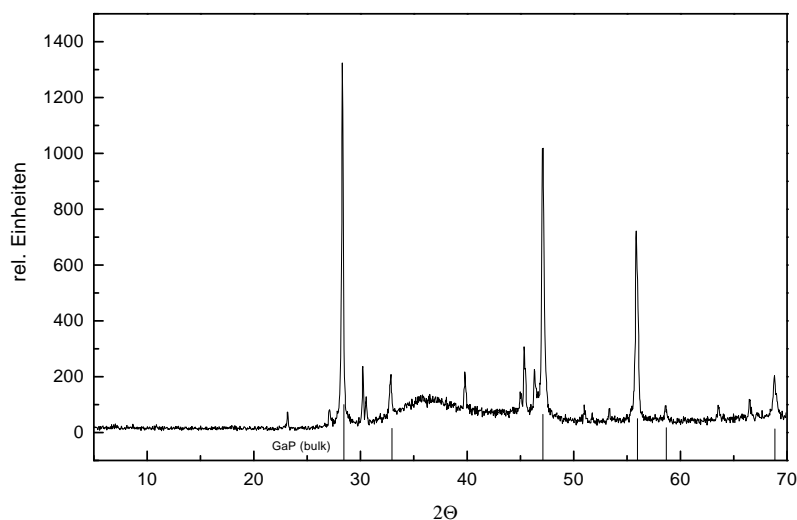


Abbildung 54: *Pulver-XRD von GaP aus $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TOP.*

4.6 Darstellung von GaSb und GaBi

Bei dem Versuch der Synthese von GaSb und GaBi aus $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TPSb und TPBi ergeben sich deutliche Unterschiede zur Synthese von GaAs. Versucht man GaSb in TPSb, das zusätzlich als Lösungsmittel dient, herzustellen, entsteht reines Antimon (Abbildung 55).

Erst eine Synthese in TOP unter Verwendung von TPSb und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in einem Verhältnis von ca. 1:1,1 bei 220°C ergibt das gewünschte GaSb. Das XRD (Abbildung 56) zeigt hier jedoch neben den Reflexen für GaSb einen intensiven amorphen Untergrund, was auf die niedrige Reaktionstemperatur und die kurze

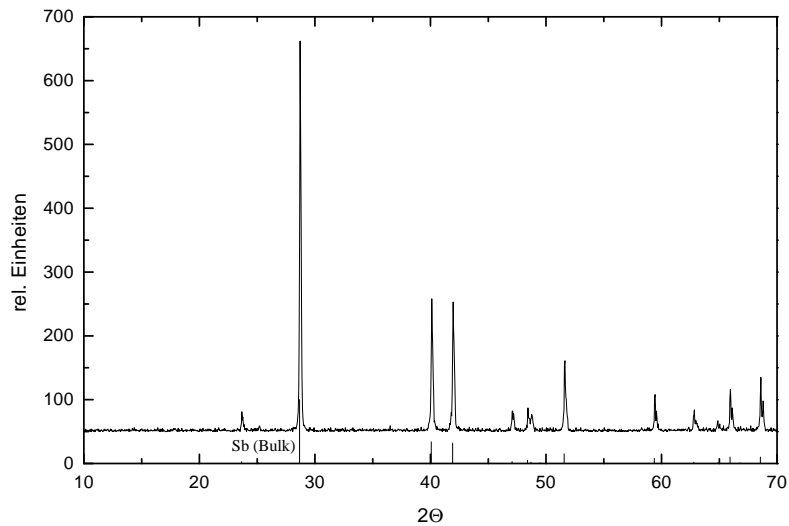


Abbildung 55: *Pulver-XRD von reinem Sb, hergestellt aus TPSb und Ga(C₂H₅)₃ in TPSb.*

Reaktionsdauer von nur 24 h zurück zuführen ist. Bei dem Versuch GaBi auf die gleiche Art und Weise herzustellen, ist reines Bismut entstanden (Abbildung 57). GaBi ist als Verbindung bisher nicht hergestellt worden und existiert ausschließlich als Legierung [71].

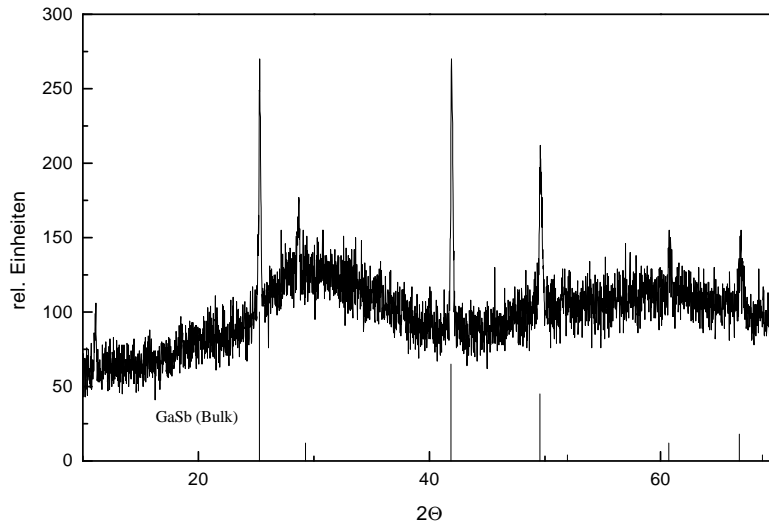


Abbildung 56: *Pulver-XRD von GaSb, hergestellt aus TPSb und Ga(C₂H₅)₃ in TOP.*

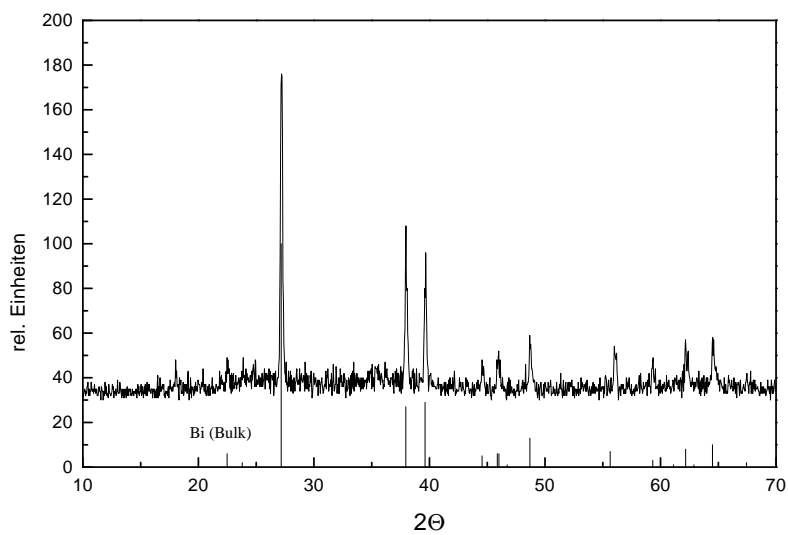


Abbildung 57: *Pulver-XRD von reinem Bismut, hergestellt aus TPBi und Ga(C₂H₅)₃ in TOP.*

5 Aluminiumverbindungen

Aufgrund der Ergebnisse bei der Untersuchung der GaAs und GaP-Synthese, ist eine Übertragung des Synthesekonzeptes, eine Alkylverbindung der jeweiligen Reaktionspartner pyrolytisch miteinander reagieren zu lassen, auf Aluminiumverbindungen denkbar. Auch hier wurden bereits Experimente zur Herstellung metallorganischer Vorstufen mit Al-As und Al-P Bindungen durchgeführt [70]. Dabei wurden bei der Pyrolyse Silicium- und Kohlenstoffhaltige, meist amorphe Nebenprodukte beobachtet, die die Ausbildung einer reinen III-V Phase verhinderten.

Setzt man $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit TOP um, erhält man ab ca. 260°C einen Niederschlag, der sich im XRD jedoch amorph zeigt. Ebenso verläuft eine Umsetzung von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit TPAs und $(\text{TMS})_3\text{As}$. Selbst das Erhitzen der Suspension auf 350°C während 12 h ergibt keine kristallinen Cluster. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem der Galliumverbindungen, die bereits ab 240°C reagieren und bei 260°C kristalline Cluster bilden. Das bei den Galliumverbindungen benutzte Synthesekonzept ist demnach nicht auf Aluminiumverbindungen übertragbar.

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Flüssigphasensynthese von in Lösung stabilisierten III-V Halbleiterclustern im nm-Bereich. Die bereits beschriebenen Indiumverbindungen InP und InAs sollten in hoher Qualität und ausreichenden Mengen für Untersuchungen ihrer elektronischen Struktur zugänglich gemacht werden. Dazu sollten Weichröntgenemissions- und -absorptionsmessungen und Einzelteilchenspektroskopie mittels Rastertunnelmikroskopie und Bestimmung der effektiven Massen von Elektron und Loch mittels Cyclotronresonanzspektroskopie durchgeführt werden. Zur Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von InP sollte zuletzt ein Passivierungsverfahren durch die Beschichtung mit einem Material größerer Bandlücke entwickelt werden. Außerdem sollte die Synthese galliumhaltiger Verbindungen, die in der Vergangenheit nicht in ausreichender Qualität über eine Flüssigphasenreaktion hergestellt werden konnten, untersucht werden.

Indiumverbindungen: Es ist gelungen die Synthese von InP und InAs sowie deren größenselective Trennung reproduzierbar und mit guter Qualität der Cluster zu etablieren. UV/VIS-Aufnahmen während der Synthese zeigen dabei, daß die Injektion der Reaktanden in eine heiße Vorlage zu einer engeren Größenverteilung führt als das Aufheizen der Reaktionsmischung von Raumtemperatur. InP-Cluster lassen sich ohne Nebenprodukte und größere Verluste durch das Ausfällen von Clustern während der Synthese, herstellen. Im Verlauf der InAs-Synthese bildet sich dagegen eine erhebliche Menge Niederschlag, was auf eine schlechtere Stabilisation des InAs in TOP gegenüber InP hinweist. Die gelösten Cluster beider Substanzen lassen sich jedoch hervorragend größenselectiv trennen, wobei die Größenverteilung so verkleinert werden kann, daß die Cluster spontan zwei- und dreidimensionale, wohlgeordnete Domänen ausbilden.

Die Quantenausbeute von InP konnte durch die Passivierung mit ZnS um das 70-fache gesteigert werden. Bisher konnten Hinweise auf eine Beschichtung

vor allem durch XPS-Messungen gesammelt werden. Weitere Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung stehen jedoch noch aus.

Im Verlauf der Arbeit ist es gelungen, eine Apparatur zum Vermessen von Absorptions-Spektren an einzelnen InAs Clustern mittels Rastertunnelmikroskopie unter Argon aufzubauen und erste Versuchsmessungen im Tapping Mode durchzuführen, wobei Flächen, bestehend aus einzelnen InAs-Clustern, von ca. 100 nm und 8 nm Höhe abgebildet werden konnten. Die Proben wurden dazu auf Graphit (Highly Organised Pyrolytic Graphite, HOPG) präpariert. Zusätzlich wurde versucht die Proben in Mulden in der Graphitoberfläche so zu fixieren, daß eine Abbildung durch Rastertunnelmikroskopie möglich wird. Dazu wurde ein Verfahren zur Präparation der Mulden entwickelt. Die erfolgreiche Fixierung der Cluster und die damit verbundene Einteilchenspektroskopie steht noch aus.

XPS-Messungen zur Elementaranalyse der Cluster konnten erfolgreich durchgeführt werden. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich die Methode zur örtlich aufgelösten Elementaranalyse eignet.

Bei der Untersuchung der Zustandsdichte mittels Weichröntgenemission und -absorption ergaben sich vor allem für die Absorptionsmessungen widersprüchliche Werte. So konnte das in der optischen Spektroskopie gezeigte Verhalten der Bandlücke nicht nachvollzogen werden. Weitere Untersuchungen stehen noch aus.

Gallium- und Aluminiumverbindungen: Es konnte gezeigt werden, daß das Konzept der Dehalosylilierungsreaktion, das bei der Synthese indiumhaltiger Cluster zum Einsatz kommt, nicht auf gallium- und aluminiumhaltige Verbindungen übertragbar ist. Durch Anwendung von Galliumalkylen ist es im Verlauf der Arbeit gelungen eine Flüssigphasensynthese von GaP, GaAs und GaSb zu entwickeln. Speziell bei der Darstellung kleiner GaAs-Cluster konnte ein Verfahren entwickelt werden, das makrokristallines GaAs mit Domänengrößen von ca. 25 nm bei Temperaturen ≤ 260 °C produziert. Die Entwicklung eines Verfahrens zur Wachstumskontrolle der Galliumverbindungen während der Synthese und zur

nachfolgenden Stabilisation von Clustern in Lösung steht noch aus.

Die Übertragung dieses Konzeptes zur Herstellung von Galliumverbindungen auf die Synthese von Aluminiumverbindungen verlief erfolglos. So wie beim Übergang von Indium- zu Galliumverbindungen scheinen die Aluminiumverbindungen ein gänzlich eigenes Herstellungsverfahren zu benötigen.

Ausblick: Mit der Möglichkeit galliumhaltige III-V Halbleiter via Flüssigphasenreaktion zu synthetisieren, ist die Voraussetzung geschaffen worden, in naher Zukunft das Wachstum dieser Cluster zu kontrollieren und die Stabilisation in Lösung zu erreichen. Damit würde auch diese Substanzklasse größenselektiver Trennung, spektroskopischen Untersuchungen der elektronischen Struktur und einer Vielzahl denkbarer Applikationen zugänglich gemacht. Durch die Herstellung nm-großer, größenselektiv getrennter InP- und InAs-Cluster im Milligramm- bis Gramm-Maßstab ist es möglich geworden, Untersuchungen auch mit großen Probenmengen durchzuführen sowie größere, Cluster enthaltende, technische Bauteile zu bauen. Erste Anzeichen für die spontane Neigung größenselektiv getrennter Cluster sich zu zwei- und dreidimensionalen Schichten zusammenzulagern eröffnen zusätzlich die Möglichkeit größere Überstrukturen aufzubauen, um deren spezielle Eigenschaften zu untersuchen.

Besonders interessant ist das mit ZnS passivierte InP, das eine Quantenausbeute von ca. 23% zeigt. Hier sind verschiedene Anwendungen in der LED-Technik in greifbare Nähe gerückt. Weitere Beschichtungsmaterialien wie ZnSe und ZnTe, sind zur Beschichtung von InAs denkbar und könnten auch eine weitere Steigerung der Quantenausbeute von InP bewirken. Die Erforschung der Oberflächenstrukturen sowie die der elektronischen Struktur der III-V-Cluster bleibt wichtigste Aufgabe zum Verständnis der Lumineszenzeigenschaften und der Verbesserung derselben. Röntgenfluoreszenzspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie bilden dafür wirksame Methoden.

Zum Verständnis der Wachstumsprozesse, vor allem der Gallium- und Alumi-

niumverbindungen, wird es erforderlich sein, sich intensiv mit den Reaktionsmechanismen und der dazugehörigen Kinetik der Clusterbildung auseinanderzusetzen, um ein einheitliches Bild über das Syntheseverhalten der III-V Halbleitercluster im Nanometerbereich zu erhalten.

7 Summary

Main goal of this dissertation is the establishment of a liquid phase synthesis of III-V semiconductor nanoparticles to gain high quality particles in reasonable amounts for the measurement of their electronic structures.

InP and InAs nanoparticles: UV/VIS-spectra of size selected InP and InAs nanoparticles, high resolution transmission microscopy images (TEM) as well as X-ray diffraction (XRD) patterns show the possibility to synthesise high quality InP and InAs nanoclusters with a narrow size distribution. The injection of the reactive compounds into the hot solvent supports the formation of particles with a small size distribution. Though the yield of stabilised InP-nanoparticles is nearly quantitative after synthesis, the formation of InAs seems to be more delicate and results, besides stabilised clusters in solution, in a high amount of precipitate right after synthesis, which can not be redissolved. Both species can be size selectively precipitated to yield samples of very small size distribution. TEM-images even show the spontaneous formation of two and three dimensional structures of samples received in such a way. Projects for Soft X-ray emission and -absorption measurements as well as single particle spectroscopy by scanning tunnelling microscopy are described and first results are shown. This will give access to information about the electronic structure of Indium containing compounds in the nanometer regime. Also a principal method for building devices for cyclotron resonance spectroscopy measurements of the effective mass of electron and hole in a InAs nanocluster is shown but no data could be gained so far.

The quantum yield of InP-clusters is shown to be increased by a factor of nearly 70 through passivation with ZnS. The enhancement of the quantum yield is thereby increasing during three weeks after synthesis. This ageing process is not clearly understood yet and needs further investigation. Evidence for a real core shell system is also weak but first hints by X-ray photoelectron spectroscopy

(XPS) and TEM-images are shown.

XPS-measurements show the elementary composition of the clusters. By using a cyclotron as source of X-rays it is possible to distinguish the composition of the particle surface from that near to the core of the particle by changing the excitation energy. Time dependent changes of the surface like partially oxidation can be detected this way.

Gallium and Aluminium containing III-V nanoparticles: The concept of the dehalosilylation reaction used for the synthesis of Indium containing III-V compounds is shown to be not transferable to the synthesis of Gallium and Aluminium containing compounds. However a liquid phase synthesis at temperatures near 260 °C of GaAs and GaP is shown. This method produces macroscopic GaAs crystallites of a few μm with crystalline domains of about 25 nm and macroscopic GaP. Further investigation is needed to control the size of the particles during synthesis and to stabilise them in solution.

AlAs or AlP can not be produced using the same method as for Gallium containing compounds.

Conclusion: With the possibility to produce GaP and GaAs by a liquid phase reaction, a fundamental step has been made towards the synthesis of nanometer sized GaAs and GaP clusters stabilised in solution. The latter would allow a size fractionation via size selective precipitation and thus spectroscopic investigation and technical applications. The synthesis of size selected InP and InAs clusters in the nanometer size regime on a milligram to gram scale gives access to analytical methods in need of a rather large amounts of sample. Additionally this gives access to the design of technical devices leading to an application. The tendency of both, InP and InAs, to spontaneously form two and three dimensional structures are interesting and open the door for the investigation of cluster interaction in a superlattice.

The passivation of InP with ZnS leading to a quantum yield of nearly 23% is of special interest. Building LED's and other technical applications for III-V compounds are thinkable in the near future. Other materials like ZnSe and ZnTe are possible candidates for the passivation of both, InP and InAs, which has to be investigated.

Most important aim for the future however, is the investigation of surface-structures, stabilisation mechanisms in solution and the electronic structure of the particles in order to understand the luminescence properties of III-V nanometer clusters.

8 Experimenteller Teil

8.1 Geräte und verwendete Chemikalien

Chemikalie	Spezifikation	Firma
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$	1 M in Heptan	Aldrich
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$	1 M in Heptan	Aldrich
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$	99+%	Strem
$(\text{TMS})_2\text{S}$		Aldrich
$(\text{TMS})_3\text{As}$		Eigenherstellung
$(\text{TMS})_3\text{P}$	98%	Acros
Arsen	99%	Strem
Chinolin [‡]	98%	Aldrich
DMPU		Fluka
Diglyme	99,5%	Aldrich
Di-t-butylphosphin	98%	Aldrich
Ga	99,999%	Aldrich
GaBr_3	99,999% $\text{H}_2\text{O} < 100$ ppm	Aldrich
GaCl_3	99,999% $\text{H}_2\text{O} < 100$ ppm	Aldrich
GaI_3	99,999% $\text{H}_2\text{O} < 100$ ppm	Aldrich
InCl_3	99,999%	Chempur
Methanol	99,8% wasserfrei	Aldrich
Na/K	78% K + 22%Na	Aldrich
TMSCl	99%	Aldrich
TOPO [†]	$\geq 97\%$	Fluka
TOP*	95%	Fluka
TPAs	$> 98\%$	Merck
TPBi	$> 99\%$	Merck
TPSb	$> 98\%$	Merck

Chemikalie	Spezifikation	Firma
Tetraglyme	99%	Aldrich
Toluol	99,8% wasserfrei	Aldrich
Tri-t-butylphosphin	99%	Strem
t-BuOH	99,5% wasserfrei	Aldrich

*TOP wurde via Vakuumdestillation unter Schutzgas aufgereinigt.

†TOPO wurde via Vakuumdestillation unter Schutzgas aufgereinigt.

‡Chinolin wurde über CaH_2 unter N_2 Atmosphäre destilliert.

UV/VIS: UV/VIS-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 40 aufgenommen.

UV/VIS/NIR: UV/VIS/NIR-Spektren wurden auf einem Cary 500 Scan UV-VIS-NIR Spectrophotometer aufgenommen.

TEM: TEM-Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV mit einem Philips CM 300 UT, ausgerüstet mit einer Gatan CCD Kamera und EDX-Detektor aufgenommen.

Fluoreszenzspektren: Fluoreszenzspektren wurden mit einem FluoroMax - 2 ISA Instruments Inc. aufgenommen. Quantenausbeuten wurden durch den Vergleich eines Rhodamin 6G Standards bei einer Anregungswellenlänge von 568 nm ermittelt.

XRD: XRD- Daten wurden mit einem X'Pert-Gerät der Firma Philips aufgenommen.

XPS, SXE und SXA: XPS-Messungen wurden am HASYLAB (DESY) Hamburg mit Synchrotronstrahlung im Energiebereich 100 - 1200 eV durchgeführt. SXE und SXA-Messungen wurden ebenfalls mit Synchrotronstrahlung am HASYLAB (DESY) in einem Energiebereich von 100 - 140 eV durchgeführt.

STM: STM-Messungen wurden mit einem Nanoscope E von Digital Instruments durchgeführt.

8.2 Darstellung von $(\text{TMS})_3\text{As}$

Alle folgenden Arbeiten werden in einer Glovebox unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 250 ml Ethylenglycoldimethylether, 5 g Na/K Legierung und 3,6 g As-Pulver suspendiert und unter starkem Rühren auf 85 °C erhitzt. Nach 24 h wird die tiefschwarze Suspension auf RT abgekühlt und anschließend langsam mit 23 ml TMSCl versetzt, wobei die Innentemperatur 40 °C nicht übersteigen soll. Die olivgrün verfärbte Mischung wird dann unter Rückflußkühlung weitere 24 h unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sie sich hellbraun verfärbt. Nach Kühlung auf RT wird der Feststoff mit einem Büchnertrichter abfiltriert, dreimal mit ca. 20 ml Glyme gespült, die immer noch trübe Lösung in einen 500 ml Einhalskolben überführt und das Lösungsmittel unter Vakuum fraktionierend über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Ist der größte Teil entfernt, wird der Rest in einen 50 ml Kolben überführt, die Vorlage stark gekühlt, restliches Lösungsmittel bei RT abgezogen und das (TMS)₃As bei 80 - 90 °C (10⁻¹) mbar vorsichtig abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 50 - 80% bezüglich As.

8.3 Darstellung von InP Nanoclustern

In der Glovebox, werden unter Stickstoffatmosphäre in einem 50 ml Einhalskolben 0,7g (3,1 mmol) InCl₃ mit 2 ml TOP gemischt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Anschließend werden in einem 50 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, Rückflußkühler und Temperaturfühler mit angeschlossenem Heizpilz, 10 ml frisch destilliertes TOP unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser an einer Schlenkapparatur auf 150 °C erhitzt. Die inzwischen auf RT abgekühlte InCl₃-TOP Mischung wird mit 0,73 ml (2,5 mmol) (TMS)₃P versetzt, die sich neongelb verfärbende, leicht milchige Lösung in einer Spritze ausgeschleust und in das heiße TOP eingespritzt. Die sich rasch dunkelrot verfärbende, klare Lösung wird ca. 4 h auf 150 °C gehalten und anschließend bei 260 °C 72 h gerührt. Das tiefbraune, fast schwarze Gemisch wird danach auf RT abgekühlt, mit 30 ml Toluol versetzt und filtriert. Zur gröbenselektiven Trennung der Cluster, wird die Stammlösung mit mehreren kleinen Portionen MeOH (1 bis 2 ml) versetzt, bis sie sich trübt.

Der Niederschlag wird abfiltriert und der Vorgang so lange wiederholt, bis die Stammlösung kaum noch Färbung zeigt.

8.4 Darstellung von InAs Nanoclustern

In einer Glovebox werden 0,61g InCl_3 (2,7 mmol) in einen 50 ml Einhalskolben eingewogen, mit 2 ml TOP versetzt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Anschließend wird an einer Schlenkapparatur ein 50 ml Dreihalskolben mit Stickstoffhahn, Rückflußkühler und Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler mit 10 ml TOP befüllt und dieses auf 150 °C erhitzt. Dann werden zur InCl_3 -TOP Mischung 0,64 ml (2,1 mmol) $(\text{TMS})_3\text{As}$ gegeben, die farblose, klare Mischung in einer Spritze ausgeschleust und in das heiße TOP im N_2 -Gegenstrom eingespritzt. Die sich schnell über gelb und rot dunkel verfärbende Lösung wird ca. 4 h auf 150 °C gehalten und anschließend 72 h bei 260 °C gerührt. Die schwarze, leicht trüb gewordene Lösung wird danach auf RT abgekühlt, mit 30 ml Toluol versetzt und der Feststoff abfiltriert.

Zur gröbenselektiven Trennung der InAs Cluster wird wie oben beschrieben verfahren.

8.5 Darstellung von GaAs aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ und $(\text{TMS})_3\text{As}$ in TOP

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffhahn und Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler werden 10 ml TOP, 0,2 ml (1,3 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ und 0,27 ml (0,91 mmol) $(\text{TMS})_3\text{As}$ bei RT gemischt und im Laufe von 6 h auf 260 °C erhitzt. Die sich ab 180 °C stark verfärbende Lösung wird dabei trüb und es entsteht ein rötlich brauner Niederschlag. Nach weiteren 48 h bei 260 °C wird die Mischung auf RT abgekühlt, der Feststoff abfiltriert, gründlich mit Toluol gewaschen und getrocknet.

8.6 Darstellung von GaAs aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ und TPAs

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffhahn und Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler werden ca. 15 g TPAs auf 70 °C erhitzt und 0,2 ml (1,2 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ im N_2 Gegenstrom zugespritzt. Anschließend wird die farblose und klare Lösung auf 260 °C erhitzt, wobei sich bei 240 °C plötzlich ein schwarzer Niederschlag bildet. Nach 24 h wird die Mischung auf 70 °C abgekühlt und mit 30 ml Toluol versetzt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und der farblose Überstand verworfen. Nach gründlichem Waschen mit Toluol, wird das schwarze Pulver an Luft getrocknet.

8.7 Darstellung von GaP aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, $(\text{TMS})_3\text{As}$ und TOPO

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffhahn und Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler werden ca. 10 ml frisch destilliertes, geschmolzenes TOPO mit 0,2 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ (1,2 mmol) und 0,27 ml $(\text{TMS})_3\text{As}$ (0,91 mmol) vermischt und innerhalb von 1 h auf 260 °C erhitzt. Der sich bei ca. 240 - 260 °C bildende grünliche Niederschlag wird nach weiteren 24 h bei 260 °C nach dem Abkühlen auf RT, abfiltriert und gründlich mit viel Toluol gewaschen. Anschließend wird er an Luft getrocknet.

8.8 Darstellung von GaP aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ und TOP

In einem 50 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Stickstoffhahn und Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler werden 10 ml TOP und 0,2 ml (1,2 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ unter starkem Rühren auf 260 °C geheizt, wobei sich bei 240 °C plötzlich ein dunkel olivgrüner Niederschlag bildet. Nach weiteren 48 h, wird die Suspension auf RT abgekühlt, mit 30 ml Toluol versetzt und der Feststoff abfiltriert. Anschließend wird er gründlich mit ca. 50 ml Toluol gewaschen und an Luft getrocknet.

8.9 Darstellung von GaSb aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ und TPSb

In einem 50 ml Kolben mit Stickstoffhahn, Temperaturfühler und Rückflußkühler, werden 0,1g (0,28 mmol) TPSb unter N_2 -Atmosphäre mit 10 ml TOP und 0,05 ml (0,32 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ bei RT gemischt. Danach wird die Lösung im Verlauf von 5 h auf 220 °C geheizt und 24 h gerührt. Die trübe, schwarze Lösung wird dann auf RT abgekühlt, an Luft filtriert und der Niederschlag mit viel Toluol gewaschen.

8.10 Darstellung von ZnS beschichteten InP-Clustern

2 ml einer, wie oben beschrieben hergestellten Lösung von InP-Clustern, werden mit 8 ml Toluol versetzt, filtriert, die Cluster mit einem Überschuß an Methanol quantitativ ausgefällt und anschließend abfiltriert. Die so gereinigten Cluster werden in einer Mischung aus 2 ml TOP und 2 ml Toluol erneut gelöst und mit 0,68 ml (0,68 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ (1 M in Heptan) sowie 0,09 ml (0,48 mmol) $(\text{TMS})_2\text{S}$ versetzt. Parallel werden ca. 5 ml TOP unter N_2 Atmosphäre auf 200 °C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam in den offenen Kolben getropft, so daß die leicht flüchtigen Substanzen, wie Heptan und Toluol abdampfen können. Nach Beendigung der Zugabe, wird das Gemisch auf 260 °C aufgeheizt, gleich wieder auf 100 °C abgekühlt und 1 h gerührt. Wenn die leicht trübe Mischung auf RT abgekühlt ist, wird der Niederschlag abfiltriert und der Überstand kann gröbenselektiv durch Ausfällen mit MeOH unter Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet werden.

Variante: Die gefällten und in einer Mischung aus Toluol und TOP gelösten InP-Cluster, werden im Vakuum unter leichtem Erhitzen von Toluol befreit und mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ und $(\text{TMS})_2\text{S}$ versetzt. Parallel werden 10 ml TOP in einem 50 ml Kolben mit Temperaturfühler auf 200 °C erhitzt. Ist die Temperatur erreicht, wird die Reaktionsmischung langsam in das heiße TOP getropft und 1 h gerührt.

Anschließend wird auf RT abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert.

Für einen präzisen Vergleich der Cluster vor und nach der Beschichtung, wurden die InP-Cluster gröbenselektiv getrennt und eine Probe, der Variante entsprechend, beschichtet.

8.11 Herstellung von TOPSe und TOPTe

Alle folgenden Arbeiten wurden in einer Glovebox durchgeführt. In zwei 50 ml Einhalskolben werden getrennt 0,5 g (4 mmol) Te und 0,5 g (6 mmol) Se eingewogen und mit exakt 10 ml TOP versetzt. Die TOP/Te-Suspension wird anschließend bei 150 °C gerührt. Die TOP/Se-Mischung dagegen, wird über Nacht bei RT gerührt. TOPSe ist eine klare, farblose Lösung. TOPTe ist ebenfalls klar, jedoch neongelb gefärbt. Bei der Herstellung von TOPTe eventuell ungelöste Bestandteile werden anschließend abfiltriert.

8.12 Herstellung von ZnSe

Alle folgenden Arbeiten wurden in einer Glovebox unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. In einen 50 ml Zweihalskolben mit Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler, werden 10 ml TOP, 1 ml (1 mmol) (Et)₂Zn und 1,4 ml (0,8 mmol) TOPSe gegeben und auf 200 °C geheizt. Nach ca. 5 min wird die Lösung auf 100 °C abgekühlt, 1 h gerührt und dann bei RT mit 30 ml Toluol versetzt. Die anschließende gröbenselektive Fällung erfolgt mit MeOH.

8.13 Herstellung von ZnTe

Alle folgenden Arbeiten wurden unter N₂-Atmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. In einen 50 ml Zweihalskolben mit Heizpilz mit angeschlossenem Temperaturfühler, werden 10 ml TOP, 1 ml (1 mmol) (Et)₂Zn und 2 ml (0,8 mmol) TOPTe gegeben und auf 200 °C geheizt. Nach ca. 5 min wird die Lösung auf

100 °C abgekühlt, 1 h gerührt und dann mit 30 ml Toluol bei RT versetzt. Die anschließende gröÙenselektive Fällung erfolgt mit MeOH.

9 Gefahrstoffhinweise

Substanz	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrsymbol
Arsen	23/25	20/21-28.1-45	[T ⁺]
Bis-Trimethylsilylsulfid	10-36/37/38	16-26-37/39	[Xi]
Calciumhydrid	15	7/8-24/25-43.6	[F]
Chinolin	21/22-36/37/38-41-40	26-37/37/39	[Xn]
Diethylzink	34-20/21/22-14	16-3/7-45-36/37/39	[F][C][Xn]
Ethylenglycol- dimethylether	10-19-20	24/25	[Xn]
GaBr ₃	34	25-36/37/39-45	[C]
GaCl ₃	34	25-36/37/39-45	[C]
GaI ₃	34	25-36/37/39-45	[C]
Hexadecan	65	23.2-24-62	[Xn]
Hexan	11-48/20	9-16-24/25-29-51	[F][Xn]
InCl ₃		22-36/37/39	
Isopropanol	11	7-16	[F]
Methanol	11-23/25	7-16-24-45	[F][T ⁺]
Na/K-Legierung	34-14/15	16-26-27-36/37/39	[F]
Tetraethylglycol- dimethylether	19-43	36	
1,3-Dimethyl-3,4,5,6- Tetrahydro-2(1H)- pyrimidinon	22-36	23-26-37/39	[Xi]
Toluol	11-20	16-25-29-33	[F][Xn]
Tri-tert-Butylphosphin	17-34	16-27-26-36/37/39	
Tri-tert-butylboran	17-36/37/38	16-27-26-36/37/39	[Xi]
Tributylboran	17-36/37/38	16-27-26-36/37/39	[Xi]
Triethylaluminium	17-34-20/21/22-14	16-26-2/5-36/37/39	[F][C]
Triethylgallium	17-36/37/38	16-27-26-28-36/37/39	[F ⁺]
Trimethylsilylchlorid	11-14-34	16-26-29	[C][F]
Trioctylphosphin	36/37/38	26-36	[X]
Trioctylphosphinoxid		24/25	
Triphenylarsin	23/25	1/2-20/21-28A-45	[T]
Triphenylbismut	25-20/22	22-45	
Triphenylstibin	25-20/22	22-45	[T]
Tris-Trimethylsilylarsin	17-23/25-36/37/38	16-27-26-28-20/21-36/37/39	[T ⁺]
Tris-Trimethylsilyl- phosphin	17-36/37/38	16-27-26-28-36/37/39	[T]
tert-Butanol	60-20-37/38-41	16-45-53-36/37/39	[F][Xn]

Literatur

- [1] A. Henglein. *Chem. Rev.*, (89):1861–1873, **1989**.
- [2] H. Weller. *Angewandte Chemie*, (32):41–53, **1993**.
- [3] J. R. Heath, J. J. Shiang. *Chemical Society Reviews*, (27):65, **1998**.
- [4] Y. Wang, N. Herron. *J. Chem. Phys.*, (95):525–532, **1991**.
- [5] O. I. Mičić, A. J. Nozik. *Journal of Luminescence*, (70):95–107, **1996**.
- [6] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag München, Wien, **1996**.
- [7] H. M. Schmidt, H. Weller. *Chemical Physics Letters*, (129):615, **1986**.
- [8] A. P. Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, (100):13226–13239, **1996**.
- [9] L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, (80):4403, **1984**.
- [10] A. L. Efros, A. L. Efros. *Sov. Phys. Semicond.*, (16):772, **1981**.
- [11] H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Dieman. *Chemical Physics Letters*, (124):557, **1986**.
- [12] L. Brus. *J. Phys. Chem.*, (90):2555–2560, **1986**.
- [13] P. E. Lippens, M. Lannoo. *Physical Review B*, (39):10949, **1989**.
- [14] P. E. Lippens, M. Lannoo. *Phys. Rev. B*, (41):6079, **1990**.
- [15] B. Zorman, M. V. Ramakrishna, R. A. Friesner. *J. Phys. Chem.*, (99):7649–7653, **1995**.
- [16] L. M. Ramaniah, S. V. Nair. *Phys. Rev. B*, (47):7132, **1993**.
- [17] A. Franceschetti, A. Zunger. *Physical Review Letters*, (78):915, **1997**.

- [18] Al. L. Efros, M. Rosen. *Physical Review B*, (58):7120, **1998**.
- [19] A. Forchel, H. Leier, B. E. Maile, R. German. *Advances in Solid State Physics*, (28):99, **1988**.
- [20] A. C. Jones, P. O Brian. *CVD of Compound Semiconductors*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, first edition, **1997**.
- [21] L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith. *Chemistry Of Advanced Materials*. Wiley-VCH, **1998**.
- [22] N. Koguchi, K. Watanabe, T. Mano. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures (Nanomeeting '99)*. World Scientific, **1999**.
- [23] J. H. Fendler. *Chemical Reviews*, (87):877–899, **1987**.
- [24] J. K. Thomas P. Lianos. *Chem. Phys. Lett*, (125):299, **1985**.
- [25] J. K. Thomas P. Lianos. *Journal of Colloidal and Interface Science*, (117):505, **1986**.
- [26] I. Komasaawa T. Hirai, H. Sato. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (33):3262–3266, **1994**.
- [27] J. K. Thomas P. Lianos. *Materials Science Forum*, (25-26):369, **1988**.
- [28] T. Schneider. *Promotion Fachbereich Chemie Universität Hamburg*, **1998**.
- [29] J. P. Spatz, S. Mössmer, M. Möller. *Chem. Eur. J.*, (2):1552, **1996**.
- [30] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart. *J. Phys. Chem.*, (99):7036–7041, **1995**.
- [31] R. L. Wells. *Chemistry of Materials*, (1):4–6, **1989**.
- [32] R. L. Wells. *Coordination Chemistry Reviews*, (112):273–291, **1992**.
- [33] H. P. Klug, L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons, N.Y., second edition, **1974**.

- [34] H. P. Klug, L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons, N.Y., second edition, **1974**.
- [35] Hollemann-Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 33 edition, **1985**.
- [36] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban and A. P. Alivisatos . *J. Phys. Chem.*, (100):7212–7219, **1996**.
- [37] U. Woggon. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., first edition, **1997**.
- [38] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein. *J. Am. Chem. Soc.*, (109):5649, **1987**.
- [39] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich and A. P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, (119):7019–7029, **1997**.
- [40] M. A. Hines and Ph. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem.*, (100):468–471, **1996**.
- [41] M. A. Hines, Ph. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem.*, (102):3655, **1998**.
- [42] J. Rodriguez-Viejo, K. F. Jensen, H. Mattoussi, J. Michel, B. O. Dabboussi, M. G. Bawendi. *Appl. Phys. Lett.*, (70):2132, **1997**.
- [43] M. Danek, K. F. Jensen, Ch. B. Murray and M. G. Bawendi. *Chem. Mater.*, (8):173–180, **1996**.
- [44] B. O. Dabboussi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi. *J. Phys. Chem.*, (9463), **1997**.
- [45] A. Eychmüller, A. Mews, H. Weller. *Chemical Physics Letters*, (208):59, **1993**.

- [46] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller. *J. Phys. Chem.*, (98):934, **1993**.
- [47] A. Hässelbarth, A. Eychmüller, R. Eichberger, M. Giersig, A. Mews, H. Weller. *J. Phys. Chem.*, (97):5333, **1993**.
- [48] O. I. Mičić, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas and A. J. Nozik. *J. Phys. Chem.*, (101):4904–4912, **1997**.
- [49] O. I. Mičić, J. R. Sprague, Z. Lu, A. J. Nozik. *J. Appl. Phys. Lett.*, (68):3150, **1996**.
- [50] U. Banin, Y-W. Cao. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, (24):38, **1999**.
- [51] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, (115):870–8715, **1993**.
- [52] A. H. Nethercot Jr. *Physikal Review Letters*, (33):1088, **1974**.
- [53] S. Tougaard. *J. Vac. Sci. Technol. A*, (14):1415, **1995**.
- [54] H. Borchert. *Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie Hamburg (Ak H. Weller)*, **2000**.
- [55] O. I. Mičić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik. *J. Phys. Chem.*, (98):4966–4969, **1994**.
- [56] S. -H. Kim, R. H. Wolters and J. R. Heath. *J. Chem. Phys.*, (105):7957, **1996**.
- [57] J. Lüning, J. Rockenberger, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, A. Karl, A. Kornowski, H. Weller, W. Eberhardt. *Solid State Communications*, (112):5–9, **1999**.
- [58] M. Freiwald. *Diplomarbeit am Institut für Festkörperforschung Juelich, Uni Köln (Ak W. Eberhardt)*, **1999**.

- [59] H. Neddermeyer. *Chemie in unserer Zeit*, (26):19, **1992**.
- [60] H. Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., **1995**.
- [61] S. L. Wolff. *Physik in unserer Zeit*, (24):266, **1993**.
- [62] R. J. Hamers. *J. Phys. Chem.*, (100):13103–13120, **1996**.
- [63] S. Ogawa, F-R. F. Fan, A. J. Bard. *J. Phys. Chem.*, (99):11182–11189, **1995**.
- [64] U. Banin, Y-W. Cao, D. Katz, O. Millo. *Nature*, (400):542–544, **1999**.
- [65] L. D. Potter, A. A. Guzelian, A. P. Alivisatos, Y. Wu. *J. Chem. Phys.*, (103):4834, **1995**.
- [66] R. L. Wells, M. F. Self, A. T. McPhail and S. R. Aubuchon. *Organometallics*, (12):2832–2834, **1993**.
- [67] R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. McPhail and C. G. Pitt. *Organometallics*, (6):2099–2105, **1987**.
- [68] K. Dobbs, M. Trachtman, C. W. Bock and Alan Cowley. *J. Phys. Chem.*, (94):5210–5211, **1990**.
- [69] R. L. Wells, R. A. Baldwin. *Organometallics*, (15):91–97, **1996**.
- [70] J. F. Janik, R. L. Wells. *Inorg. Chem.*, (37):3561–3566, **1998**.
- [71] W. Kroll. *Metallwirtschaft*, (11):436 {zitiert nach Gmelin *Die Legierungen des Galliums*}, **1932**.

A Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

- R1** ■ In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R2** ■ Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R3** ■ Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- R4** ■ Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R5** ■ Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R6** ■ Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R7** ■ Kann Brand verursachen.
- R8** ■ Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R9** ■ Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R10** ■ Entzündlich
- R11** ■ Leichtentzündlich.
- R12** ■ Hochentzündlich.
- R14** ■ Reagiert heftig mit Wasser.
- R15** ■ Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15.1** ■ Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R16** ■ Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R17** ■ Selbstentzündlich an Luft.
- R18** ■ Bei Gebrauch Bildung explosiver/ leicht entzündlicher Dampf - Luftgemische möglich.
- R19** ■ Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R20** ■ Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R21** ■ Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R22** ■ Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R23** ■ Giftig beim Einatmen.
- R24** ■ Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R25** ■ Giftig beim Verschlucken.
- R26** ■ Sehr giftig beim Einatmen.
- R27** ■ Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R28** ■ Sehr giftig beim Verschlucken.
- R29** ■ Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- R30** ■ Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R31** ■ Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R32** ■ Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R33** ■ Gefahr kumulativer Wirkung.
- R34** ■ Verursacht Verätzungen.
- R35** ■ Verursacht schwere Verätzungen.
- R36** ■ Reizt die Augen.
- R37** ■ Reizt die Atmungsorgane.
- R38** ■ Reizt die Haut.
- R39** ■ Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R40** ■ Irreversibler Schaden möglich.
- R41** ■ Gefahr ernster Augenschäden.
- R42** ■ Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R43** ■ Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R44** ■ Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R45** ■ Kann Krebs erzeugen.

- R46** ■ Kann vererbare Schäden verursachen.
- R48** ■ Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R49** ■ Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R50** ■ Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R51** ■ Giftig für Wasserorganismen.
- R52** ■ Schädlich für Wasserorganismen.
- R53** ■ Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R54** ■ Giftig für Pflanzen.
- R55** ■ Giftig für Tiere.
- R56** ■ Giftig für Bodenorganismen.
- R57** ■ Giftig für Bienen.
- R58** ■ Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R59** ■ Gefährlich für die Ozonschicht.
- R60** ■ Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R61** ■ Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R62** ■ Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R63** ■ Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.
- R64** ■ Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R65** ■ Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- Kombinationen der R-Sätze**
- R14/15** ■ Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15/29** ■ Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R20/21** ■ Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R20/21/22** ■ Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R21/22** ■ Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/24** ■ Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R23/25** ■ Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R23/24/25** ■ Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R24/25** ■ Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R26/27** ■ Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R26/28** ■ Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R26/27/28** ■ Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R27/28** ■ Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R36/37** ■ Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R36/38** ■ Reizt die Augen und die Haut.
- R36/37/38** ■ Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R37/38** ■ Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R39/23** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/24** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/23/24** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/23/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

- R39/24/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/23/24/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/27** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/28** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/26/27** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/26/28** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/27/28** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26/27/28** ■ Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/23** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/24** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/23/24** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/23/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/24/25** ■ Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20** ■ Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R40/21** ■ Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R40/20/21** ■ Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R40/20/22** ■ Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R40/21/22** ■ Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20/21/22** ■ Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R42/43** ■ Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R48/20** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/21** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/22** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/20/21** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R48/20/22** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/21/22** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/20/21/22** ■ Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/24** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/25** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/23/24** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R48/23/25** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/24/25** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/23/24/25** ■ Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R50/53** ■ Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R51/53** ■ Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R52/53** ■ Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R E20** ■ Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R E21** ■ Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R E22** ■ Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R E23** ■ Auch giftig beim Einatmen.
- R E24** ■ Auch giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E25** ■ Auch giftig beim Verschlucken.
- R E26** ■ Auch sehr giftig beim Einatmen.
- R E27** ■ Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E28** ■ Auch sehr giftig beim Verschlucken.
- R E20/21** ■ Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E20/21/22** ■ Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E21/22** ■ Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E23/24** ■ Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E23/25** ■ Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E23/24/25** ■ Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E24/25** ■ Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E26/27** ■ Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E26/28** ■ Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E26/27/28** ■ Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E27/28** ■ Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E39/27/28** ■ Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/26/27/28** ■ Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/23** ■ Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E39/24** ■ Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R E39/25** ■ Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E39/23/24** ■ Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E39/23/25** ■ Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R E39/24/25** ■ Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20** ■ Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.

R E40/21 ■ Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

R E40/20/21 ■ Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.

R E40/20/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.

R E40/21/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R E40/20/21/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.

R E42/43 ■ Auch sensibilisierung durch Einatmen möglich.

R E48/20 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

R E48/21 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.

R E48/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.

R E48/20/21 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.

R E48/20/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.

R E48/21/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.

R E48/20/21/22 ■ Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R E48/23 ■ Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

R E48/24 ■ Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.

R E48/25 ■ Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

S1 ■ Unter Verschuß aufbewahren.

S2 ■ Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

S3 ■ Kühl aufbewahren.

S4 ■ Von Wohnplätzen fern halten.

S5 ■ Unter ... aufbewahren (geeignetet Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).

S5.1 □ Unter Wasser aufbewahren.

S5.2 □ Unter Petroleum aufbewahren.

S5.3 □ Unter Paraffinöl aufbewahren.

S6 ■ Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).

S6.1 □ Unter Stickstoff aufbewahren.

S6.1 □ Unter Argon aufbewahren.

S6.1 □ Unter Kohlendioxid aufbewahren.

S7 ■ Behälter dicht geschlossen halten.

S8 ■ Behälter trocken halten.

S9 ■ Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S12 ■ Behälter nicht gasdicht verschließen.

S13 ■ Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.

S14 ■ Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).

S14.1 □ Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.

S14.2 □ Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.

S14.3 □ Von Eisen fernhalten.

S14.4 □ Von Wasser und Laugen fernhalten.

S14.5 □ Von Säuren fernhalten.

S14.6 □ Von Laugen fernhalten.

S14.7 □ Von Metallen fernhalten.

S14.8 □ Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.

S14.9 □ Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.

S14.10 □ Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.

S14.11 □ Von brennbaren Stoffen fernhalten.

S15 ■ Vor Hitze schützen.

S16 ■ Von Zündquellen fernhalten-Nicht rauchen.

S17 ■ Von brennbaren Stoffen fernhalten.

S18 ■ Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.

S20 ■ Bei der Arbeit nicht essen und trinken.

S21 ■ Bei der Arbeit nicht rauchen.

S22 ■ Staub nicht einatmen.

S23 ■ Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).

S23.1 □ Gas nicht einatmen.

S23.2 □ Dampf nicht einatmen.

S23.3 □ Aerosol nicht einatmen.

S23.4 □ Rauch nicht einatmen.

S23.5 □ Dampf/Aerosol nicht einatmen.

S24 ■ Berührung mit der Haut vermeiden.

S25 ■ Berührung mit den Augen vermeiden.

S26 ■ Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.

S27 ■ Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.

S28 ■ Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).

S28.1 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.

S28.2 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.

S28.3 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).

S28.4 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.

S28.5 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.

S28.6 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.

S28.7 □ Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.

S29 ■ Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

S30 ■ Niemals Wasser hinzugießen.

S33 ■ Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.

S35 ■ Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.

S35.1 □ Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 %iger Natronlauge beseitigt werden.

S36 ■ Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.

S37 ■ Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.

S38 ■ Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.

S39 ■ Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

- S40** ■ Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1** □ Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41** ■ Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42** ■ Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S43** ■ Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1** □ Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2** □ Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3** □ Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4** □ Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S43.6** □ Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S43.7** □ Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S43.8** □ Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S45** ■ Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S46** ■ Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47** ■ Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S48** ■ Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S48.1** □ Feucht halten mit Wasser.
- S49** ■ Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50** ■ Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S50.1** □ Nicht mischen mit Säuren.
- S50.2** □ Nicht mischen mit Laugen.
- S51** ■ Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.
- S52** ■ Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53** ■ Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -
- S56** ■ Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S57** ■ Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S59** ■ Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S60** ■ Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61** ■ Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62** ■ Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- Kombination der S-Sätze**
- S1/2** ■ Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S3/7** ■ Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S3/9** ■ Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/9/14** ■ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14.1** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S3/9/14.2** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S3/9/14.3** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S3/9/14.4** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.5** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S3/9/14.6** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.7** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S3/9/14.8** □ An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S3/9/14.4/49** ■ Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (incompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14.1/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S3/9/14.2/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S3/9/14.3/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S3/9/14.4/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.5/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S3/9/14.6/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.7/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S3/9/14.8/49** □ Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S7/8** ■ Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S7/9** ■ Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47** ■ Behälter dicht geschlossen halten und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S20/21** ■ Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
- S24/25** ■ Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S29/56** ■ Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S36/37** ■ Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.
- S36/37/39** ■ Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.
- S36/39** ■ Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S37/39** ■ Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S47/49** ■ Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für das interessante Thema, die Geduld und das Vertrauen in meine Arbeit.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Markus Haase für sein Engagement (trotz ewig knapp bemessener Zeit) für die immer offene Tür, den fachlichen Rat und die Freiheit, die mir gelassen wurde.

Herrn Dr. Alexander Eychmüller danke ich für die große Bereitschaft, sein Wissen jederzeit zu teilen.

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski danke ich für die Diskussionsbereitschaft, und die immer währende Kritik an meiner Arbeit, was viel zur Präzisierung der experimentellen Arbeit beigetragen hat. Außerdem danke ich für die ausgezeichneten TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit.

Herrn Dipl.-Chem. Herwig Döllefeld danke ich für so manchen Eisbecher, die ehrliche Kritik und die vielen herzerfrischenden Gespräche nicht nur im Nanometerbereich. Herrn Dipl.-Chem. Karsten Riwozki danke ich für seinen pädagogischen Rat im Praktikum, viele Runden im Keller und seine Bereitschaft, mein Erdgeschößsolo für so manches Gespräch zu teilen. Frau Dipl.-Chem. Kathrin Hoppe danke ich für ihre Bereitschaft, Doppelkopf zu lernen und mit Begeisterung zu spielen, manches Gespräch und ihr offenes Ohr.

Herrn dipl. Chem. Fernando Ibarra, Dr. Ulf z. Felde und Herrn Dr. Matthias Heins sowie allen Mitgliedern des Arbeitskreises Weller danke ich für die gute Zusammenarbeit und die schönen Stunden.

Herrn J. Ludwig vom Institut für Mineralogie und Petrographie, Hamburg und Frau Dipl.-Chem. Joanna Kolny vom Institut für Physikalische Chemie, Hamburg danke ich für die Durchführung der XRD-Messungen.

Prof. Dr. Möller vom HASYLAB und Holger Borchert vom Institut für Physikalische Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Durchführung der XPS-Messungen.

Th. Maltezopoulos und Dr. M. Morgenstern vom Institut für Angewandte Physik, Hamburg danke ich für die ausgezeichnete Kooperation im STM-Projekt, die vielen produktiven Diskussionen und das große Engagement, das Projekt zum Erfolg zu führen.

Herrn Dipl.-Phys. M. Freiwald und Frau Dipl.-Phys. A. Karl vom Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, möchte ich für die gute Kooperation im SXE- und SXA-Projekt danken und für ihre Bereitschaft mir diese Methode immer wieder ausführlich auseinander zu setzen.

Herrn Dipl.-Phys. R. Krahn vom Institut für Angewandte Physik, Hamburg danke ich für die gute Zusammenarbeit im Cyclotronresonanzprojekt.

Herrn Dipl. WiMath. Th. Noack vom Institut für Statistik und Ökonometrie danke ich besonders für die Einführung in LATEX und die unermüdliche Hilfe bei der digitalen Umsetzung der vorliegenden Arbeit.

Herrn B. Seydak, Herrn F. Bürli, allen Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt sowie der Glasbläserwerkstatt danke ich ganz herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit. (Ich habe ehrlich versucht, mich an die Öffnungszeiten zu halten).

Zuletzt möchte ich meiner Frau Sophie, meinen Eltern Hedwig und Jörg sowie meinen Geschwistern Bernhard, Astrid und Johannes für die nicht abreißende Unterstützung in den letzten Jahren herzlich danken.

Publikationsliste

M. Bähr, K. Hoppe, O. Kronenwerth, R. Krahn, S. Haubold, A. Eychmüller, M. Haase, C. Schüller, D. Heitman, H. Weller. *Spektroskopie an selbstorganisierten CdS-InAs- und InP-Quantendots*, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, **2000**

Th. Maltezopoulos, M. Morgenstern, S. Haubold, R. Wiesendanger. *Deposition von InAs-Clustern auf HOPG*, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, **2000**

Lebenslauf

Name: Stephan Haubold
geboren: 12. Juli 1972, Pelotas (Brasilien)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1978-82 Grundschole Mimmenhausen, Bodensee
1982-84 Realschule Neufrach-Mimmenhausen, Bodensee
1984-85 Internatsschule Abelour House, Schottland
1985-89 Internatsschule Schule Schloß Salem, Bodensee
1989-91 Internatsschule Birklehof, Schwarzwald
25.06.1991 Allgemeine Hochschulreife

Studium:

SS 1992 Chemie, Universität Karlsruhe
WS 1992 Chemie, Universität Hamburg
19. Juli 1994 Vordiplom Chemie
22. September 1997 Hauptdiplom Chemie
Diplomarbeit: *Ökologisch vorteilhafte Epoxidharzsysteme auf Wasserbasis*, Vianova Resins GmbH, Hoechst AG, Hamburg. Betreut von Prof. Dr. Kaminsky, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg.

Dissertation:

seit 01. Oktober 1997 *Synthese und Charakterisierung von III-V Halbleiter-Nanoclustern*, bei Prof. Dr. H. Weller, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg.

weitere Tätigkeiten:

1995-1996 mehrfach studentische Hilfskraft am Institut für Organo Meeres-Chemie und auf den Forschungsschiffen Senckenberg und Valdivia.
seit Oktober 1997 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie Hamburg.

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt habe und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel angegeben habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg den 14. März 2000

Stephan Haubold