
**Größen- und formselektive Synthese von
PbS-Nanopartikeln und deren Kristallisation in 2D
und 3D Übergittern**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Mona Nagel

Juni 2007

SAPERE AUDETE - *Habt den Mut, Bescheid zu wissen*
Philipp Melanchthon

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Stephan Förster

Datum der Verteidigung: 13. Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und theoretische Grundlagen	1
1.1	Nanotechnologie und -wissenschaft	1
1.2	Größenquantisierungseffekt	1
1.3	Kristallisationsprozesse	7
1.3.1	Klassische Kristallisation	7
1.3.2	Nicht-klassische Kristallisation	8
1.4	Herstellung von Nanostrukturen	10
1.4.1	Nahezu sphärisch geformte Nanopartikel	11
1.4.2	Elongierte Nanopartikel	11
1.4.3	Kolloidale Kristalle	13
1.5	IV-VI-Halbleiternanopartikel	14
1.6	Thema der vorliegenden Arbeit	18
2	Ergebnisse und Diskussion	21
2.1	Synthese und Charakterisierung von PbS-Nanopartikeln	21
2.1.1	Wachstum von nahezu sphärischen Partikeln	21
2.1.1.1	Teilchenwachstum durch unterschiedliche Injektionstemperaturen	22
2.1.1.2	Teilchenwachstum durch Mehrfachinjektion eines Precursors	24
2.1.1.3	Teilchenwachstum durch Mehrfachinjektion beider Precursor	26
2.1.1.4	Fluoreszenzquantenausbeute	33
2.1.1.5	Teilchenwachstum unter dem Einfluss eines inerten Monomers	34
2.1.2	Wachstum von anisotrop geformten Partikeln	43
2.1.2.1	Einfluss der Injektionstemperatur	45
2.1.3	Reaktionskomponenten	47
2.2	Partikelwachstum mit Kohlenstoff-Nanotubes als Additiv	53
2.3	Selbstorganisation von PbS Nanopartikeln	57
2.3.1	Überschichtungs-Methode und Strukturaufklärung	58
2.3.2	Unterschichtungs-Methode und Strukturaufklärung	65

3	Experimenteller Teil	71
3.1	Präparation von nahezu sphärischen PbS Nanopartikeln	71
3.1.1	Einfluss der Injektionstemperatur	71
3.1.2	Mehrfachinjektion eines Monomers	72
3.1.3	Mehrfachinjektion beider Monomere	72
3.1.4	Mehrfachinjektion und inertes Monomer	72
3.2	Präparation von elongierten PbS Nanopartikeln	73
3.2.1	Einfluss der Injektionstemperatur	73
3.2.2	Einfluss des TOPO-Anteils	73
3.2.3	Partikelwachstum ohne Konditionierung	73
3.2.4	Einfluss des Ölsäure-Anteils	73
3.3	Präparation von PbS Nanopartikel mit Kohlenstoff-Nanotubes	74
3.4	Probenaufarbeitung	74
3.5	Darstellung kolloidaler Kristalle	74
4	Charakterisierungsmethoden	77
4.1	Röntgendiffraktometrie	77
4.1.1	SAXS (small angle X-ray scattering)	78
4.1.2	GISAXS (grazing incidence X-ray small angle scattering)	78
4.2	Optische Spektroskopie	80
4.2.1	Absorption	80
4.2.2	Fluoreszenz	81
4.3	Transmissionselektronenmikroskopie	81
4.4	Rasterelektronenmikroskopie	82
5	Zusammenfassung	85
6	Summary	89
7	Physikalische Daten für PbS	91
8	Verwendete Chemikalien	93
	Literaturverzeichnis	104

Abkürzungsverzeichnis

bcc	Kubisch innenzentrierte Elementarzelle – body centered cubic cell
bzw.	beziehungsweise
CCD	ladungsgekoppeltes Halbleiter-Bauelement – charged coupled device
<i>D</i>	Dimension
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse – energy dispersive X-ray analysis
fcc	kubisch flächenzentrierte Elementarzelle – face centered cubic cell
FFT	fast Fourier-Transformation
FWHM	Halbwertsbreite – full width at half maximum
GISAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung mit streifendem Einfallswinkel – grazing incidence small angle X-ray scattering
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital – highest occupied molecular orbital
HRSEM	hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie – high resolution scanning electron microscopy
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – high resolution transmission electron microscopy
IR	Infrarot
LUMO	niedrigstes, nicht besetztes Molekülorbital – lowest unoccupied molecular orbital
LB	Leitungsband
min	Minuten
NIR	nahes Infrarot
OD	optische Dichte
SEM	Rasterelektronenmikroskop – scanning electron microscopy
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung – small angle X-ray scattering
TAA	Thioacetamid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TOP	Tri- <i>n</i> -oktylphospan

TOPO	Tri- <i>n</i> -oktylphosphanoxid
UV	ultra-violett
VB	Valenzband
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenanalyse – Wavelength dispersive X-ray analysis
w.E.	willkürliche Einheiten
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie – photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie – X-ray diffractometry
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung und theoretische Grundlagen

1.1 Nanotechnologie und -wissenschaft

Materie mit einer Ausdehnung von nur einigen milliardstel Metern hat spezielle größenabhängige Eigenschaften. Einzuordnen sind die Ausdehnung und Eigenschaften dieser Materialien zwischen denen der entsprechenden makroskopischen Festkörper und Moleküle. 1915 veröffentlichte Wolfgang Ostwald ein Buch mit dem Titel „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, das sich als eins der ersten Werke mit Kolloiden beschäftigte.^[1] Kolloide sind Dispersionen sehr kleiner Partikel in einer weiteren Substanz. Dieses Forschungsgebiet interessiert seither sowohl Chemiker als auch Physiker und Materialwissenschaftler. Wissenschaftler, die sich mit derartig kleinen Materialien, den so genannten Nanopartikeln beschäftigen, fassen ihr Arbeitsgebiet unter den Sammelbegriffen „Nanotechnologie“ oder „Nanowissenschaften“ zusammen. Durch die geringe Größe der Partikel besteht ein hoher Anteil des Materials aus Oberflächenatomen. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften werden aus diesem Grund nicht nur durch die Partikelgröße sondern auch durch Oberflächeneffekte beeinflusst.

Die Nanotechnologie versucht neuartige Materialien mit Nanostruktur herzustellen, die anwendungsspezifische Vorteile gegenüber den bisher üblichen Materialien aufweisen und beispielsweise eine weitere Miniaturisierung von elektrischen Bauelementen ermöglichen.^[2]

1.2 Größenquantisierungseffekt

Im Gegensatz zum Makrokristall sind die Eigenschaften von Nanopartikeln nicht ausschließlich von der chemischen Zusammensetzung abhängig, sondern werden auch durch deren Größe und Form beeinflusst.^[3, 4, 5] Größenabhängige Eigenschaften können beispielsweise bei der Lumineszenz von CdSe-Nanopartikeln beobachtet werden. Durch Vergrößerung des Nanopartikeldurchmessers kann die Fluoreszenz von blau bis rot durchgestimmt werden.^[4, 6] Weiterhin zeigen experimentell gewonnene Daten, dass die Emission von sphärischen CdSe-Nanopartikeln zirkular polarisiert ist. Durch formabhängige Eigenschaften ist hingegen das von Stäbchen emittierte Licht linear polarisiert.^{[7]–[10]}

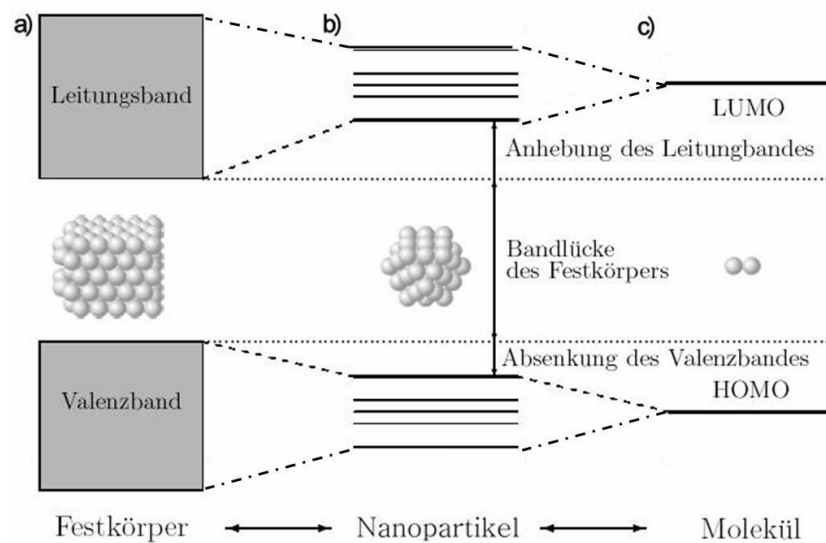


Abbildung 1.1: Veranschaulichung des Größenquantisierungseffekts durch die Darstellungen der Energieschemata eines a) makrokristallinen Halbleiters, b) Nanopartikels und c) Moleküls.

Nach Schmitt-Rink et al. wirken sich bei Halbleiter-Nanopartikeln die größenabhängigen Eigenschaften besonders stark aus, wenn der Partikelradius R kleiner wird als der Bohr-Radius des Exzitons.^{[3, 11]–[14]} Als Exziton wird ein gebundenes Elektronen-Loch Paar bezeichnet, das im makroskopischen Kristall frei beweglich ist (Mott-Wannier Exziton). Es lässt sich quantenmechanisch wie ein Wasserstoffatom beschreiben. Exzitonenn können beispielsweise durch Lichtabsorption oder Ladungsträgerinjektion erzeugt werden.

Durch die starke räumliche Einschränkung kommt es bei Halbleiter-Nanopartikeln zu einer Aufweitung der Bandlücke und einer Aufspaltung der kontinuierlichen Energiebänder in diskrete Energieniveaus.

Die Abbildung 1.1 zeigt den Größenquantisierungseffekt durch einen Vergleich der Energieschemata von Makrokristallen, Nanopartikeln und Molekülen. Die größtmögliche Aufspaltung der im Makrokristall kontinuierlichen Energiebänder, im Bild links zu sehen, wird beim Molekül, rechts abgebildet, erreicht. Das „highest occupied molecular orbital“ (HOMO) entspricht in diesem Vergleich der oberen Grenze des Valenzbands (VB) und das „lowest unoccupied molecular orbital“ (LUMO) der energetischen Untergrenze des Leitungsbands (LB) im Makrokristall.

Folgende Modelle der Festkörpertheorie erklären die Veränderungen der Materialeigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln.

Das dreidimensionale Modell des „Teilchen-im-Kasten“ beschreibt quantenmechanisch die Zunahme der kinetischen Energie der Ladungsträger bei abnehmender Kastengröße. Danach befinden sich die Ladungsträger (Elektron und Loch) des Halbleitermaterials in einem sphärischen Potentialkasten. Repräsentiert wird dieser Potentialkasten durch die Abmessungen des Nanokristalls. Als Teilchen im Kasten werden die Ladungsträger betrachtet. Die Krümmung der Ladungsträger-Wellenfunktionen steigt signifikant, wenn die Ausdehnung des Potentialkastens kleiner als die Wellenlänge der entsprechenden 1S-Zustände des freien Exzitons wird. Eine stärker gekrümmte Wellenfunktion beschreibt einen Anstieg der kinetischen Energie des Teilchens im Kasten. Dieses Modell erklärt den Anstieg der Bandlückenenergie im kleiner werdenden Nanokristall demnach durch einen Zustand der Ladungsträger mit erhöhter kinetischer Energie. Bei Betrachtung der Bandkanten von Valenz- und Leitungsband bedeutet dies, dass der Abstand zwischen dem energetisch höchsten Niveau des Valenzbandes und des energetisch tiefsten Niveaus des Leitungsbandes steigt. Neben diesem Effekt kommt es jedoch durch die räumliche Eingrenzung auch zu einer Veränderung der potentiellen Energie der Ladungsträger, die sich durch Betrachtung der Coulomb-Wechselwirkung des Exzitons beschreiben lässt.

Die Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO, englisch *linear combination of atomic orbitals*) erklärt die Änderung der Energiedifferenzen benachbarter Energieniveaus. Da mit abnehmendem Partikeldurchmesser die Anzahl der die Bänder bildenden Atomorbitale sinkt, steigt die Energiedifferenz zwischen einzelnen Molekülorbitalen. Bei sinkendem Nanopartikeldurchmesser spalten somit die quasikontinuierlichen Energiebänder des makroskopischen Materials in diskrete Energieniveaus auf.

Theoretische Arbeiten zur Beschreibung des Größenquantisierungseffekts der elektronischen Zustände ermöglichen den Vergleich mit Messdaten von Proben annähernd sphärischer Nanopartikel. Zunächst basierten die theoretischen Betrachtungen auf dem Ansatz des „Teilchen-im-Kasten“ und auf der „effektiven Massen Näherung“.^{[15]–[25]} Eine der einfachsten quantenmechanischen Behandlungen liefert folgende vereinfachte Formel für die größenabhängige Änderung der Bandlücke:^[21, 26]

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8 \cdot e^2}{4\pi\epsilon R} \quad (1.1)$$

ΔE ist die Änderung der Bandlücke im Vergleich zur makrokristallinen Bandlücke und R gibt den Teilchenradius an. Charakteristische Makrokristalldaten fließen über

die Dielektrizitätskonstante ϵ sowie die effektiven Massen vom Elektron- m_e bzw. Lochzustand m_h in die Rechnung ein. Die Ruhemassen der Ladungsträger werden aus Sicht der Festkörperphysik durch die effektiven Massen beschrieben, die berücksichtigen, dass Elektron und Loch mit den Atomrümpfen wechselwirken. Hierbei geben die effektiven Massen das Verhältnis der Ladungsträgermassen im Halbleiter zur Masse des Elektrons im Vakuum an.

Die Gleichung 1.1 basiert auf einem Modell, dass mit unendlichen Potentialtöpfen unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch rechnet. Diese vereinfachte Brus-Formel setzt sich zusammen aus dem ersten Term der kinetischen Energie und dem zweiten Coulomb-Term und vernachlässigt den dritten Term der Austauschenergie.

Später wurden Molekülorbitalrechnungen (tight-binding-Modelle) durch Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO)^{[26]–[29]} und empirische Pseudo-Potential Rechnungen durchgeführt^[30, 31, 32]. Jeder aufgeführte Ansatz liefert eine adäquate Methode, die Veränderung der Bandlücke in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser zu beschreiben.

Der nun folgende Abschnitt soll den Einfluss der Nanopartikel-Morphologie, der ebenfalls zu den größenabhängigen Eigenschaften zählt, auf die Materialeigenschaften verdeutlichen. Die Form der Nanopartikel übt einen Einfluss auf die Energiezustandsdichten aus. Um diesen Effekt für ein Band eines Halbleiter-Nanopartikels zu beschreiben, werden die Kristalle entsprechend ihrer Form in daraus abzuleitende Dimensionen eingeteilt, was die Abbildung 1.2a zeigt. Die Einteilung erfolgt nach den nanoskopischen Dimensionen der Partikel, die von drei möglichen Dimensionen eines Makrokristalls abzuziehen sind. 3D steht für einen makroskopischen Kristall mit kontinuierlichen Energiezustandsdichten. In makroskopischen 3D-Kristallen ist die Zustandsdichte $\rho(E)$ idealerweise eine symmetrische Quadratwurzelfunktion der Energie. Kugel- oder würfelförmige Nanopartikel sind als Gegenstück in allen drei Richtungen gleichermaßen beschränkt, weshalb sie als 0D bezeichnet und durch δ -Funktionen beschrieben werden. Verändert sich nun die Dimensionalität D eines Kristalls von 3D nach 0D, spalten die kontinuierlichen Energiezustandsdichten, wie in Abbildung 1.2b gezeigt, in diskrete Zustände auf. Nanopartikel mit Stäbchen-Form sind in zwei Dimensionen stärker räumlich begrenzt als entlang ihrer Wachstumsrichtung und werden als 1D bezeichnet. Ihre Energiezustandsdichte-Diagramme sind sägezahnförmig. Plättchenförmige Nanopartikel sind entlang einer Dimension stärker in ihrer räumlichen Ausdehnung beschränkt als in den zwei anderen, weshalb sie als 2D bezeichnet werden. 2D-Kristalle erzeugen treppenförmige Energiezustandsdichte-Diagramme.

Aufgrund der größen- und formabhängigen Eigenschaften müssen die Partikel exemplarischer Proben möglichst einheitlich hinsichtlich der die Eigenschaften bestimmenden Komponenten sein.

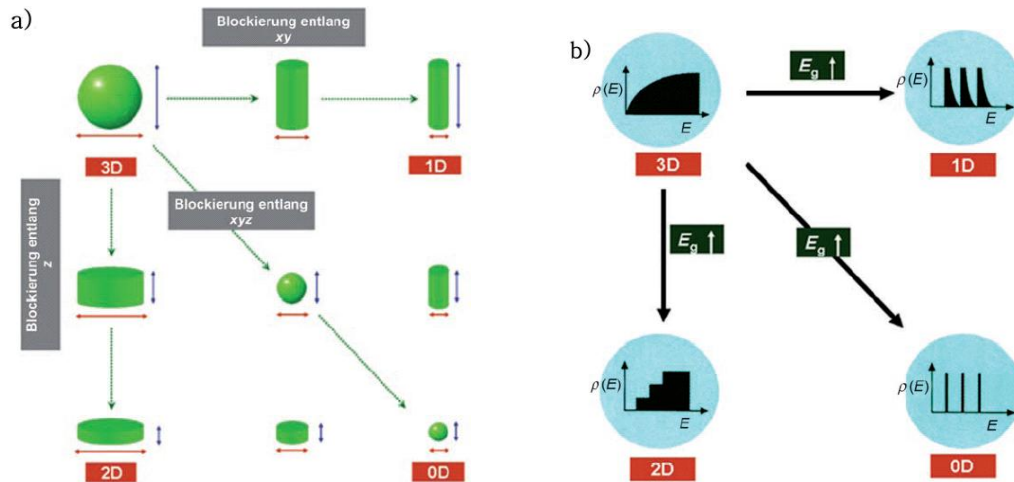


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der idealisierten formabhängigen Zustandsdichten für ein Band von Halbleiter-Objekten. a) Illustration der räumlichen Begrenzung von 3D-Kristallen in eine (z), zwei (xy) oder drei Richtungen (xyz). b) Auftragung der Zustandsdichten gegen die Energie für unterschiedliche Kristallformen. Die Abbildungen entstammen der Veröffentlichung von Jun et al.^[33].

Neben den bisher beschriebenen Effekten wirken sich auch Oberflächenbeschaffenheiten und Oberflächenpassivierung der Nanopartikel auf deren Eigenschaften aus. Dies ist zurückzuführen auf das hohe Oberflächen zu Volumen Verhältnis bei Nanopartikeln im Vergleich zum Makrokristall. Zur Passivierung der Nanopartikel werden, wie in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt, meist organische Moleküle mit funktionellen Kopfgruppen, die sogenannten Liganden, verwendet. Als polare Kopfgruppen können beispielsweise Carbonsäuren, Phosphine, Amine und Thiole dienen. Diese Liganden adsorbieren an die Nanopartikeloberfläche, wobei sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellt. Dadurch werden sowohl Addition sowie Subtraktion von Monomeren an die Partikeloberfläche ermöglicht als auch eine Agglomeration der Partikel unterbunden. Aus organisch beschichteten Nanopartikeln und organischen Lösungsmitteln können transparente kolloidale Lösungen hergestellt werden. Durch die organischen Liganden auf der anorganischen Oberfläche der Nanopartikel werden Bindungswalenzen gesättigt. Passivierung kann daher auch Oxidationsprozesse oder andere unerwünschte Reaktionen verhindern. Teilweise sind anorganische Hüllen um das Kernmaterial erforderlich wodurch Kern-Schale-Partikel entstehen, die idealer Weise eine noch bessere Passivierung erreichen.

Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanopartikel durch die stabilisierende Ligandenschicht beeinflusst werden, können Ligandenaustauschreaktio-

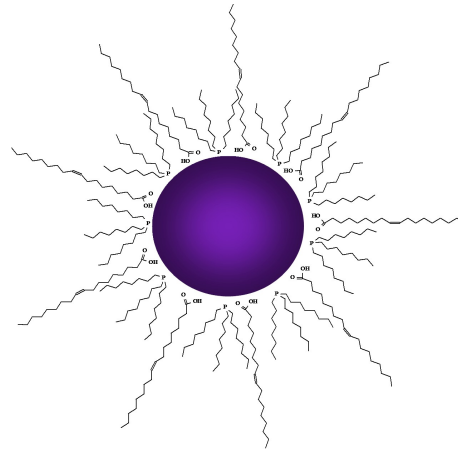


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Stabilisierung von Nanopartikeln durch organische Liganden (hier Tri-*n*-octylphosphan und Ölsäure).

nen die Eigenschaften von Nanopartikeln verändern. Sollen beispielsweise aus organisch stabilisierten Nanopartikeln wasserlösliche hergestellt werden, kommt es bei Ligandenaustauschreaktionen meist zur Verschlechterung der Lumineszenzeigenschaften und oft sinkt die Stabilität der Nanopartikel in den entsprechenden Lösungsmitteln.^[5]

1.3 Kristallisationsprozesse

Kristalle bestehen aus dreidimensional-periodisch angeordneten Bausteinen. Das Bauprinzip dieser periodischen Anordnungen bestimmt die Kristallstruktur. Bei ungehindertem störungsfreiem Kristallwachstum bilden sich Kristalle mit geometrischen Formen wie Würfel, Quader, Oktaeder oder andere Körper mit Ecken, Kanten und Flächen. Diese Kristallformen sind dabei für die Kristallsysteme charakteristisch.^[34, 35] Ungünstige Wachstumsumstände können allerdings die Ausbildung von regelmäßigen äußeren Kristallformen unterbinden. Die äußere Kristallform läßt daher nur im Idealfall eine Zuordnung zum zugrunde liegenden Kristallsystem zu.

Die Nukleation und das Kristallwachstum sind sensitive Prozesse und werden normalerweise von verschiedenen Additiven kontrolliert. Bisher wird generell zwischen zwei Mechanismen unterschieden. Neben dem konventionell unter der Bezeichnung „klassische Kristallisation“ bekannten Prozess wird auch die „nicht-klassische Kristallisation“ beschrieben.

1.3.1 Klassische Kristallisation

Der „klassische Kristallisations-Mechanismus“ betrachtet ein Wachstum auf atomarer, molekularer oder ionischer Ebene. Das Wachstum wird als Vervielfachungsprozess der Einheitszelle betrachtet ohne strukturelle Änderungen im Kristallinneren oder an den Oberflächen. Durch Adsorption von Ionen oder Molekülen an die Kristalloberfläche und anschließender Diffusion schreitet das Wachstum schichtweise fort. Kristallflächenspezifische Oberflächenenergien steuern die Wachstumsgeschwindigkeit und bestimmen somit den Habitus. Die Auswirkung verschiedener Wachstumsgeschwindigkeiten von bestimmten Kristallflächen auf die äußere Kristallform soll durch die Abbildung 1.4 verdeutlicht werden.^[34, 36]

Die Kristallform wird insbesondere durch Flächen mit geringen Oberflächenenergien bestimmt, da diese langsamer wachsen. Dies verdeutlicht, wie der letztendliche Habitus durch unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten der äußeren Kristallebenen bestimmt wird. Ein für diese Arbeit relevantes Beispiel des Kristawachstums auf Atomarer Ebene ist die Entstehung der einzelnen Nanopartikel.

Wachstum der Nanopartikel

Vereinfacht kann das Wachstum von Nanopartikeln in drei Stufen dargestellt werden. Die erste Stufe beschreibt die Keimbildung durch Übersättigung der Lösung mit dem Monomer. Während dieser Stufe setzt die zweite Stufe ein, in welcher organische Moleküle mit funktionellen Kopfgruppen an die Nanopartikeloberfläche binden. Hierbei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen gebundenen und ungebundenen Liganden ein. In der dritten Stufe führen Aggregationen der Monomere am

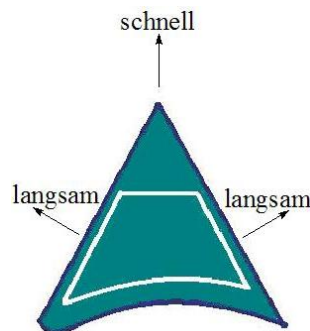


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Kristallwachstums. Hier sind zwei Stadien des Wachstums gezeigt. Das Stadium von dem das Wachstum ausgeht ist weiß abgesetzt. Die Zeichnung soll verdeutlichen, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen seine Gestalt bestimmen.^[36]

Kristallkeim zum Kristallwachstum unter Abnahme der Monomerkonzentration. Das Wachstum der Nanopartikel kann bei einer vom System abhängenden Wachstumstemperatur stattfinden. Um das gewünschte Wachstum zu erzeugen, kann es erforderlich sein, weitere Monomere zuzufügen.

Kolloidale Nanopartikel streben, wie andere Systeme auch, einem Zustand mit minimierter Oberflächenenergie an. Durch ein minimales Oberflächen zu Volumen Verhältnis wird die Ausbildung von annähernd isotrop geformten, also nahezu runden Nanopartikeln bevorzugt.^[37] Anisotrop geformte Nanopartikel zu erzeugen erfordert Synthesestrategien, die ein Wachstum entlang nur einer oder zweier Kristallachsen begünstigt. Es wird davon ausgegangen, dass die verwendeten organischen Liganden ein anisotropes Wachstum dirigieren können.

1.3.2 Nicht-klassische Kristallisation

Im Gegensatz zum klassischen Mechanismus wird bei der „nicht-klassischen Kristallisation“ das Kristallgitter durch die periodische Anordnung von größeren Bausteinen als Molekülen, Ionen oder Atomen gebildet.

Ein Beispiel für Bausteine einer „nicht-klassischen Kristallisation“ sind organisch beschichtete Nanopartikel, die aus einem anorganischen Kernmaterial bestehen. Diese „nicht-klassischen“ Bausteine können zwei unterschiedliche Kristalltypen erzeugen. Zum einen kann es durch Fusion von Netzebenen verschiedener Nanopartikel („oriented attachment“) zu einem anisotropen Partikelwachstum auf atomarer Ebene kommen und zum anderen können kolloidale Kristalle entstehen, bei welchen dann die Nanopartikel als abgegrenzte Struktureinheiten erhalten bleiben.

Wachstum kolloidaler Kristalle

Ein „nicht-klassischer“ Kristalltyp entsteht, wenn sich einzelne Nanopartikel als separate Struktureinheiten periodisch zueinander anordnen ohne Fusionierung ihrer Kristallflächen. In diesem Fall kommt es zu einem Organisationsprozess, der mittels Aggregation kristalliner Bausteine kolloidale Kristalle bildet. Durch stufenweise Anlagerung von gegebenenfalls zueinander ausgerichteten Nanopartikeln an ausgerichtete Bausteine können auch intern hoch geordnete Strukturen entstehen. Auftreten kann dies bei facettierten oder anisotropen Nanopartikeln, die durch ausgerichtete Andockprozesse bestimmte hochenergetische Oberflächen verkleinern ohne dabei ihre Ligandenhülle zu verlieren.^[38]

Generell betrachtet bestehen diese kolloidalen Kristalle aus hoch geordneten organisch-anorganischen Baueinheiten, die durch Selbstorganisation abgeschieden werden können. Die geordnete Abscheidung der Primärpartikel kann durch eine Übersättigung der Lösung eingeleitet werden. Die Selbstorganisation der Partikel wird durch die Monomerkonzentration und sterische, van-der-Waals- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gesteuert. Dipol-Dipol Felder benachbarter anorganischer Kerne werden häufig für die Strukturierungsprozesse im Nanometermaßstab verantwortlich gemacht. Aber als treibende Kraft zur Selbstorganisation werden meist die reversiblen organischen Wechselwirkungen an den Grenzflächen der Primärpartikel angesehen.

Der Kristallisationsprozess hängt neben den bisher genannten Faktoren auch von der Morphologie der Nanopartikel sowie ihrer Größenverteilung ab. Ein möglichst hohes Maß an Einheitlichkeit beider Faktoren ist für die Ausbildung kolloidaler Kristalle unerlässlich, denn nur unter diesen Bedingungen ist eine effektive Packung möglich. Voraussetzung für die Nutzung von Nanopartikeln als Bausteine von Kristallen ist demnach eine vorangegangene Syntheseoptimierung. Außerdem muss gewährleistet sein, dass kein Kristallwachstum der Nanopartikel während ihrer selbstorganisierten regelmäßigen Abscheidung zu kolloidalen Kristallen mehr stattfindet. Ebenfalls dürfen die Nanopartikel ihre kolloidale Löslichkeit, z. B. durch den Verlust vieler der Oberfläche passivierender Liganden nicht verlieren. Dies würde zu einer ungeordneten Aggregation der Partikel führen. Da eine Kristallisation jedoch auch durch Additive kontrolliert wird, trägt deren Anteil ebenfalls zum Ergebnis bei. Unter Additiven können bei der Betrachtung von Nanopartikeln als Baueinheiten die Liganden und Reste der Precursor-Verbindungen verstanden werden. Die Aufarbeitung und Reinigung organisch beschichteter Nanopartikel wirkt sich deshalb sicher auf die Kristallisationsfähigkeit der kolloidalen Lösung aus.

Bei sphärischen Nanopartikeln entstehen kolloidale Anordnungen, die meist der dichtesten Kugelpackungen in drei Dimensionen entsprechen.^[39] Es gibt eine Vielzahl von Begriffen, um derartige Kristalle zu bezeichnen. In der Literatur findet man neben der

Bezeichnung kolloidale Kristalle auch Überstrukturen, Superschichten, Superkristalle oder Hybridverbindungen. Kolloidale Kristalle bestehen aus zwei Phasen, da die Abspaltung der organischen Liganden energetisch gehemmt ist. Dies führt zu einer geringeren Dichte und geringeren Härte im Vergleich zum rein anorganischen Kristall. Der signifikante Anteil an eingeschlossenen organischen Molekülen kann die mechanischen sowie kolligativen Eigenschaften modifizieren. Die detaillierte Untersuchung der nicht-klassischen Kristallisationsmechanismen beschreibt ein neues Forschungsgebiet, welches auch für die Biomineralisierung von Interesse ist.^[40] Ein Beispiel für einkristalline Biomineralien mit komplexem Aufbau sind die Skelettplatten von Seeigeln.^[41] Außerdem kann durch diesen Kristalltyp der Nanomaßstab auf makroskopische Ausdehnungen übertragen werden, da die Größe der kolloidalen Kristalle einige μm betragen kann.

1.4 Herstellung von Nanostrukturen

Die Herstellung von Nanostrukturen kann durch unterschiedlichste physikalische und chemische Methoden erfolgen. Es kann grundsätzlich zwischen zwei konträren Methoden unterschieden werden. Die sogenannte „top-down“-Methode zerkleinert makrokristalline Stoffe durch geeignete physikalische und chemische Methoden so weit, dass nanostrukturierte Materialien entstehen. Zu den „top-down“-Methoden zählt beispielsweise die Lithographie, die meist in der Physik und in großtechnischen Verfahren zur Anwendung kommt.

Dem gegenüber steht die „bottom-up“-Methode, die Nanopartikel aus Molekülen oder Atomen aufbaut. Zu den „bottom-up“-Synthesen zählen die Gasphasen-Synthesen,^[42, 43, 44] chemische Dampfabscheidungen,^[45, 46, 47] thermische Verdampfungen^[48] und Flüssigphasen-Kolloid-Synthesen.

Die ersten Flüssigphasen-Kolloid-Synthesen wurden hydrolytisch unter Verwendung von ionischen Vorstufen in Gegenwart von Micellen durchgeführt.^{[49]–[53]} Als einer der ersten berichtete Henglein über die Isolation von kolloidal löslichen Pulvern.^[51, 52, 53] Auch Brus und dessen Mitarbeiter beschäftigten sich mit dieser Thematik und berichteten über hydrolytisch hergestellte II-VI-Halbleiternanopartikel.^[19, 20] Die aus diesem anfänglich entwickelten Verfahren resultierenden Nanopartikel sind jedoch häufig nicht einkristallin und polydispers bezüglich Form und Größe.

Bawendi et al. entwickelten etwas später eine bahnbrechende nichthydrolytische Synthese von CdSe-Nanopartikeln unter Verwendung von Dimethylcadmium und Selen als Precursor. Diese Synthesestrategie wird als „hot-injection“-Methode bezeichnet. Es handelt sich hierbei um eine organometallische Nanopartikelsynthese, bei der ein organischer-Precursor thermisch zersetzt wird. Als Reaktionskomponenten dienen organische Lösungsmittel und organische Liganden. Diese CdSe Synthese wurde später von Weller und dessen Mitarbeiter durch den Einsatz eines weniger giftigen Cd-Precursors

verifiziert.^[4,6] Solche organometallischen Nanopartikelsynthesen erzielen häufig weitaus bessere Ergebnisse, als Synthesen in wässrigen Medien.^{[3, 4, 6, 12, 13, 20, 54]–[59]}

1.4.1 Nahezu sphärisch geformte Nanopartikel

Der Partikeldurchmesser von nahezu isotrop geformten Nanopartikeln kann synthetisch meist durch die Injektions- sowie Wachstumstemperatur, Wachstumszeit, Monomerkonzentrationen oder durch das Verhältnis der Liganden- zur Monomerkonzentration gesteuert werden.

Generell werden bei der Synthese von Nanopartikeln zwei Methoden angewendet um Proben mit engen Größenverteilungen herzustellen.^[60]

- Eine enge Größenverteilung wird nicht synthetisch erreicht, sondern durch eine auf die Synthese folgende Größenselektion der Partikel.^[6] Die Synthese umfasst eine Nukleationsphase, auf welche eine lange Wachstumsphase bei Temperaturen zwischen 180 bis 300 °C folgt. Um schließlich Proben mit engen Größenverteilungen zu erhalten erfolgt eine Größenselektion durch größenselektive Fällung^[6, 61], Ausschlusschromatographie^[62] oder Gelelektrophorese^[63].^[64]
- Die Synthese liefert direkt Proben, die Nanopartikel mit engen Größenverteilungen enthalten. Bei dieser Synthese werden die Nukleations- und Wachstumsphase bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Nukleation erfolgt schnell bei höheren Temperaturen (z.B. 350 °C) mit anschließender Wachstumsphase bei niedrigeren Temperaturen.^[65]

Das Partikelwachstum kann auch über die Monomerkonzentration gesteuert werden.^[60] Kleine Monomerkonzentrationen führen zu langsamen Wachstumsbedingungen, wodurch bevorzugt runde Partikel aufgrund ihres kleineren Oberflächenanteils entstehen.

1.4.2 Elongierte Nanopartikel

Hohe Monomerkonzentrationen können hingegen relative Unterschiede zwischen den Wachstumsraten verschiedener Partikelflächen bewirken, weil sie die Reaktion kinetisch beeinflussen. Ist bei einer hohen Monomerkonzentration die allgemeine Wachstumsrate hoch, kann das Wachstum bevorzugt entlang einer Achse erfolgen. Ein Beispiel hierfür ist das bevorzugte Wachstum von CdSe Nanopartikeln in der Wurtzit Struktur entlang der C-Achse. Auf diese Weise können stark anisotrop geformte Nanopartikel entstehen.^[60] Die relativen Wachstumsraten können durch das Verhältnis der Liganden in der Reaktionslösung verändert werden.^[66] Auch bei der Synthese anisotrop geformter Nanopartikel spielen Wachstumszeiten eine Rolle. Alivisatos und dessen Mitarbeiter berichteten über eher pfeilartige und dendritische Formen bei langen

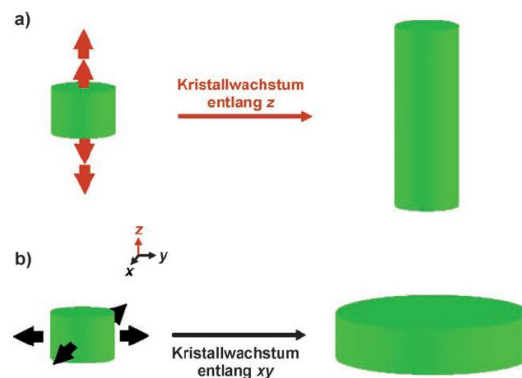


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des anisotropen Kristallwachstums. a) Bevorzugtes Wachstum eines Kristallisationskeims entlang einer Achse (hier z) resultiert in stäbchenförmigen 1D-Kristallen. b) Ein Wachstum entlang zweier Achsen (hier x und y) produziert 2D-Plättchen.^[33]

Wachstumszeiten wohingegen bei kurzen Zeiten eher Stäbchen und Stifte entstehen.^[66] Wird bei kurzen Wachstumszeiten das Injektionsvolumen erhöht, entstehen längere Stäbchen. Auch durch mehrfache Injektion einer Precursor-Lösung entstehen längere Stäbchen, weil die Monomerkonzentration über einen längeren Zeitraum hoch genug ist, um die Stäbchenwachstumsphase zu verlängern.

Ein anisotropes Wachstum ist somit steuerbar durch das Verhältnis der Liganden zueinander, das Injektionsvolumen, Injektions- und Wachstumstemperatur sowie die zeitabhängige Monomerkonzentration.

Ein anisotropes Partikelwachstum kann über zwei theoretische Ansätze erklärt werden.

Der erste theoretische Ansatz geht davon aus, dass bevorzugte Adsorption von Liganden an bestimmten Nanopartikeloberflächen entlang einer oder zweier Kristallachsen das Kristallwachstums blockiert. Dies kann zu einem stark anisotropen Wachstum führen, da Oberflächen mit weniger stark gebundenen Liganden schneller wachsen.

Um ein Wachstum entlang nur einer Achse zu erreichen, wie in Abbildung 1.5a gezeigt, müssen die zwei anderen Wachstumsrichtungen blockiert werden. Aus einem solchen Wachstumsprozess hervorgehende Partikel sind stäbchenförmig.

Ist das Kristallwachstum hingegen entlang nur einer Kristallachse blockiert, sind die resultierenden Nanopartikel scheibenförmig. Sind die beiden anderen Wachstumsrichtungen wie in Abbildung 1.5b gezeigt für x und y gleichberechtigt, entstehen runde Plättchen. Das Wachstum von metallischem Co und nichtmetallischem Cu_2S kann beispielsweise entlang zweier Kristallachsen erfolgen.^[67, 68, 69]

Neben dem ersten theoretischen Ansatz eines bevorzugten Wachstums einiger Kristallflächen erklärt der zweite theoretische Ansatz die Entstehung anisotrop geformter Nanopartikel über den „oriented attachment“-Mechanismus. Zunächst entstehen hierbei einheitliche kleinere Nanostrukturen, die durch kristallographische Fusion bestimmter Netzebenen freie Oberflächen eliminieren.^[58, 66, 70] Da die Oberfläche von Nanopartikeln im Vergleich zum Volumen groß ausfällt, trägt die Oberflächenenergie bei Nanopartikeln signifikant zur Gesamtenergie bei. Daraus folgt, dass die Gesamtenergie der Partikel sinkt, wenn sich der Anteil spezifischer, energiereicher Oberflächen durch Fusion verringert. Weller und dessen Mitarbeitern gelang es, Nanopartikel-basierte Strukturierungsmechanismen aufzuzeigen.^[71] Im „oriented attachment“-Mechanismus fusionieren Nanopartikel mit ihren hochenergetischen Oberflächen unter Eliminierung der dort zuvor befindlichen Liganden. Zum einen führt dies zu einer Energieabnahme des Gesamtsystems und andererseits zur Bildung ausgedehnter Strukturen. Die hohe Oberflächenenergie einiger Kristallflächen kontrolliert also die kristallographische Wachstumsrichtung, was als Epitaxie bezeichnet werden kann und soviel wie kristallographische Erkennung bedeutet. Die zur Erklärung des Strukturierungsprozesses anorganischer Materialien führenden Wechselwirkungen wurden als Erstes von Busch und Kniep et al. mit Dipolfeldern beschrieben.^[70, 72, 73]

Es gibt unterschiedliche Herstellungsstrategien um die Form der Nanopartikel zu kontrolliert. Um die Wachstumsrate von kristallographischen Achsen gegenüber anderen zu verstärken wurden beispielsweise feste Template verwendet. So konnten 2D-Filme durch bevorzugte Epitaxie auf einem Substrat hergestellt werden.^[74] Kam es zu Spannungen zwischen dem wachsendem Kristall und dem epitaxialen Substrat wie bei einem Wachstum von InAs auf GaAs, entstanden pyramidal geformte Partikel.^[75, 76, 77] Eine weitere Methode ist das Dampf-Flüssigkeit-Feststoff-Wachstum, bei welchem ein festes Stäbchen aus einem übersättigten Tropfen wuchs.^[78] Außerdem können strukturierte Reaktionskomponenten wie z.B. inverse Micellen die Form von Nanopartikeln beeinflussen.^[79] Mittels einer elektrochemischen Methode konnten weiterhin anisotrope Goldkristalle hergestellt werden.^[80] Bei der Synthese von Platin Nanopartikeln wurde ein ausgeprägter Einfluss des Liganden zu Precursor-Verhältnisses auf die Partikelform festgestellt.^[81]

1.4.3 Kolloidale Kristalle

Einige chemische Systeme zeigen eine Tendenz zur Selbstorganisation, wobei aus den Komponenten durch nicht kovalente Kräfte definierte Strukturen entstehen. Ein Thema der modernen Kolloid- und Materialwissenschaften ist die Abscheidung von Nanopartikel Bausteinen wodurch geordnete kolloidale Kristalle über ein „bottom-up“-Verfahren hergestellt werden können.^[82, 83, 84] Das Ergebnis sind idealer Weise gut struk-

turierte kolloidale Kristalle mit geometrischer Gestalt und hierarchischer Ordnung. Kolloidale Kristalle können durch definierte und monodisperse Nanopartikel aufgebaut werden, was bei Halbleitern zu funktionalen Materialien mit neuen und interessanten Eigenschaften wie z.B. photonischen Bandlücken^[85] oder geänderten elektronischen und optischen Eigenschaften führt.^[86] Das Studium der chemischen Selbstorganisation dieser organisch-anorganischen kolloidalen Kristalle soll zum Verständnis des Kristallisationsprozesses beitragen. Die Chemie wirkt bei diesen Studien als entscheidendes Bindeglied zwischen Physik und Biologie, in dem sie sich mit der Anordnung und Umordnung der Ausgangsverbindungen auseinandersetzt.

Zur Herstellung von kolloidalen Kristallen werden verschiedene Methoden genutzt. Beispielsweise werden Gele als Wachstumsmedium für kolloidale Kristalle verwendet, da die Kristallisation in einem solchen viskosen Medium weitestgehend frei von Konvektionen und Turbulenzen ablaufen kann.^[84, 87] Neben der Gel-Methode stehen weitere Strategien zur Verfügung um Nanopartikel periodisch anzuordnen. Kolloidale Kristalle wurden auch durch eine Kombination von chemischen und Mikrofertigungstechniken wie die Lithographie hergestellt.^[88, 89] Die Organisation von Nanopartikeln kann aber auch mittels spontaner chemischer Selbstorganisation oder durch physikalische Methoden wie Musterbildung beispielsweise durch Lithographie erfolgen. Beispiele sind das Verdampfen von Lösungsmitteln^[86, 90] oder eine molekulare Vernetzungs-Reaktion^[91, 92].

Die in dieser Arbeit zur Anwendung kommende Methode scheidet die Strukturen direkt aus einer kolloidalen Lösung ab. Die Methode wird als *3-Lagen-Übersättigungstechnik* bezeichnet, und wird an späterer Stelle (Abschnitt 2.3 auf Seite 57) näher beschrieben.^[93, 94, 95] Verschiedene nanokristalline Materialien konnten bisher als Bausteine für kolloidale Kristalle genutzt werden.^{[86, 93, 94, 96]–[99]} Bekannte kolloidale Kristalle sind aus magnetischen Nanopartikeln wie Cobaltplatin^[93, 100] und γ -Fe₂O₃, oder aus nanostrukturierten Halbleitermaterialien wie CdSe^[94, 99] oder PbSe^[100] aufgebaut. Geordnete PbS Nanopartikel Schichten wurden bisher durch Plasmapolymersation hergestellt. Die Kristallisation wurde hierbei durch die Eintrocknung einer kolloidalen Lösung in Hexan eingeleitet, und der entstandene Film wurde anschließend einer Plasmabehandlung unterzogen.^[101, 102]

1.5 IV-VI-Halbleiternanopartikel

Chemische Verbindungen aus Elementen der vierten und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems bilden die Materialklasse der IV-VI-Halbleiter, zu welchen beispielsweise die Bleichalkogenide zählen. Das in dieser Arbeit betrachtete PbS kristallisiert in der kubischen Natriumchlorid Struktur (Raumgruppe: Fm $\bar{3}$ m) und ist ein direkter

Halbleiter. Die Bleichalkogenide unterscheiden sich von anderen Halbleitermaterialien durch die sehr geringen, für Elektron und Loch gleich großen, effektiven Massen. Durch die einheitlichen effektiven Massen trägt die räumliche Beschränkung jedes Ladungsträgers ähnlich zum Größenquantisierungseffekt bei.

Die vergleichsweise großen Exziton-Bohr-Radien der IV-VI-Halbleiter ermöglichen die Untersuchung vergleichsweise großer Nanopartikel auf Größenquantisierungseffekte mit geringeren Oberflächeneffekten durch das kleinere Oberflächen/Volumenverhältnis bei größeren Partikeldurchmessern.

Tabelle 1.1 zeigt physikalische Daten für makroskopische Halbleitermaterialien. Bei Materialien mit vergleichsweise schweren Löchern, wie den II-VI- (CdS und CdSe) und III-V-Halbleitern (InAs), wird der Größenquantisierungseffekt fast ausschließlich durch die räumliche Einschränkung des Elektrons bewirkt.

Bedingt durch die hohen Dielektrizitätskonstanten haben die IV-VI-Halbleiter geringe Bandlückenenergien, wodurch die optischen Übergänge im NIR- und IR-Bereich liegen. Die Bandlückenenergie kann durch Verkleinerung des Partikeldurchmessers, wie Abbildung 1.6 für PbS darstellt, von 0.41 eV des Makrokristalls bis zu über 2 eV für Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 2 nm ansteigen. Die Punkte in Abbildung 1.6 zeigen die theoretisch berechneten Bandlückenenergien für PbS-Nanopartikel mit Durchmessern von 2 - 15 nm.

Zur Berechnung der Bandlückenenergie diente ein „Teilchen-im-Kasten“ Modell mit endlichen Potentialwänden, das die „Effektive-Massen-Näherung“ verwendet.^[25] Sämtliche für die Rechnung benötigten Stoffkonstanten sind im Anhang aufgeführt. Durch ihre speziellen Eigenschaften sind IV-VI-Halbleiternanopartikel, wie beispielsweise PbS, vielversprechende Kandidaten für Anwendungen im IR- und NIR-Bereich. Der Wellenlängenbereich des IR und NIR konnte durch die optischen Eigenschaften von chemisch synthetisierten Nanopartikeln bisher nicht vollständig abgedeckt werden, obwohl die-

Tabelle 1.1: Ausgewählte Halbleitermaterialien mit zugehörigen Bohr-Radien der Exzitonen, makroskopischen Bandlücken bei 300 K und effektiven Massen des Elektrons m_e^* und des Lochs m_h^* .

[103]

Material	Bohr-Radius (nm)	Bandlücke (eV)	m_e^*	m_h^*	Dielektrizitätskonstante
CdS	2.3	2.42	0.19	0.8	5.25
CdSe	6	1.7	0.11	0.44	5.8
PbS	20	0.41	0.1	0.1	17.2
InAs	34	0.36	0.024	0.4	11.6

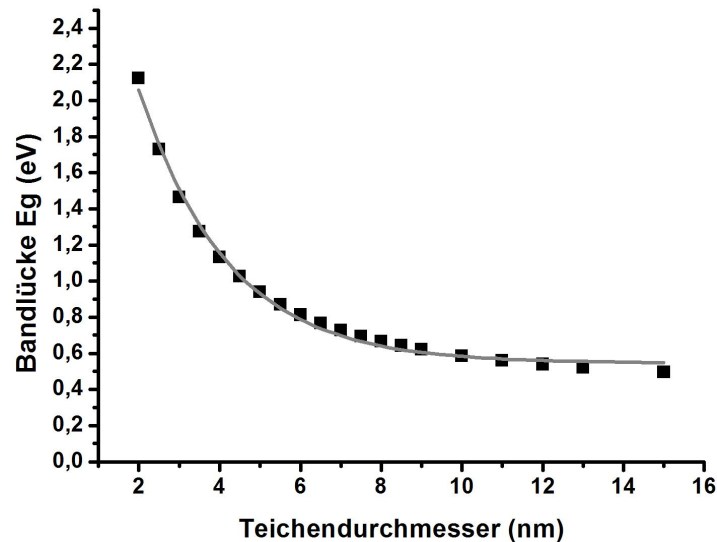


Abbildung 1.6: Die Abbildung zeigt theoretisch berechnete Bandlückenenergien von PbS Nanopartikeln mit den entsprechenden Partikeldurchmessern. Die Berechnung basiert auf einem „Teichen-im-Kasten“ Modell, das die „Effektive-Massen-Näherung“ nutzt und endliche Potentialtöpfe verwendet.^[25]

ser für verschiedene praktische Anwendungen interessant ist.^[104, 105, 106]

Ein praktisches Anwendungsgebiet ist beispielsweise die optische Telekommunikation, da hier Faserkabel zum Einsatz kommen, die einen Wellenlängenbereich um 1310 und 1550 nm nutzen. Auch für biologische Applikationen ist dieser Wellenlängenbereich interessant, da Hämoglobin und Wasser hier ein transparentes Fenster besitzen. Anwendungsmöglichkeiten von PbS Nanopartikeln sind daher beispielsweise Biosensoren oder Fluoreszenzmarker in Festphasenassays.^[107, 108] Die Nutzung der Fluoreszenz von organischen Farbstoffen für Applikationen im IR- und NIR-Bereich ist wegen ihrer geringen Lebensdauern und niedrigen Quantenausbeuten sehr beschränkt. Werden hingegen qualitativ hochwertige Nanopartikel mit hoher Photostabilität verwendet, könnte auch der NIR- und IR-Bereich für Anwendungen effektiv genutzt werden.

PbS-Nanopartikel konnten bereits durch organometallische Synthesen hergestellt werden.^[57] Die synthetisierten Partikel wiesen eine Polydispersität von 12% auf und hatten eine Elektrolumineszenz-Quantenausbeute von 1.2% im Wellenlängenbereich von 1000 - 1600 nm.

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Synthese und Formkontrolle von PbS Nanopartikeln.^[56] Diese organometallische PbS Synthese ermöglicht die Herstellung von Nanopartikeln mit Absorptionsbanden im Bereich von 800 bis 1800 nm. Die

Proben hatten Größenverteilungen von 10 - 15 % und die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden betragen 100 meV. Die Fluoreszenzquantenausbeute relativ zum NIR Standard IR125 in Dimethylsulfoxid wurde mit rund 20% angegeben. Diese Studie postuliert einen ähnlichen Verlauf der Nukleation und des Wachstums von PbS- und CdS-Nanopartikeln.^[109] Besondere Aufmerksamkeit wurde hierbei der spontanen Verengung der Größenverteilung nach der Reinigung und Aufnahme der Nanopartikel in organische Lösungsmittel gewidmet. Ähnliche Ergebnisse lieferte bereits das Studium von nanokristallinem Gold, wobei sich zeigte, dass große Partikel durch den Einsatz von überschüssigen Liganden auseinander brechen und kleinere bis zur thermodynamisch stabilen Größe wachsen.^[110, 111] Ein weiteres Herstellungsverfahren von kolloidalen PbS Nanopartikeln ergab würfelförmige Nanopartikel mit Kantenlängen von ca. 47 nm sowie sternförmige Nanopartikel mit Durchmessern um 63 nm.^[112] In einer weiteren Veröffentlichung wurden elongierte Nanopartikel beschrieben, die etwa 63 nm lang waren und ca. 6.5 nm breit. Die elongierten Strukturen waren sowohl verzweigt als auch unverzweigt. Die Partikel waren entlang der [100]-Richtung elongiert und polydispers. Diese Synthese nutzte 1-Dodecanthiol als Liganden. Hydrolytisch synthetisierte PbS-Nanopartikel waren würfel- und sternförmig mit Durchmessern zwischen 40 und 100 nm.^[113]

1.6 Thema der vorliegenden Arbeit

Hauptaspekte dieser Dissertation waren die Synthese und Charakterisierung von nanokristallinem Bleisulfid. Hierbei ging es zum einen um die Synthese möglichst einheitlicher sphärischer Nanopartikel mit Durchmessern von 2 bis 15 nm. Durch die Veränderung verschiedener Syntheseparameter sollten qualitativ hochwertige Partikel mit unterschiedlichen Größen hergestellt werden.

Außerdem sollte eine Synthese entwickelt werden, die elongierte PbS Nanopartikel herstellt. Um die Morphologie der Partikel variieren zu können wurden unterschiedliche Reaktionskomponenten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Partikelform untersucht.

Die Kristallinität der Partikel sollte durch Röntgendiffraktometrie und HRTEM-Aufnahmen gezeigt werden. Absorptions- und Emissionsspektren sollen die optischen Eigenschaften der Partikel aufzeigen und Informationen über die Partikelgrößen der Proben geben. Die Form, Größe und Einheitlichkeit der Partikel sollte hauptsächlich durch TEM-Aufnahmen charakterisiert werden.

Weiterhin sollte gezeigt werden, wie sich Additive im Reaktionsansatz auf das Wachstum der Nanopartikel auswirken. Hierbei wurde der Einfluss eines inerten Monomers sowie von Kohlenstoff-Nanotubes auf das Partikelwachstum untersucht.

Zur Verknüpfung des Nano-Maßstabs mit der makroskopischen Umgebung sollte die Selbstorganisation der synthetisierten Nanopartikel zur Darstellung kolloidaler Kristalle genutzt werden. Die kolloidalen Kristalle waren durch eine langsame Fällungsreaktion auf einem Substrat abzuscheiden.

SEM-Aufnahmen können genutzt werden um die Form und Größe der kolloidalen Kristalle abzubilden. Das Kristallgitter der kolloidalen Kristalle läßt sich durch SAXS- und GISAXS-Messungen bestimmen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Charakterisierung von PbS-Nanopartikeln

Alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PbS Nanopartikel wurden von organischen Liganden stabilisiert, wodurch sie in organischen Lösungsmitteln transparente kolloidale Lösungen bildeten.

Als qualitativ hochwertige Proben werden Nanopartikel mit möglichst einheitlicher Form und Größe bei guter Oberflächenpassivierung verstanden. Als Blei-Precursor wurde zunächst Bleioleat *in situ* aus Bleiacetat-Trihydrat oder Blei(II)oxid durch eine Reaktion mit Ölsäure hergestellt. Die Nukleation mit anschließender Wachstumsphase startete durch die Zugabe des Schwefel-Precursors.

Die Qualität der Proben konnte mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden ermittelt werden. Um den Einfluss einzelner Syntheseparameter auf das Partikelwachstum zu bestimmen, wurden die Absorptionsspektren der Proben ausgewertet. Qualitativ hochwertige Proben wurden außerdem durch Fluoreszenzspektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Theoretische Berechnungen der Teilchengröße aus den Bandlückenenergien basierten auf einem „Teilchen-im-Kasten“-Modell, das endliche Potentialwände nutzte.^[25]

2.1.1 Wachstum von nahezu sphärischen Partikeln

Die vorgestellten Ergebnisse stellen Versuchsparameter dar, die das Partikelwachstum beeinflussten. Ein Teil der Ergebnisse soll verdeutlichen, welche Schwierigkeiten auftraten, wenn Partikel mit größerem Durchmesser hergestellt werden sollten.

Die Zusammensetzung der Reaktionslösung beruhte auf Erfahrungswerten, die im Verlauf des experimentellen Teils dieser Arbeit gewonnen wurden. Eine Reaktionslösung enthielt gewöhnlich 0.1 mol/L Blei bei einem Ölsäure zu Blei Verhältnis von 2.35 zu 1. Der Anteil des zweiten Liganden Tri-*n*-octylphosphan (TOP) lag knapp vierfach über dem Ölsäure Anteil. Als Lösungsmittel wurde Diphenylether eingesetzt. Der Schwefel-Precursor wurde vor der Injektion in die Reaktionslösung mit dem Liganden Tri-*n*-octylphosphan (TOP) und gegebenenfalls einem Lösungsmittel gemischt. Weitere Informationen über den Schwefel-Precursor werden in den Abschnitten der Wachstumsparemeter angegeben.

2.1.1.1 Teilchenwachstum durch unterschiedliche Injektionstemperaturen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Injektionstemperatur auf das Partikelwachstum vorgestellt. Als Schwefel-Precursor diente Bis-(trimethylsilyl)-sulfid. Vor der Injektion in die Reaktionslösung wurde aus diesem und TOP eine Lösung mit 0.2 mol/L Precursor hergestellt. Das Verhältnis des Bleis zum Schwefel-Precursor in der Reaktionslösung betrug 2 zu 1.

Unter diesen Synthesebedingungen führte die Reaktivität des Precursors schon bei Raumtemperatur zur Bildung von PbS-Partikeln. Die Nukleation setzte während der Injektion der Schwefel-Precursor-Lösung ein, was an einer Braunfärbung der Reaktionslösung deutlich zu erkennen war. Aufgrund des schnellen Reaktionsverlaufs war es erforderlich, die Schwefel-Precursor-Lösung möglichst schnell und bei guter Durchmischung der Reaktionslösung zuzusetzen. Andernfalls entstanden Proben mit ungleichmäßiger Größenverteilung.

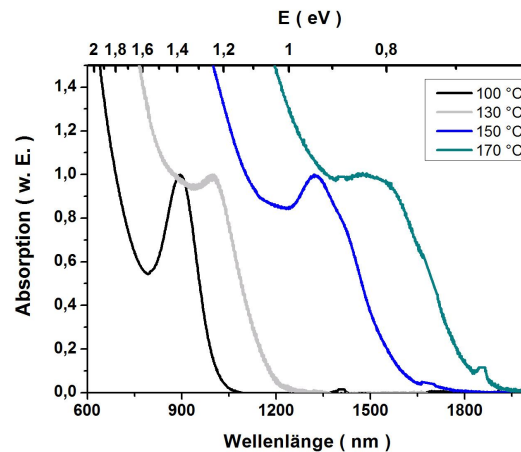


Abbildung 2.1: Absorptionsspektren von Proben, die bei unterschiedlichen Injektionstemperaturen und ansonsten identischen Bedingungen hergestellt wurden.

In Abbildung 2.1 werden Absorptionsspektren von Proben gezeigt, die bei Injektionstemperaturen von 100 bis 170 °C synthetisiert wurden. Die Absorption der jeweiligen Proben verschob sich bei höheren Injektionstemperaturen (T_{inj}) zu längeren Wellenlängen. Da größere Partikel längerwellige Strahlung absorbieren zeigen die Spektren, dass mit der Injektionstemperatur auch der Partikeldurchmesser stieg. Die schmalste Bande vom Maximum des $1S_e-1S_h$ -Übergangs (erster angeregter Zustand) hat die bei 100 °C hergestellte Probe. Die Position dieser Bande im Absorptionsspektrum bei 898 nm gibt näherungsweise die mittlere Bandlückenenergie (E_{gAbs}) der Partikel an. Ein Ver-

2.1 Synthese und Charakterisierung von PbS-Nanopartikeln

gleich der Banden vom ersten angeregten Zustand aller in Abbildung 2.1 dargestellten Absorptionsspektren zeigt eine Verbreiterung der Bande bei höheren Injektionstemperaturen. Ursache hierfür ist eine breitere Größenverteilung, wenn die Partikel bei höheren Injektionstemperaturen hergestellt wurden.

TEM-Bilder zeigen neben der Form auch Größe und Einheitlichkeit der Partikel. Den folgenden TEM-Bildern können steigende Partikeldurchmesser sowie eine Verbreiterung der Größenverteilung bei höheren Injektionstemperaturen entnommen werden.

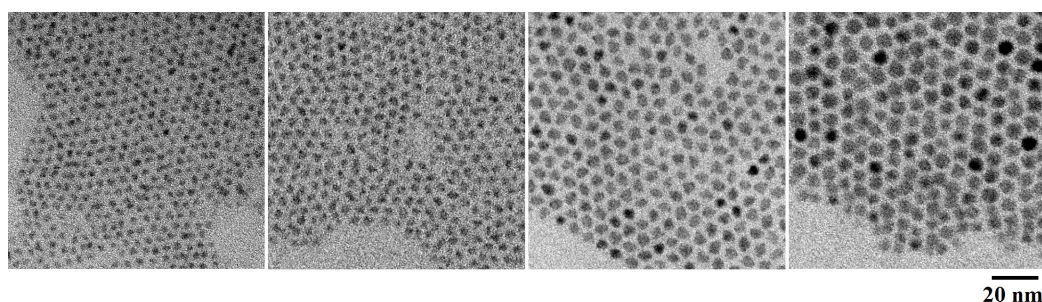


Abbildung 2.2: Die TEM-Aufnahmen zeigen regelmäßig angeordnete Nanopartikel. Die Proben wurden bei Injektionstemperaturen zwischen 100 und 170 °C hergestellt.

Die in Abbildung 2.2 dargestellten TEM-Aufnahmen zeigen von links nach rechts die Proben, die bei Injektionstemperaturen von 100, 130, 150 und 170 °C hergestellt wurden. Die kleinsten Partikeln entstanden bei einer Injektionstemperatur von 100 °C (linke Abbildung). Der Partikeldurchmesser der Proben steigt von links nach rechts mit der Injektionstemperatur an. Alle Partikel sind facetiert und ordnen sich in zwei Dimensionen hexagonal an. Die ganz rechts abgebildete Probe zeigt eine Verbreiterung der Größenverteilung im Vergleich zu den anderen, bei tieferen Injektionstemperaturen hergestellten Proben. Diese Information stimmt mit den Erkenntnissen, die aus den Absorptionsspektren gewonnen wurden (Abbildung 2.1) überein.

Die Berechnung der Partikelgröße aus den Absorptionsspektren^[25] ergab mittlere Durchmesser, die in Tabelle 2.1 als d_{theor} aufgeführt werden. Die Tabelle fasst außerdem die aus den Absorptionsspektren ablesbaren Bandlückenenergien (E_{gAbs}) und aus TEM-Bildern bestimmte mittlere Partikeldurchmesser zusammen.

Der Tabelle 2.1 kann entnommen werden, dass die theoretisch berechneten Partikeldurchmesser d_{theor} sehr gut mit den Durchmessern, die aus TEM-Bildern ermittelt wurden übereinstimmen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, dass eine Injektionstemperatur von 170 °C zu Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von etwa 6 nm führte. Das Absorptionsspektrum dieser Probe hatte, wie Abbildung 2.1 zeigt, eine sehr breite Bande durch

Tabelle 2.1: Ergebnisse von Synthesen, die bei unterschiedlichen Injektionstemperaturen durchgeführt wurden.

T_{inj} (°C)	E_{gAbs} (eV)	d_{TEM} (nm)	d_{theor} (nm)
100	1.38	2.9	3.2
130	1.24	3.5	3.6
150	0.94	4.9	5.5
170	0.83	5.9	5.9

eine breite Größenverteilung, die ebenfalls durch die TEM-Aufnahme in Abbildung 2.2 bestätigt wurde. Um ein einheitlicheres Partikelwachstum zu erzielen und außerdem noch größere Partikel herstellen zu können, wurden weitere Syntheseparameter untersucht.

2.1.1.2 Teilchenwachstum durch Mehrfachinjektion eines Precursors

Als weitere Alternative zur Herstellung größerer Partikel wurde die Mehrfachinjektion eines Monomers, und zwar des Schwefel-Precursors betrachtet. Diese Synthesestrategie sollte durch die erste Schwefel-Precursor Injektion PbS-Kerne bilden. Weitere Schwefel-Precursor Injektionen sollten dann ein schichtweises Wachstum der PbS-Kerne bewirken.

Als Schwefel-Precursor diente Bis-(trimethylsilyl)-sulfid, das mit einer Konzentration von 0.2 mol/L in TOP eingesetzt wurde. Vor Reaktionsbeginn enthielt der Reaktionsansatz einen etwa 3.5 fachen Blei-Überschuß (2 mmol) bezogen auf die erste Schwefel-Precursor Injektion, die 0.56 mmol des Schwefel-Precursors enthielt. Bei jeder Injektion des Schwefel-Precursors (0.56 mmol) sank das Mengenverhältnis des Blei Monomers zum Schwefel Monomer. Der Blei Überschuss bezieht sich jeweils auf die Konzentration an freiem Blei-Monomer in der Reaktionslösung vor jeder Schwefel-Precursor Injektion. Dabei wurde angenommen, dass der zugesetzte Schwefel-Precursor vollständig zu PbS umgesetzt wird.

Die Injektionstemperatur betrug 65 °C. Dem Reaktionsansatz wurde in periodischen Zeitintervallen von 10 Minuten viermalig der Schwefel-Precursor zugesetzt. Nach der letzten Injektion lag ein leichter Schwefelüberschuss vor. Zur Untersuchung des Partikelwachstums wurde dem Reaktionsansatz fünf Minuten nach jeder Schwefel-Precursor Injektion ein kleiner Probenanteil (ca. 0.5 mL) zur Charakterisierung entnommen.

Die Abbildung 2.3 zeigt eine Verschiebung der Absorptionsspektren zu längeren Wellenlängen nach jeder Injektion des Schwefel-Precursors, da jede Injektion zu einem Partikelwachstum führte. Das von den kleinsten Partikeln resultierende Absorptionsspektrum in Abbildung 2.3 hat eine Bande vom ersten angeregten Zustands bei 782 nm

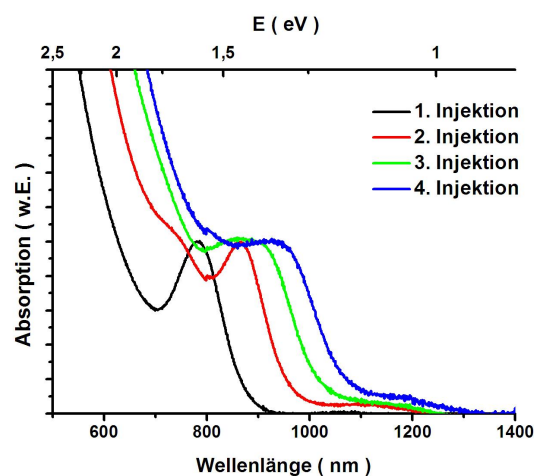


Abbildung 2.3: Absorptionsspektren von PbS Nanopartikeln, die durch eine mehrfache Schwefel-Precursor-Injektion bei sinkender Blei-Monomer-Konzentration und einer Injektions-temperatur von 65 °C wuchsen.

(schwarze Kurve), was einer Bandlückenenergie von 1.59 eV entspricht. Die Absorptionsbande bei 861 nm des Absorptionsspektrums der Partikeln nach einer zweiten Injektion des Schwefel-Precursors ist zwar weniger ausgeprägt aber immer noch deutlich bei 861 nm zu erkennen. Die Absorptionsbanden der Partikel nach der dritten und vierten Injektion sind deutlich verbreitert. Die Absorptionsbande verschiebt sich durch die mehrfache Injektion des Schwefel-Monomers von etwa 780 nm bis zu etwa 1000 nm was Partieldurchmessern von etwa 2.3 bis 3.5 nm entspricht.

Die 3D-Auftragung in Abbildung 2.4 zeigt die Zusammenhänge zwischen der mehrfachen Injektion des Schwefel-Monomers, der damit verbundenen Verringerung des freien Blei-Monomers sowie das Absinken der Bandlückenenergie und dem daraus berechneten Anstieg des Partikeldurchmessers. Befand sich im Reaktionsansatz weniger als ein 1.6facher Überschuss an freiem Blei-Monomer führte die Injektion des Schwefel-Monomers, wie dies vor der dritten Injektion der Fall war, zu einer starken Verbreiterung der Absorptionsbande vom ersten angeregten Zustand.

Ein sinkender Anteil an freiem Blei-Monomer beeinflusste die Größenverteilung der wachsenden Probe stärker, als eine höhere Injektions-temperatur. Beispielsweise war die Absorptionsbande in Abbildung 2.1 von Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 3.5 nm, die bei einer Injektions-temperatur von 130 °C hergestellt wurden, noch schmal im Vergleich zu der letzten Probe dieser Versuchsreihe. Auch mit dieser Synthesestrategie konnte kein einheitliches Partikelwachstum erzielt werden. Das Ziel Partikel mit Durchmessern zwischen 2 - 15 nm und engen Größenverteilungen herzustellen erfor-

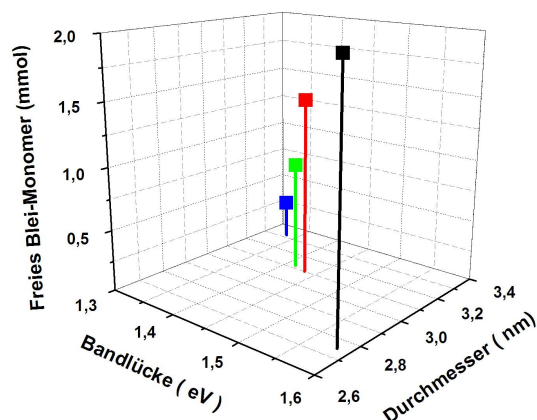


Abbildung 2.4: Zusammenhang zwischen dem freien Blei-Monomer im Reaktionsansatz und dem Partikelwachstum bei viermaliger Injektion des Schwefel-Precursors. Dargestellt ist die Abnahme des freien Blei-Monomers, die experimentell ermittelte Bandlücke und der daraus theoretisch berechnete Partikeldurchmesser.

derte eine weitere Veränderung der Wachstumsparameter.

2.1.1.3 Teilchenwachstum durch Mehrfachinjektion beider Precursor

Zur Herstellung von PbS-Nanopartikeln mit engen Größenverteilungen über einen weiten Partikeldurchmesser-Bereich wurde die Mehrfachinjektion beider Monomere, also sowohl des Schwefel- als auch des Blei-Precursors untersucht. Bei dieser Versuchsreihe sollten PbS-Kerne ebenfalls durch mehrfache Injektion des Schwefel-Precursors wachsen. Die Monomerkonzentration des freien Blei-Precursors wurde bei dieser Variante über den gesamten Reaktionsverlauf hoch gehalten. Diese Untersuchung sollte zeigen, ob sich die Proben aus Partikeln mit engen Größenverteilungen zusammensetzen, wenn eine Verarmung der Reaktionslösung an freiem Blei-Monomer vermieden wurde. Das Verhältnis von Blei zu Schwefel lag durch Mehrfachinjektion einer Bleioleat enthaltenen Lösung (0.53 mmol pro Injektion) nach jeder Schwefel-Precursor Injektion von jeweils 0.66 mmol des Schwefel-Monomers über einem Verhältnis von 2/1 (Pb/S). Der Schwefel-Precursor wurde mit zehn minütigem Abstand in den Reaktionsansatz gegeben. Fünf Minuten nach jeder Schwefel-Precursor Injektion wurde der Reaktionslösung ein kleiner Probenanteil zur Charakterisierung entnommen. Auf diese Entnahme folgte eine Zugabe weiteren Blei-Monomers.

Diese Mehrfachinjektion beider Monomere nutzte ebenfalls Bis-(trimethylsilyl)-sulfid als Schwefel-Precursor mit einer Konzentration von 0.33 mol/L in TOP. Vor Reaktionsbeginn lag ein dreifacher Überschuss an freiem Blei-Monomer bezogen auf die Kon-

2.1 Synthese und Charakterisierung von PbS-Nanopartikeln

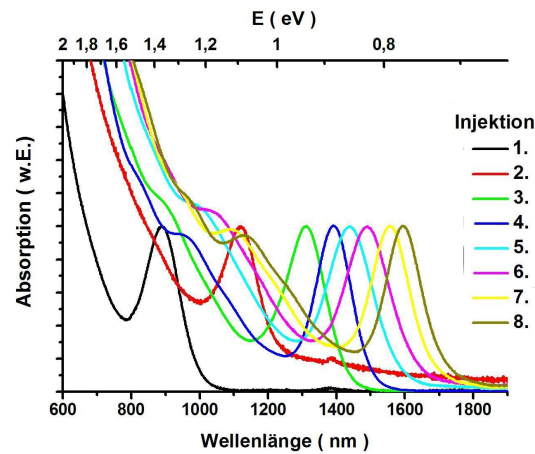


Abbildung 2.5: Absorptionsspektren zur Darstellung des PbS Nanopartikel Wachstums durch Mehrfachinjektion beider Monomere. Die Injektionstemperatur der Synthese betrug $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Absorptionsspektren verschoben sich mit steigendem Partikeldurchmesser zu höheren Wellenlängen, womit das Spektrum rechts im Bild von den größten Partikeln stammt.

zentration des Schwefel-Precursors der ersten Injektion vor. Die Injektionstemperatur betrug $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Wachstum sollte durch acht Schwefel-Precursor Injektionen erzielt werden.

Abbildung 2.5 zeigt Absorptionsspektren von Proben nach mehrfacher Injektion beider Monomer-Lösungen. Die Banden der Übergänge zum ersten angeregten Zustand der Absorptionsspektren decken einen Bereich von 890 bis 1590 nm ab, was einer Änderung der Bandlückenenergie von 1.39 eV auf 0.78 eV entspricht. Alle Absorptionsspektren sind sehr gut strukturiert und auch größere Partikel weisen schmale Banden auf, die diskreten Übergängen zugeordnet werden könnten. Auf Übergänge zu höheren exzitonen Niveaus zurück zu führende Schultern sind auch in den Absorptionsspektren größerer Partikel deutlich zu erkennen (z.B. um 1100 nm für die 7. und 8. Injektion).

Die Injektion beider Monomer-Lösungen in periodischen Zeitintervallen führte demnach zu einem einheitlichen Partikelwachstum mit sehr schmaler Größenverteilung. Dabei spielte die Kontrolle des Blei zu Schwefel Verhältnisses während des Schichtwachstums durch Mehrfachinjektion des Schwefel-Precursors eine entscheidende Rolle. Der Anteil an freiem Blei-Monomer in der Lösung wirkte sich deutlich auf die Größenverteilung der resultierenden nanokristallinen PbS-Partikel aus.

Das Balkendiagramm in Abbildung 2.6 zeigt die Veränderung des freien Blei-Monomers während des Schichtwachstums durch eine 8 fache Schwefel-Precursor Injektion. Die Reaktionslösung verarmte während des Partikelwachstums leicht an freiem Blei-Monomer, da die mehrfach injizierte Blei-Monomer Lösung mit 0.2 mmol weniger Blei zuführte,

2 Ergebnisse und Diskussion

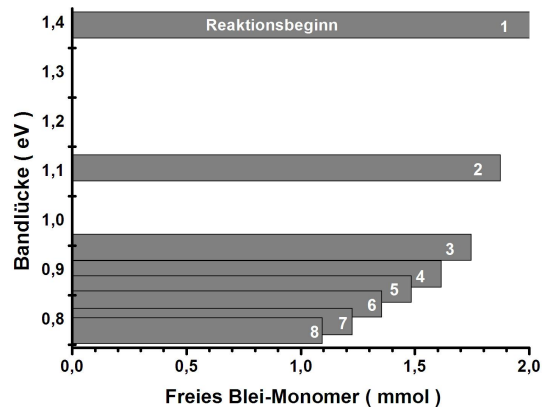


Abbildung 2.6: Veränderung des freien Blei-Monomers vor jeder Schwefel-Precursor Injektion (1-8) in Abhängigkeit von der experimentell ermittelten Bandlückenenergie. Das Schichtwachstum erfolgte durch 8 Schwefel-Precursor Injektionen und zusätzlicher Injektion einer Blei-Monomer Lösung um der Verarmung des Blei Überschusses in der Reaktionslösung entgegen zu wirken.

als mit 0.33 mmol Schwefel-Monomer zugesetzt wurde. Der oberste Balken des Diagramms gibt den freien Blei-Anteil in der Reaktionslösung vor der ersten Schwefel-Precursor Injektion an. Das Wachstum und die Qualität der Nanopartikel lässt sich auch über ihre Fluoreszenzeigenschaften untersuchen. Für die Fluoreszenzspektroskopie erfolgte die Anregung der Partikel mit Strahlung, die eine Wellenlänge von 822 nm hatte. Die Emissionsspektren werden im Folgenden dargestellt. In Abbildung 2.7 ist das Wachstum der PbS Kerne durch Verschiebung der Fluoreszenzpeaks zu längeren Wellenlängen deutlich abzulesen. Die Emissionsbanden sind schmal und ihre Form ist sehr symmetrisch.

Ein erfolgreiches Partikelwachstum erforderte somit neben der mehrfachen Injektion des Schwefel-Precursors ebenfalls einen hohen Anteil an freiem Blei-Monomer. Der Anteil an freiem Blei-Monomer lag immer mindestens doppelt so hoch, wie der Anteil an Schwefel jeder Schwefel-Monomer Injektion.

Vermutlich wirkt sich der Anteil an freiem Blei-Monomer auf die Kinetik der Reaktion aus. Hohe Blei-Monomerkonzentration könnten die Wachstumsgeschwindigkeit so verringern, dass die Partikel einheitlich wachsen. Das 3D-Diagramm in Abbildung 2.8 fasst die Ergebnisse zusammen, die aus den Emissionsspektren dieser Versuchsreihe gewonnen wurden. Die Bandlückenenergie wurde in diesem Fall aus dem Maximum der Emissionsbanden abgelesen. Aus den Bandlückenenergien wurden theoretische Partikeldurchmesser^[25] berechnet und gegen die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden aufgetragen. Kleine Werte für die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden deuten auf enge Größenverteilungen der Proben hin. Die Halbwertsbreiten der Pro-

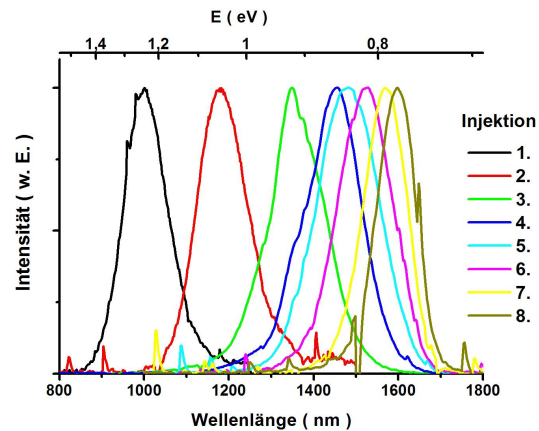


Abbildung 2.7: Emissionsspektren zur Darstellung des PbS Nanopartikel Wachstums durch Schwefel-Precursor-Injektionen bei zusätzlicher Zufügung einer Blei-Monomer Lösung. Die Emissionssignale verschieben sich mit jeder Injektion zu höheren Wellenlängen.

ben sinken mit steigendem Partikeldurchmesser. Einerseits kann dies bedeuten, dass der Partikeldurchmesser größerer Proben sehr einheitlich wurde. Andererseits ist allerdings auch zu bedenken, dass die Anregungswellenlänge von 822 nm gegebenenfalls nicht mehr alle Partikel der Probe zur Emission von Licht anregte. Die TEM-Bilder Galerie in Abbildung 2.9 zeigt einen Auszug aus der Versuchsreihe. Exemplarisch gezeigt werden die Partikel nach der ersten, der vierten und der letzten Injektion (von links nach rechts). Die Partikel sind bei allen drei Proben sehr einheitlich. Sie ordnen sich regelmäßig hexagonal in zwei Dimensionen an.

Um die Kristallinität der Partikel zu zeigen, wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt. Alle Diffraktogramme der Proben dieser Wachstumsreihe lieferten die für Galena typischen Reflexe der Natriumchlorid Struktur ($Fm\bar{3}m$). Die Reflexbreite sank erwartungsgemäß während des Wachstums mit steigendem Partikeldurchmesser. Das in Abbildung 2.10 schwarz dargestellte Diffraktogramm der kleinsten Probe dieser Reihe ergab nach Auswertung über die Scherrer-Formel 4.2 einen Partikeldurchmesser von 3.4 nm, während aus dem Diffraktogramm der Partikel nach der 8. Injektion ein Durchmesser von 7.6 nm berechnet wurde. Die Partikel wuchsen nach Auswertung dieser Daten im Verlauf von 8 Schwefel-Injektionen um 4.2 nm. Bei einem Vergleich der Diffraktogramme der nanokristallinen Proben mit dem Vergleichsdiffraktogramm wurden Textur-Effekte des (220) Reflexes festgestellt. Hiervon deutlich betroffen waren die Proben nach der 5. und 7. Injektion. Auf die Ursache dieser Textur-Effekte wird an späterer Stelle eingegangen (Kapitel 2.1.1.5, Abbildung 2.13).

Die synthetisierten anorganischen Nanopartikel wurden von einer organischen Schicht aus Tri-*n*-oktylphosphan (TOP) und Ölsäure umgeben. Anhand von Röntgen-Photoelek-

2 Ergebnisse und Diskussion

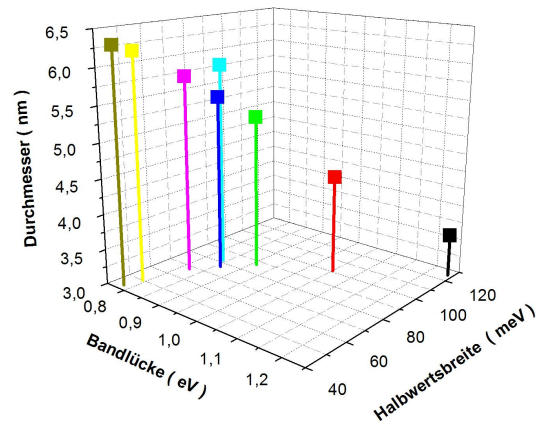


Abbildung 2.8: Das 3D-Diagramm beinhaltet Daten, die aus den Emissionsspektren gewonnen wurden. Für alle 8 Partikeldurchmesser wurden die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden gegen die Bandlückenenergien und daraus ermittelten theoretischen Durchmessern aufgetragen.

tronen-Spektroskopie (XPS) konnte gezeigt werden, dass die Schwefel-Oberflächenatome der Partikel durch TOP Moleküle stabilisiert werden, während die Ölsäure Blei-Oberflächenatome passiviert.^[115]

Mit der hier vorgestellten Variation der Synthese können qualitativ sehr hochwertige PbS-Nanopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern hergestellt werden, die durch ihre größenabhängigen optischen Eigenschaften den IR- und NIR-Wellenlängenbereich von etwa 900 - 1600 nm abdecken. Die Partikel hatten Durchmesser von etwa 3.5 bis 7.5 nm.

Das weitere Wachstum von Partikeln mit Durchmessern um 7.5 nm erwies sich in weiteren Studien durch die Mehrfachinjektion beider Monomere als schwierig. In hier nicht dargestellten Versuchsreihen stellte sich heraus, dass der Durchmesser nur noch geringfügig stieg wobei sich die Größenverteilung der Probe verschlechterte. Um PbS Nanopartikel mit Durchmessern oberhalb von 7.5 nm herzustellen musste nach einer weiteren Alternative gesucht werden.

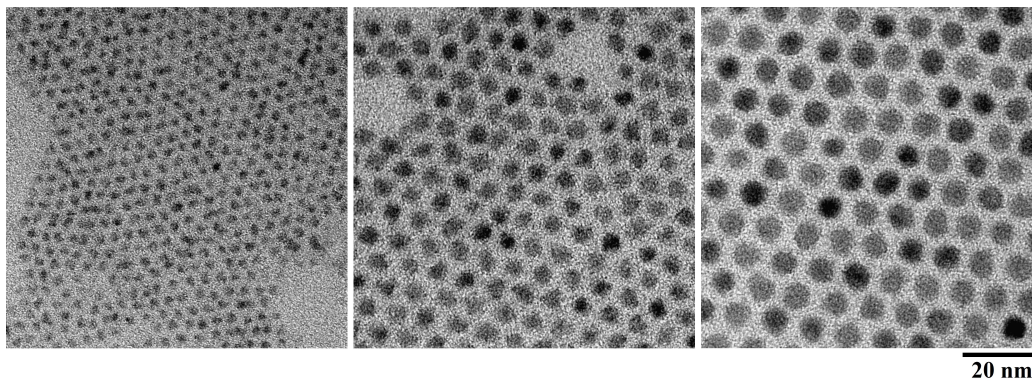


Abbildung 2.9: Die TEM-Bilder Galerie zeigt exemplarisch drei Proben dieser Versuchsreihe. Die Aufnahme links im Bild stammt von Partikeln, die nach der ersten Schwefel-Precursor Injektion entstanden. Das mittlere Bild zeigt die Probe nach der vierten und das rechte Bild nach der letzten Schwefel-Precursor Injektion.

2 Ergebnisse und Diskussion

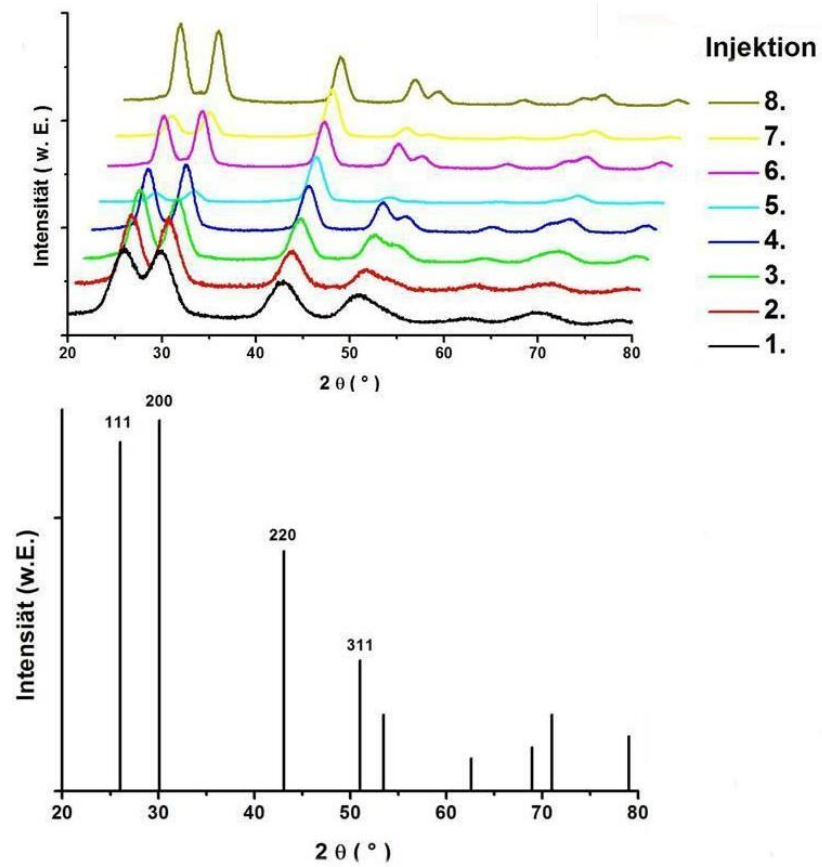


Abbildung 2.10: Oben zu sehen sind Diffraktogramme der Proben, die durch die Zugabe beider Monomer-Lösungen hergestellt wurden. Unten: Diffraktogramm einer makroskopischen Vergleichsprobe von PbS (Galena).^[114]

2.1.1.4 Fluoreszenzquantenausbeute

Vermessen wurde eine bei 100 °C durch einmalige Injektion der Schwefel-Precursor-Lösung (0.33 mol/L Bis-(trimethylsilyl)-sulfid in TOP) hergestellte PbS Probe. Diese Probe entspricht der Probe, deren Absorptionsspektrum in Abbildung 2.5 schwarz dargestellt ist. Sie repräsentiert die PbS-Kerne, die durch weitere Injektionen beider Monomere in späteren Versuchen wuchsen. Die Partikel hatten einen mittleren Partikeldurchmesser von etwa 3.5 nm. Als IR-Standard diente IR125.

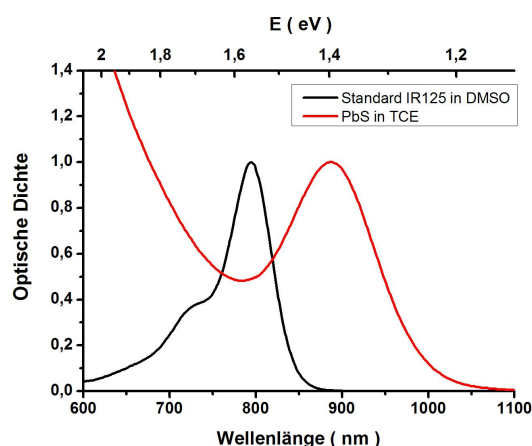


Abbildung 2.11: Absorptionsspektren des Standards IR125 und einer PbS Probe mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 3.5 nm.

Abbildung 2.11 zeigt die Absorptionsspektren des Standards IR125 und der oben genannten PbS Probe. Das Spektrum der Partikel hat eine deutliche Bande bei etwa 890 nm wohingegen der Standard sein Absorptionsmaximum bei 795 nm hat. Die Emissionsspektren der beiden Proben werden in Abbildung 2.12 gezeigt.

Der Mittelwert der Fluoreszenzquantenausbeute aus drei Messungen für die PbS Nanopartikel betrug $46 \% \pm 5\%$.

Anzumerken ist, dass die Partikel über Jahre hinweg stabil sind, ohne ihre Eigenschaften zu ändern. Dies gilt sowohl für die Lagerung von kolloidalen Lösungen als auch für Pulver bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss.

Zeitgleich mit den bis hierher beschriebenen experimentellen Ergebnissen wurde von Hines et al. eine ähnliche Reaktionszusammensetzung zur Herstellung von PbS Nanopartikeln veröffentlicht.^[56, 57] Das Partikelwachstum nach Hines ist sowohl vom Öl-säure zu Blei Verhältnisses als auch von der Injektionstemperatur abhängig. Kleinere

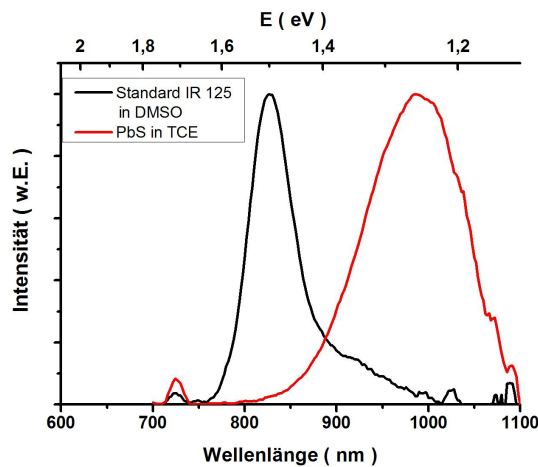


Abbildung 2.12: Emissionsspektren des Standards IR125 und der PbS-Nanopartikel nach einmaliger Schwefel-Injektion. Von dieser Probe wurde die Quantenausbeute bestimmt.

Partikel entstehen durch eine Verdünnung des Ölsäure zu Blei Verhältnisses mit Octadecen auf ein Verhältnis von 4/2, oder aber durch eine niedrigere Injektionstemperatur. Die synthetisierten Partikel wiesen eine Polydispersität von 12% auf, hatten eine Elektrolumineszenz-Quantenausbeute von 1.2%. Die Fluoreszenzquantenausbeute relativ zum Standard IR125 in Dimethylsulfoxid betrug rund 20%.

Diese Veröffentlichung, die bei ähnlichen Reaktionsbedingungen eine andere Synthesestrategie verfolgt unterstreicht die Qualität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel.

2.1.1.5 Teilchenwachstum unter dem Einfluss eines inerten Monomers

Diese Synthesestrategie sollte die Synthese durch Mehrfachinjektion beider Monomere vereinfachen und außerdem Partikel mit größeren Durchmessern bei engen Größenverteilungen liefern. Die Auswirkung eines sinkenden Anteils an freiem Blei-Monomer in der Reaktionslösung während der mehrfachen Schwefel-Precursor Injektion sollte durch ein Inertes Monomer ausgeglichen werden. Dies sollte die Synthese dahingehend vereinfachen, dass nur noch ein Monomer, und zwar der Schwefel-Precursor in periodischen Zeitintervallen zugegeben werden muss, um ein einheitliches Partikelwachstum zu steuern. Das inerte Monomer sollte als zusätzliches Additiv in der Reaktionslösung die gesamte Monomerkonzentration erhöhen und während der Nukleations- und Wachstumsphase nicht verbraucht werden, um das Partikelwachstum kinetische zu kontrollieren.

Als Quelle für das inerte Monomer wurde Di-cobaltoctacarbonyl verwendet. Die Kon-

zentration des Di-cobaltoctacarboxyls im Reaktionsansatz betrug 0.02 mol/L und es wurde während der Konditionierung des Reaktionsansatzes zu Cobaltoleat umgesetzt. Der in diesem Verfahren angewendete Schwefel-Precursor Thioacetamid ist im Vergleich zum bisher untersuchten Bis-(trimethylsilyl)-sulfid weniger reaktiv. Dies zeigte sich durch eine verzögerte Nukleation nach der Injektion des Schwefel-Precursors. Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C trat eine Verfärbung der Reaktionslösung erst etwa zwei Minuten nach der Injektion auf.

Die Synthesekomponenten sind der Reaktionslösung, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, sehr ähnlich. Die Injektionstemperatur betrug 100 °C und der Schwefel-Precursor wurde in einem zeitlichen Intervall von fünf Minuten zugesetzt. Hier wird anstelle eines Ölsäure Überschusses von 2.35 in Bezug auf Blei ein Überschuss von 5.1 eingesetzt, um ebenfalls das Di-cobaltoctacarboxyl mit Ölsäure komplexieren zu können.^[116] Gleichzeitig wurde weniger von dem zweiten Liganden Tri-*n*-oktylphosphan verwendet, um das Reaktionsvolumen nicht zu verändern. Die Reaktion hat zu Beginn einen knapp 12 fachen Blei Überschuss bezogen auf die erste Schwefel-Precursor Injektion.

Nach 5 facher Injektion des Schwefel-Precursors, die jeweils 0.2 mmol des Precursors enthielten, entstanden kristalline Nanopartikel, deren Beugungsreflexe in Abbildung 2.13 oben zu sehen sind.

Abbildung 2.13 zeigt im oberen Teil zwei Diffraktogramme von einer nanokristallinen Probe nach unterschiedlichen Reinigungsschritten. Die Reinigung der Partikel erfolgte durch unterschiedlich häufig vorgenommenen Fällungen mit Ethanol. Die Partikel, von welchen die Reflexe stammen, unterscheiden sich ausschließlich durch diese Anzahl an Reinigungsschritten. Das graue Diffraktogramm stammt von Partikeln, die drei Reinigungsprozesse durchliefen, während es bei den Partikeln, die das rotbraune Diffraktogramm lieferten, fünf waren.

Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme zeigt unterschiedliche Intensitäten des (220) Reflexes, was auf Textur-Effekte hinweist. Außerdem zeigt das Diffraktogramm der weniger gereinigten Partikel (grau) kleine regelmäßig auftretende Reflexe zwischen 20 bis 40 °. Diese regelmäßigen Reflexe erstreckten sich bis zu 2 °, dem Start der Messung. Reflexe bei kleinen Winkeln deuten auf eine größere Elementarzelle hin. Diese kann zum einen durch zueinander regelmäßig angeordnete Nanopartikel, durch Wasserstoffbrücken zwischen organischen Liganden oder aber kristallisiertes Bleioleat entstanden sein.^[117] Textur-Effekte des (220) Reflexes traten auch bei der Synthese mit Bis-(trimethylsilyl)-sulfid auf (siehe Abbildung 2.10).

Durch die Präparationsmethode der Proben für die Röntgendiffraktometrie können sich die Nanopartikel auf dem Verwendeten Messträger ausrichten. Die erhöhte Intensität des (220) Reflexes, der weniger gereinigten Probe, ist auf eine bevorzugte Orientierung der Nanopartikel mit ihren (110) Netzebenen parallel zum Messträger zurück zu führen. Dadurch wird die Intensität des betreffenden Reflexes verstärkt, ohne das

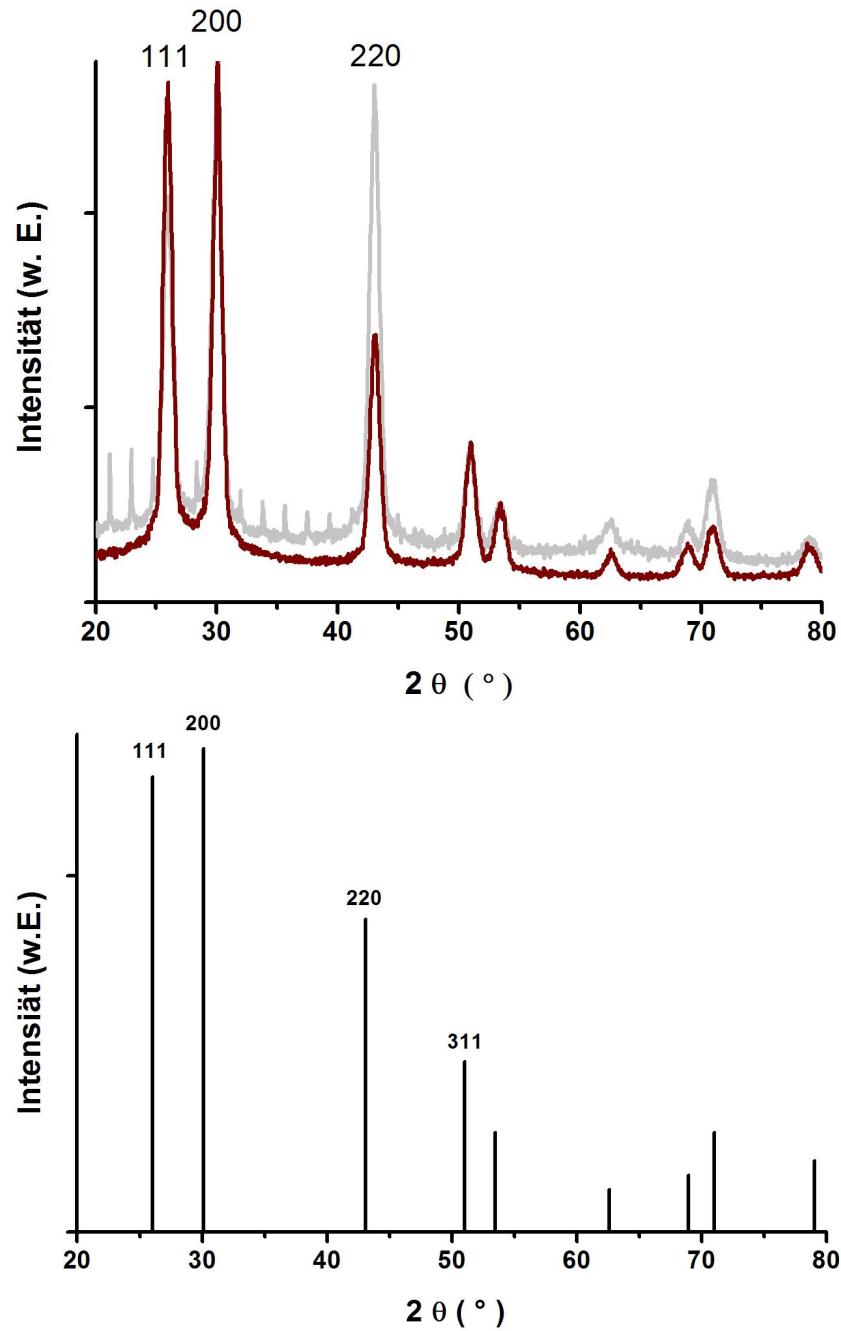


Abbildung 2.13: Die Abbildung oben zeigt zwei Diffraktogramme von nanokristallinen Proben nach unterschiedlichen Reinigungsstufen. Die graue Kurve stammt von dreifach gereinigten Partikeln, wohingegen die rotbraunen Kurve fünfmal gereinigt wurden. Deutlich zu erkennen ist, dass die Textur-Effekte bei häufigerer Aufreinigung sinken. Die unten abgebildeten Reflexe stammen von einem Vergleichsdiffraktogramm von makroskopischem PbS (Galena).^[114]

sich dabei seine Halbwertsbreite ändert.

Textur-Effekte werden häufig durch unterschiedliche Verhältnisse kristallographisch nicht äquivalenter Flächen der untersuchten Probe erklärt. So zeigen Proben von plättchenförmigen Kristalliten Textur-Effekte, da sich die Kristall-Plättchen parallel zur Substratoberfläche anordnen.^[67, 68, 69]

Aufgrund der Morphologie des Galena Einkristalls (siehe Abbildung 2.15) sind bei den PbS Nanopartikeln äußere Flächen der drei Netzebenen (100), (110) und (111) zu erwarten. Hat eine dieser Flächen, bei Textur-Effekten des (220) Reflexes sind dies die (110) Flächen, einen höheren Oberflächenanteil als die anderen, kann dies zu Textur-Effekten führen. Da es sich bei den Nanopartikeln aber nicht um „nackte“ Kristalle handelt, kann auch die Liganden-Hülle für die Textur-Effekte verantwortlich sein. Zur Klärung der Ursache für die Textur-Effekte wurden die PbS Partikel nach verschiedenen häufig durchgeführten Reinigungsprozessen erneut gemessen.

Dabei wurde festgestellt, dass nach fünf Reinigungsprozessen keine Textur-Effekte mehr auftraten. Mit der Annahme, dass der Anteil an Oberflächen stabilisierenden Liganden bei jedem Reinigungsprozess sank, kann gefolgert werden, dass eine dicht gepackte Liganden-Hülle zu den beobachteten Textur-Effekten führte. Diese Folgerung impliziert, dass die Tendenz zur Selbstorganisation der Nanopartikel mit abnehmender Dichte der oberflächengebundenen Liganden sank. Es sei erwähnt, dass sich die Partikel auch nach fünf Reinigungsschritten einwandfrei kolloidal lösten, da der Ligandenanteil auf der anorganischen Partikeloberfläche offensichtlich immer noch hoch genug war und für eine ausreichende Stabilisierung der Kristallite sorgte.

Das im unteren Teil der Abbildung 2.13 dargestellte Diffraktogramm stammt von einer makroskopischen PbS Vergleichsprobe.^[114] Ein Vergleich der Reflexe mit den Diffraktogrammen der Nanopartikel zeigt die Übereinstimmung mit der kubischen Natriumchlorid Kristallstruktur von makroskopischem PbS. Aus der Reflexbreite der Nanopartikel Probe ergab sich nach der Scherrer-Formel 4.2 ein mittlerer Partikeldurchmesser von 9.6 nm.

Das Absorptionsspektrum der dreifach gewaschenen Probe ist in Abbildung 2.14 rot dargestellt. Es gibt einen steilen Anstieg der Absorptionskurve durch das Maximum des $1S_e-1S_h$ -Übergangs bei 2130 nm, was näherungsweise einer Bandlückenenergie von 0.58 eV entspricht. Daraus läßt sich theoretisch ein Partikeldurchmesser von 10 nm berechnen.^[25] Außerdem hat das Absorptionsspektrum mehrere Schultern bei kürzeren Wellenlängen. Die Schulter bei 1680 nm wird einem Übergang zu einem diskreten höheren exzitonischen Niveau zugeordnet.

Die Partikel wurden durch fünffache Schwefel-Precursor Injektionen hergestellt. Außerdem enthält die Abbildung das schwarze Absorptionsspektrum einer Probe, die durch vierfache Schwefel-Precursor Injektion hergestellt wurde. Der Übergang zum ersten angeregten Zustand liegt bei 1900 nm, was einer Bandlücke von 0.65 eV entspricht und einen theoretisch berechneten Partikeldurchmesser von 8.3 nm ergab. Auch

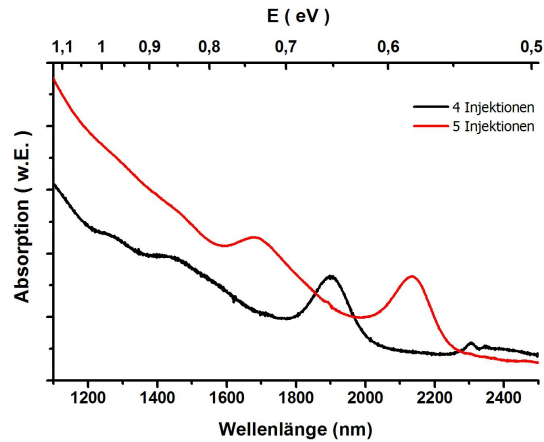


Abbildung 2.14: Gut strukturierte Absorptionsspektren von Nanopartikeln, die nach vier und nach fünf Schwefel-Precursor Injektionen entstanden.

dieses Absorptionsspektrum ist gut strukturiert.

Zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Probe bezüglich Form und Durchmesser wurden TEM Untersuchungen an den dreifach gewaschenen Partikeln, die nach fünf Schwefel-Precursor Injektionen entstanden waren, durchgeführt.

In Abbildung 2.15a ist die regelmäßige Anordnung der nahezu monodispersen Nanopartikel in zwei Dimensionen zu sehen. Die primären kristallinen Baueinheiten sind einheitlich zueinander ausgerichtet und folgen gemeinsamen kristallographischen Koordinaten. Durch die hexagonale Anordnung wird jedes Teilchen von sechs Nachbarn umgeben. Ein in Abbildung 2.15a oben links abgebildeter Ausschnitt des Elektronenbeugungsbilds zeigt die typischen Galena Beugungsringe. Die Beugungsringe sind in 6 Abschnitte mit stärkerer Intensitätsverteilung unterteilt, was aus der Anordnung der Partikel zueinander resultiert. Kleinere Unterschiede in Form oder Größe der Nanopartikel werden toleriert und in die Struktur integriert, wobei sich Partikel mit geringerem Durchmesser am Rand des Ensembles befinden.

Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 2.15b zeigt ein einzelnes Nanopartikel. Laut FFT ist die (100) Kristallfläche dem Leser zugewandt und bildet somit die mittlere Fläche. Unter Ausnutzung der Konturen des Nanopartikels und des Wissens über die kristallographische Orientierung wurden schwarze Linien in die HRTEM-Aufnahme eingezeichnet. Diese Linien sollen den Habitus des Nanopartikels veranschaulichen. Die äußeren Facetten des in 2.15c gezeigten Kristalls stimmen gut mit dem in Abbildung 2.15c dargestellten Computer-Modell des Galena-Einkristalls überein. Bei einem Vergleich des Nanopartikels mit dem Modell ist zu beachten, dass die beiden in unterschiedlichen Orientierungen abgebildet sind. Bei dem Computer-Modell ist dem Leser

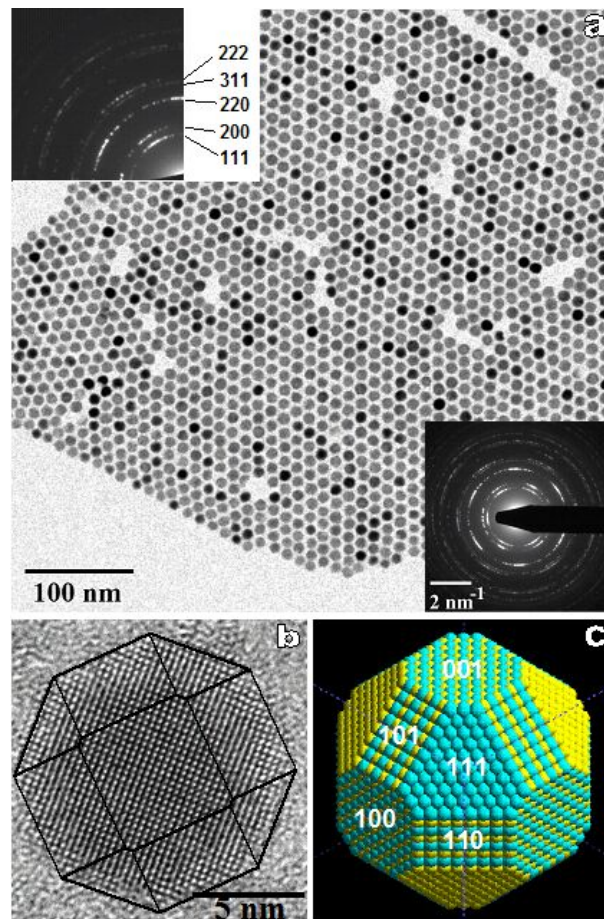


Abbildung 2.15: Abbildung a zeigt eine TEM-Aufnahme der größten Probe. Die nahezu runden PbS Nanopartikel sind in 2 D hexagonal zueinander angeordnet. Der Ausschnitt rechts unten zeigt die Elektronenbeugung der Nanopartikel. Links oben zu sehen ist ein 90° Ausschnitt dieser Beugung mit Induzierung für die kubische Natriumchlorid Struktur von Galena. Abbildung b zeigt eine HRTEM-Aufnahme von einem Partikel mit Blick auf die (100) Kristallfläche. Ein Einkristall-Modell für Galena ist in c zu sehen.

die (111) Fläche zugewandt.

FFT Untersuchungen mehrerer HRTEM-Aufnahmen zeigten, dass es zu einer leicht bevorzugten Orientierung der Nanopartikel auf dem TEM-Grid kommt. Über das gesamte Grid wurde eine Orientierung mit Blick auf die (100) und (110) Kristallflächen etwas häufiger festgestellt, als auf die (111) Fläche.

Die hier auftretenden Textur-Effekte können in Beziehung zu den bei der Röntgendiffraktometrie registrierten bevorzugten Orientierungen gestellt werden, die in Abbildung 2.13 deutlich zu erkennen waren. Bei der Röntgendiffraktometrie kam es zur bevorzugten Orientierung der (110) Kristallflächen waagrecht zum Substrat und diese Flächen waren ebenfalls auf dem TEM-Grid leicht häufiger parallel zum Substrat ausgerichtet. Die mit dem TEM untersuchte Probe entspricht den Partikeln nach drei Reinigungsprozessen. Die bevorzugte Orientierung ist daher eher den Wechselwirkungen zwischen den Liganden-Hüllen einzelner Partikeln zuzuschreiben, als Wechselwirkungen mit dem Substrat.

XPS Ergebnisse für PbS^[115] liefern Informationen über die Oberflächenpassivierung der Partikel. Blei-Oberflächenatome werden durch Ölsäure und Schwefel-Oberflächenatome durch TOP stabilisiert. Das Galena-Einkristall-Modell hat Facetten (siehe Abbildung 2.15c) aus drei verschiedenen Kristallebenen. Dies sind die {111}, {110} und {100} Ebenen. Die Oberflächenatome können nun abwechselnd Reihen aus Pb und S Atomen bilden, oder aber, wie bei den {111} Kristallebenen, nur mit einer der beiden Komponenten abschließen. Idealerweise werden die {111} Kristallflächen jeweils von nur einer Sorte Ligand passiviert, je nach dem, ob die Oberfläche mit Pb- oder S-Atomen abschließt. Hieraus kann eine anisotrope Bedeckung der Partikeloberfläche mit den unterschiedlichen Liganden resultieren, die wiederum zu den beobachteten Textur-Effekten führen können.

Um eine statistisch relevante Aussage über die Größenverteilung der Probe zu erreichen, wurden 1140 PbS-Nanopartikel der Probe nach 5 Schwefel-Precursor Injektionen anhand von TEM-Aufnahmen vermessen. Das in Abbildung 2.16 gezeigte Größenverteilungshistogramm hat die Form einer Gauß'schen Normalverteilung. Die Auswertung ergibt einen mittleren Partikeldurchmesser von 11.2 nm. Die Standardabweichung berechnet sich zu 5.8%. Bisher veröffentlichte Ergebnisse beschreiben Proben mit kleinerem Partikeldurchmesser, also auch kürzeren Wachstumsphasen, und Standardabweichungen zwischen 10 - 15%.^[56, 57]

Die Synthese konnte somit durch die Zugabe eines inerten Monomers dahingehend vereinfacht werden, dass nur noch ein Monomer (hier der Schwefel-Precursor) während der Synthese zugegeben werden musste. Diese Vereinfachung liefert Proben mit enger Größenverteilung einheitlichen Partikelformen und Durchmessern bis zu 11 nm.

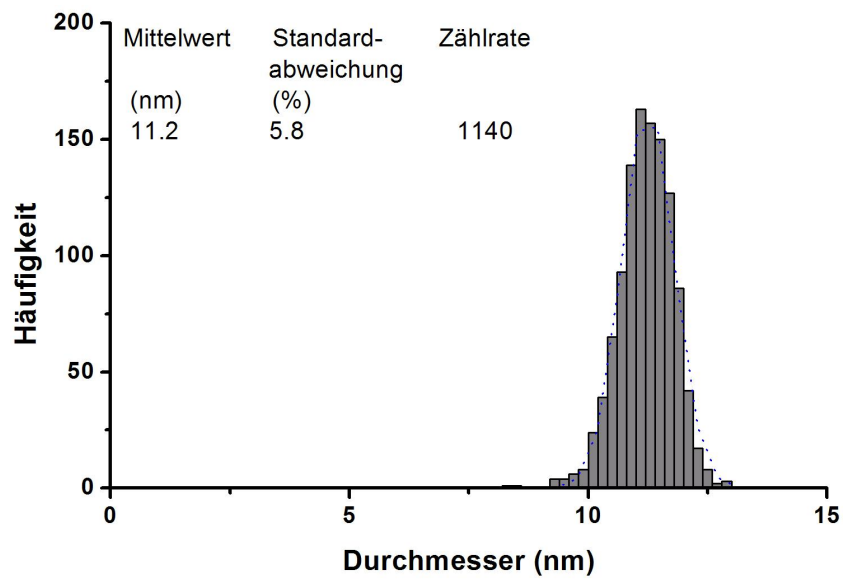


Abbildung 2.16: Größenverteilungshistogramm der Probe nach 5 Schwefel-Precursor Injektionen. Zur Ermittlung des Durchmessers der Nanopartikel wurden 1140 Partikel auf TEM-Bildern gezählt. Die Auszählung erfolgte mit dem Programm ImageJ.^[118]

2.1.2 Wachstum von anisotrop geformten Partikeln

Bisher synthetisierte anisotrope PbS-Nanopartikel wuchsen bevorzugt entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtung.^[33, 112, 119, 120] Eine Synthese in wässriger Lösung konnte Nanobänder mit Breiten zwischen 30 - 100 nm und Längen, die von einigen hundert Nanometer bis einigen Mikrometern variierten, hergestellt werden. Die Proben enthielten neben Nanobändern auch kürzere Nanostäbchen und anders geformte Partikel, wie beispielsweise Nanodendrite.^[121] PbS Nanostäbchen konnten ebenfalls in einer Polymermatrix hergestellt werden, die nicht nur als Templat sondern auch als Ligand fungierte.^[119, 120] Die resultierenden Nanostäbchen waren sehr uneinheitlich bezüglich ihrer Breite und Länge. Ebenfalls polydisperse Nanostäbchen konnten durch eine organometall Synthese, die Ethylendiamin als Ligand nutzt, hergestellt werden. Die Nanostäbchen hatten Breiten zwischen 70 - 160 nm und die Längen variierten zwischen 150 - 700 nm.^[122]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Herstellung kolloidal löslicher, elongierter PbS Nanopartikel unterschiedlichste Liganden-Kombinationen untersucht.

Die nun vorgestellte Synthese verwendete einen Liganden-Mix bestehend aus Ölsäu-

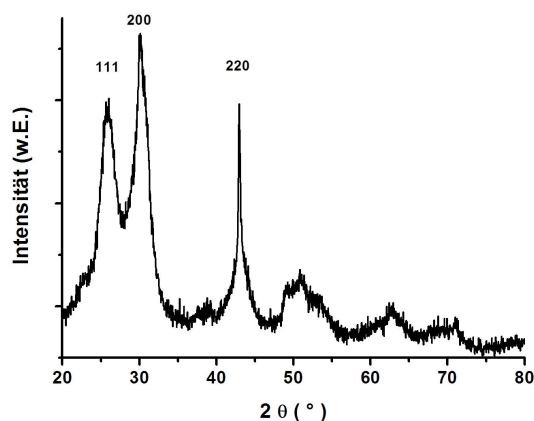


Abbildung 2.17: Diffraktogramm einer anisotrop gewachsenen Probe, die bei einer Injektionstemperatur von 100 °C hergestellt wurde. Das anisotrope Kristallwachstum ist an den unterschiedlichen Reflexbreiten abzulesen. Der (220) Reflex ist gegenüber allen anderen deutlich schmaler.

re, TOP, Tri-*n*-oktylphosphanoxid (TOPO) und Oleylamin. Die Konzentration des Bleis in der Reaktionslösung betrug 0.13 mol/L. Der Ölsäure Anteil lag 2.3 fach über dem Blei Anteil und somit nur knapp über der erforderlichen Menge von 2/1 (Ölsäure/Blei) zur Herstellung des Blei-Precursors Bleioleat. Die Konzentration des Liganden TOP lag 1.8fach und die des TOPOs 2.2fach über dem Anteil an Ölsäure in der Reaktionslösung. Als Lösungsmittel wurde Diphenylether eingesetzt. Thioacetamid war der Schwefel-Precursor bei dieser Synthese. Es wurde vor der Injektion in dem vierten und letzten

2 Ergebnisse und Diskussion

Liganden Oleylamin mit einer Konzentration von 0.2 mol/L gelöst. Blei wurde bezogen auf den Schwefel-Precursor in 17fachem Überschuss eingesetzt. Zur Nukleation war eine Injektionstemperatur von mindestens 75 °C erforderlich. Das in Abbildung 2.17 dargestellte Diffraktogramm stammt von Partikeln, die bei einer Injektionstemperatur von 100 °C und einer Reaktionszeit von fünf Minuten entstanden.

Das in Abbildung 2.17 dargestellte Diffraktogramm weist auf ein bevorzugtes Wachstum entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung hin, da der (220) Reflex sehr viel schmaler ist, als die übrigen. Mit der Scherrer-Formel 4.2 wurde mit der Halbwertsbreite des (220) Reflexes ein Partikeldurchmesser von 21 nm berechnet, wohingegen sich bei der Auswertung des (200) Reflexes ein Partikeldurchmesser von 4.4 nm ergab.

Die in der TEM-Aufnahme der Abbildung 2.18 zu sehenden elongierten Nanopartikel

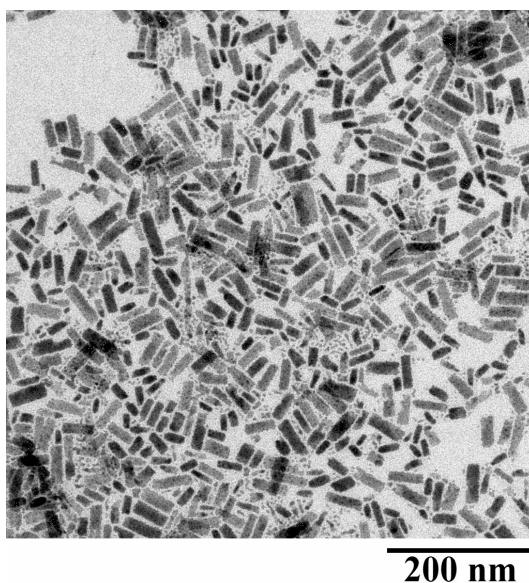


Abbildung 2.18: Die TEM-Aufnahme der Probe zeigt eindeutig elongierte PbS Nanopartikel. Neben den elongierten Partikeln liegen ebenfalls viele, vergleichsweise kleinere, PbS Nanostrukturen vor.

haben eine rechteckige Grundform. Die elongierten Nanopartikel variieren hinsichtlich ihrer Länge und Breite. Die meisten Partikel haben Längen um 50 nm bei Breiten um 10 nm. Die Abweichung zu den mit der Scherrer-Formel aus den Diffraktogrammen berechneten Durchmessern sind auf die Polydispersität der Probe zurück zu führen. Aufgrund ihres geringen Kontrastes in den TEM-Aufnahmen wird angenommen, dass es sich bei diesen elongierten Partikeln um PbS-Nanoplättchen handelt.

Mit dieser Synthese konnten durch die Kombination von vier verschiedenen Liganden elongierte PbS Nanopartikel, die zu einem hohen Anteil aus $\{110\}$ Netzebenen beste-

hen, hergestellt werden.

2.1.2.1 Einfluss der Injektionstemperatur

Unter den zuvor beschriebenen Synthesebedingungen wurde der Einfluss der Injektionstemperatur auf das anisotrope Partikelwachstum untersucht. Wurde die Injektionstemperatur auf 130 °C erhöht, blieb ein anisotropes Kristallwachstum erhalten. Die Reaktionszeit betrug eine Minute. Auch das Diffraktogramm dieser Probe zeigt einen schmalen (220) Reflex im Vergleich zu den anderen Reflexen.

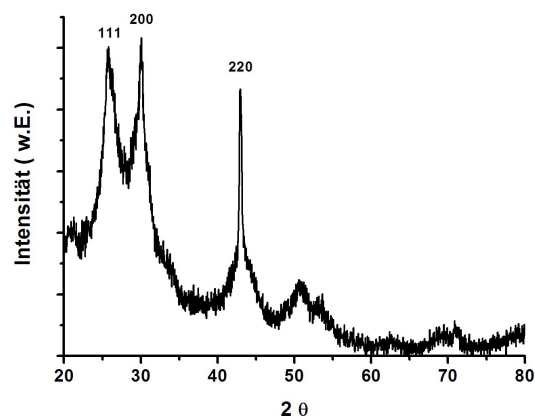


Abbildung 2.19: Diffraktogramm der anisotrop gewachsenen Probe, die bei einer Injektionstemperatur von 130 °C hergestellt wurde. Das anisotrope Kristallwachstum ist an den unterschiedlichen Reflexbreiten abzulesen. Der (220) Reflex ist gegenüber allen anderen schmaler.

Die TEM Aufnahmen 2.20 zeigen Partikel von Proben, die bei unterschiedlichen Injektionstemperaturen hergestellt wurden. Die Probe links im Bild stammt von einer Synthese, bei der die Injektionstemperatur 130 °C betrug, während die Probe rechts im Bild bei 100 °C hergestellt wurde. Die Probe links im Bild zeigt einheitlichere Partikel. Sowohl die elongierten Nanopartikel als auch die kleineren Kugeln sind sich jeweils sehr ähnlich. Die Kugeln haben nahezu die gleiche Form und Größe wodurch sie sich hexagonal zueinander anordnen. Die Stäbchen unterscheiden sich zwar stark hinsichtlich ihrer Längen, die bis zu über 100 nm betragen kann, jedoch ist die Breite der Stäbchen mit 7 bis 10 nm eher einheitlich. Allerdings entstanden vergleichsweise wenig elongierte Partikel. Bei den elongierten Partikeln kann es sich um Plättchen oder Stäbchen handeln, da der Bildkontrast stärker ist, als bei den Partikeln rechts im Bild.

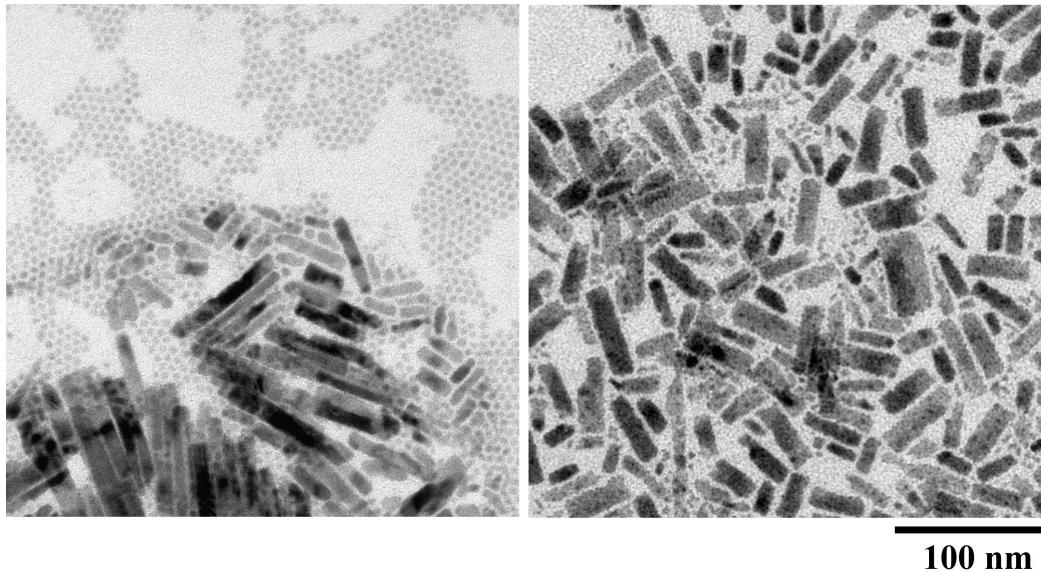


Abbildung 2.20: Die beiden TEM-Aufnahmen stammen von Proben, die bei einer Injektionstemperatur von 130 °C (links) bzw. 100 °C (rechts) hergestellt wurden. Beide Proben zeigen elongierte PbS Nanopartikel. Neben den elongierten Partikeln liegen ebenfalls winzige PbS Nanostrukturen in der Probe vor.

Um zu sehen, wie sich eine niedrigere Injektionstemperatur auf ein anisotropes Partikelwachstum auswirkte, wurde die Synthese ebenfalls bei einer Injektionstemperatur von 90 °C wiederholt.

Die Abbildung 2.21 veranschaulicht das Stäbchenwachstum. Zu erkennen ist das Zusammenwachsen (hellere Bereiche der Stäbchen) von jeweils eher kugelförmigen Ausgangsbauereinheiten. Die TEM-Aufnahme zeigt Stäbchen mit drei nahezu runden dunkleren Bereichen, die durch zwei hellere, elongiert wirkende Zwischenstücke verbunden werden. Dies erweckt den Eindruck, als wären drei Partikel durch Anlagerung zusätzlichen Materials im Zwischenraum zusammengewachsen. Der unterschiedliche Kontrast kann auf verschiedene Schichtdicken, oder aber unterschiedlicher kristallographischer Ausrichtungen der Bereiche des elongierten Partikels zum Elektronenstrahl des TEMs erklärt werden. Die Stäbchen haben Längen zwischen 22 und 26 nm bei Breiten von 2.5 bis 3 nm. Der Stäbchen Anteil während dieser Phase des Wachstums ist allerdings als sehr gering zu betrachten.

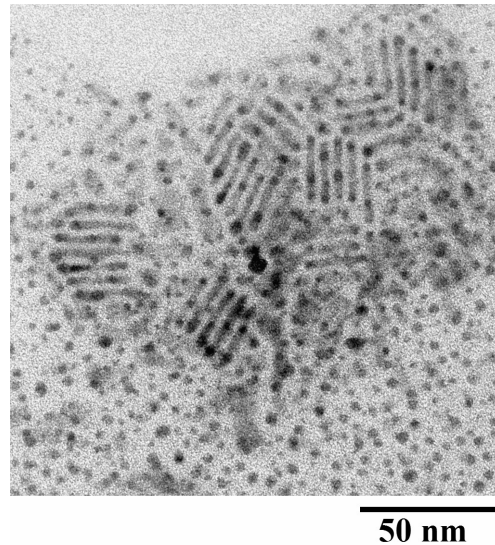


Abbildung 2.21: Die TEM-Aufnahme der Probe zeigt hellere und dunklere Abschnitte der elongierten Partikel, die wahrscheinlich auf Unterschiede in der Dicke der Stäbchen, oder aber durch Polykristallinität hervorgerufen werden.

2.1.3 Reaktionskomponenten

Um den Einfluss der Liganden auf das anisotrope Partikelwachstum zu untersuchen, wurde der Anteil des Liganden TOPO 7.5fach erhöht. Die Injektionstemperatur betrug 100 °C.

Die (111) und (222) Reflexe des Diffraktogramms in Abbildung 2.22 sind im Vergleich zu den anderen Reflexen schmal. Dies deutet auf ein bevorzugtes Partikelwachstum entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung hin.

Die TEM-Aufnahme in Abbildung 2.23 ist hinsichtlich eines anisotropen Partikelwachstums wenig überzeugend. Die Probe setzt sich aus sehr verschieden geformten Nanopartikeln zusammen. Neben Plättchen, die sich stark in ihrer Breite und Länge unterscheiden, treten auch kleine Partikel auf, die beispielsweise eher kugelförmig sind. Bei der Synthese diente Bleiacetat-Trihydrat als Bleiquelle, das zunächst mit Ölsäure zum Blei-Precursor Bleioleat umgesetzt wurde. Das Acetat wird normalerweise vor der Reaktion durch Konditionierung der Reaktionslösung als Essigsäure aus dem Ansatz entfernt. Es wurde ebenfalls untersucht, wie sich dieser Anteil Essigsäure auf das Kristallwachstum auswirkte. Deshalb wurde eine Synthese ohne vorherige Konditionierung bei einer Injektionstemperatur von 100 °C durchgeführt.

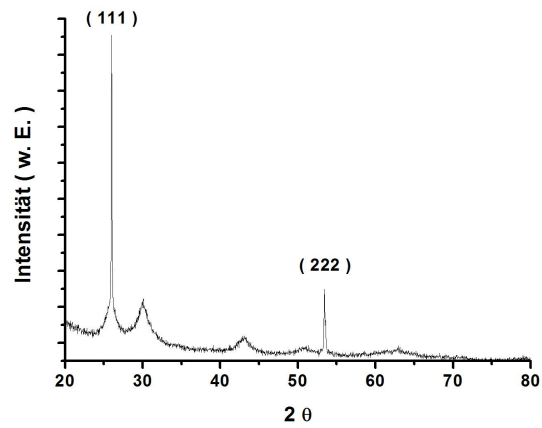


Abbildung 2.22: Diffraktogramm einer Probe, die mit einem höheren Anteil TOPO hergestellt wurde.

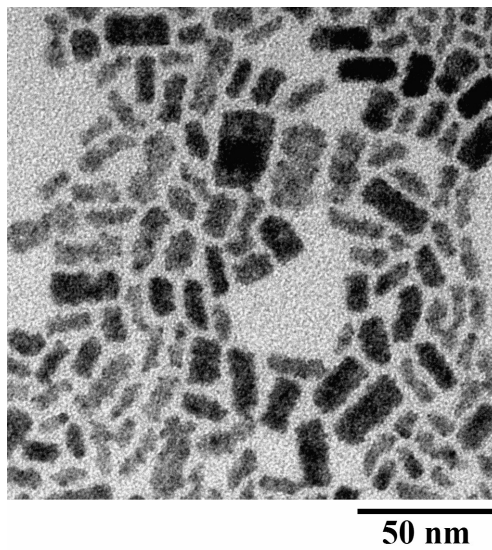


Abbildung 2.23: Die TEM-Aufnahme der Probe zeigt polydisperse Partikel. Neben einer Vielzahl verschiedener elongierter Partikel enthält die Probe auch sehr viel kleinere Strukturen.

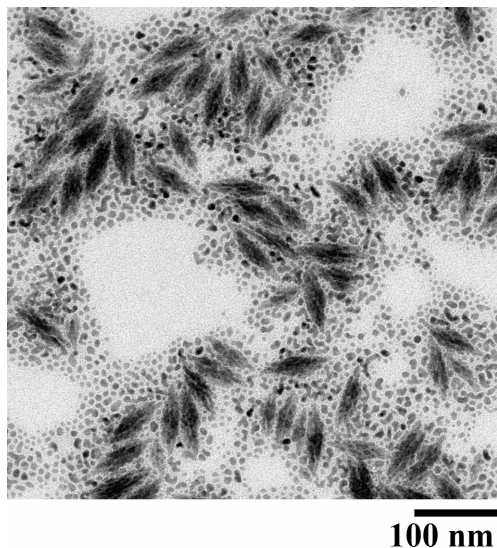


Abbildung 2.24: Die TEM-Aufnahme der Probe zeigt die Partikelform bei Anwesenheit von Essigsäure. Diese Synthese führt zur Ausbildung agglomerierter elongierter PbS Nanopartikel.

Die Abbildung 2.24 zeigt Nanostrukturen ohne facettierte äußere Gestalt. Bei diesen Nanostrukturen kann es sich um Agglomerate handeln, deren Baueinheiten stark elongiert sind. Diese können sich aus Plättchen, mit Längen zwischen 30 und 80 nm und Dicken von 2.5 - 3.5 nm, mit rauer Oberfläche zusammengesetzt haben. Dabei richteten sich die einzelnen plättchen- oder nadelförmigen Nanopartikel zueinander aus, so dass Stapel aus ungleichmäßig langen Partikeln entstanden. Die Oberflächen dieser Plättchen sind nicht sehr homogen und weniger gut strukturiert. Die elongierten Partikel weisen keine ebene Oberfläche auf. Mechanismen der Selbstorganisation könnten zur Ausbildung dieser Strukturen geführt haben, auch wenn in diesem Fall externe Kristallflächen, wie sie bei idealen kolloidalen Kristallen auftreten, durch die Nanopartikelaggregation im Wesentlichen fehlen. Ähnliche elipsoide Strukturen entstanden bei der Synthese von CuO Nanopartikeln.^[123] Zu beobachten ist deutlich, dass sich in der Mitte der spindelförmigen Agglomerate die längsten Partikel befinden (60 - 80 nm), und dass deren Länge nach außen sinkt (30 - 40 nm). Dadurch haben die Agglomerate nicht nur eine sehr einheitliche Form, sondern auch eine ähnliche Größe. Es handelt sich hier um eine Form von Überstrukturen, die zu diesem Zeitpunkt nicht erwünscht sind, weil ihre hohe Triebkraft die Ausbildung separater stäbchen- bzw. plättchenförmigen Nanopartikel unterbindet.

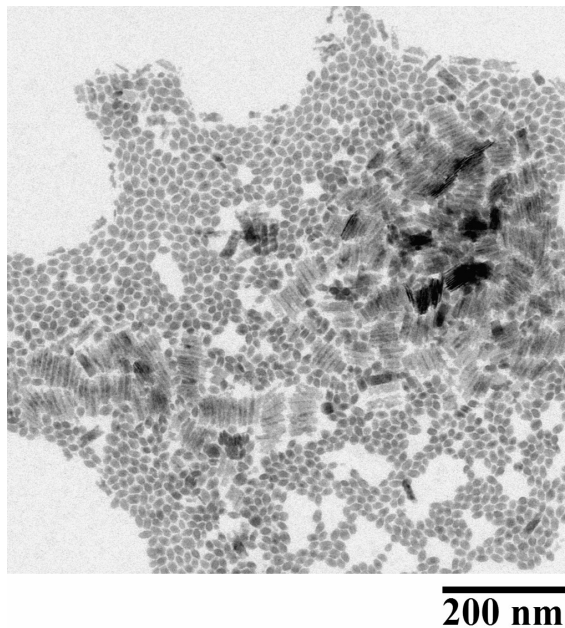


Abbildung 2.25: Die TEM-Aufnahme der Probe zeigt zwei voneinander verschiedene, dominante Partikelformen. Bei einem höheren Ölsäure-Anteil entstehen neben elongierten auch Partikel in der Form eines verlängerten Rotationsellipsoids.

Da sich die Essigsäure auf das Wachstum der Nanopartikel auswirkte wurde ebenfalls untersucht, welchen Einfluss ein höherer Ölsäure Anteil hat. Eine Steigerung um 25% beeinflusste das Ergebnis empfindlich. Wie das TEM-Bild der Abbildung 2.25 zeigt, entstanden bei einem höheren Ölsäure Anteil neben elongierten Partikeln auch Partikel mit der Form eines verlängerten Rotationsellipsoids, die sich in ihrer Form und Größe nur wenig voneinander unterschieden. Wiederum scheinen einige dieser verlängerten Rotationsellipsoide eher die Form eines Ringes zu haben, da aufgrund ihres geringen Kontrastes in der Mitte des Rotationsellipsoids von einer dünneren Nanopartikelschicht ausgegangen werden kann. Die längste Seite der Rotationsellipsoide beträgt etwa 15 nm während die kürzeste Seite etwa 9 nm aufweist. Ein Überschuss an Säure könnte erneut zu einer Agglomeration der elongierten Partikel geführt haben, da diese nur selten einzeln vorliegen. Die eher einheitlichen elongierten Strukturen liegen auf dem TEM-Grid fast ausschließlich als Stapel vor. Hierbei kam es zu einer Abfolge von mindestens 6 elongierten Strukturen. Die Stäbchen oder Plättchen haben bei einer Länge von etwa 38 nm eine Breite von etwa 9 nm.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass durch Variation der Liganden Kon-

zentrationsverhältnisse und Alkylkettenlängen der Karbonsäuren elongierte PbS-Nanopartikel hergestellt werden konnten. Die Ergebnisse legen die Annahme nahe, dass die Partikelform stark von den Ligandenverhältnissen abhängt. Bleifettsäuren können allgemein in Schichtstrukturen kristallisieren.^[117] Sollte der Reaktionsansatz bei bestimmten Ligandenverhältnissen zu Schichten koordiniertes Bleioleat enthalten, kann es zu einem direkten elongierten Partikelwachstum durch einen „Templat-Effekt“ des Bleioleats bei Injektion des Schwefel-Precursors gekommen sein.

Alle dargestellten Proben resultierten aus einer Synthese, die Thioacetamid als Schwefel-Precursor verwendete. Ein Wechsel des Schwefel-Precursors führte in hier nicht dargestellten Ergebnissen zum Verlust der elongierten Partikelform und es entstanden sehr uneinheitliche kugelförmige Partikel. Als weitere Schwefel-Precursor wurden elementarer Schwefel und Bis-(trimethylsilyl)-sulfid in Oleylamin sowie Schwefel in TOP getestet. Ebenfalls negativ auf ein elongiertes Partikelwachstum wirkte sich ein Wechsel des Lösungsmittels von Thioacetamid aus. Wurde das Thioacetamid nicht in Oleylamin sondern in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst, entstanden ebenfalls kugelige, unterschiedlich große Partikel. Ein Wechsel des Lösungsmittels von Diphenylether auf Squalen wirkte sich ebenfalls negativ auf das System aus, genauso wie ein Verzicht auf TOP.

2.2 Partikelwachstum mit Kohlenstoff-Nanotubes als Additiv

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Heterostrukturen aus Nanopartikeln und Kohlenstoff-Nanotubes bilden können.^[124, 125]

Einer Synthese, die Thioacetamid als Schwefel-Precursor einsetzt, wurden anstelle des inerten Monomers nicht funktionalisierte „singlewall“ Kohlenstoff-Nanotubes zugesetzt. Betrachtet wurde hier nur das Wachstum der Partikel Kerne, ohne Mehrfachinjektion eines Monomers und somit auch ohne schichtweises Aufwachsen der Partikel. Die Nanotubes wurden vor der Injektion des Schwefel-Precursors zu dem Ansatz gegeben. Das Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan der Kohlenstoff-Nanotubes wurde bei Unterdruck aus dem Ansatz entfernt. Die Zugabe des Schwefel-Precursors erfolgte unter einer inerten Stickstoffatmosphäre.

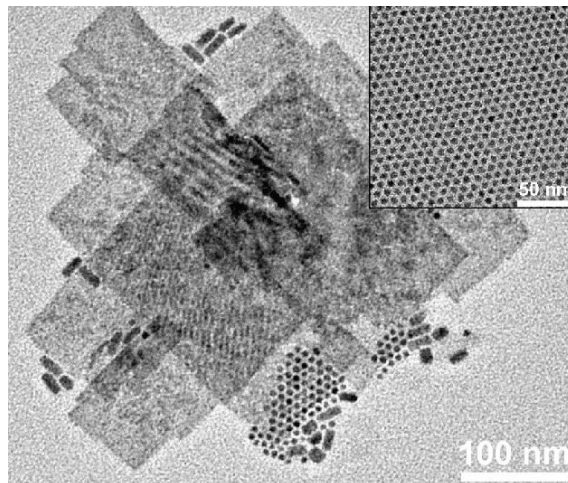


Abbildung 2.26: Oben rechts: TEM-Aufnahme einer Probe, die ohne den Zusatz von Nanotubes synthetisiert wurde. Die Partikel sind facettiert und sehr einheitlich bezüglich ihrer Form und Größe. Die zweite TEM-Aufnahme zeigt eine Probe, die mit einem Zusatz von Nanotubes synthetisiert wurde. Es entstanden nahezu rechteckige Plättchen mit Kantenlängen von etwa 80 nm bis 235 nm.

Die TEM-Bilder in Abbildung 2.26 zeigen Form, Größe und regelmäßige Anordnungen der Partikel. Die Partikel, die ohne einen Zusatz von Kohlenstoff Nanotubes hergestellt wurden sind facettiert und einheitlich bezüglich ihrer Form und Größe. Sie haben Durchmesser um 5 nm und ordnen sich gleichmäßig hexagonal an.

Wurde die Synthese unter Zugabe der Kohlenstoff Nanotubes vor der Injektion des Schwefel-Precursors durchgeführt, zeigen die TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.26 eine ganz andere Partikelform.

Die in Abbildung 2.26 gezeigten Nanostrukturen haben unterschiedliche Formen. Neben nahezu kugelförmigen Partikeln gibt es auch elongierte Strukturen, bei welchen es sich um PbS-Stäbchen handeln könnte. Sollte es sich tatsächlich um Stäbchen handeln, wurde das Partikelwachstum entlang zweier Kristallachsen blockiert. Neben diesen sehr kleinen Strukturen gibt es in der Bildmitte ausgedehnte Formen mit Kantenlängen von 80 bis 235 nm, die deutlich von den in Abbildung 2.26 oben rechts gezeigten Ergebnisse ohne Nanotubes abweichen. Bei diesen ausgedehnten Formen kann es sich um eine Stapelung von PbS-Nanoplättchen handeln. Bei Plättchen ist das Kristallwachstum entlang einer Kristallachse blockiert. Der geringe Bildkontrast im Bereich der ausgedehnten Formen läßt auf dünne Plättchen schließen, die sich während der TEM Präparation übereinander angeordnet, oder aber bereits früher zusammengewachsen sind. Die Anwesenheit von Nanotubes verändert somit die Gestalt und somit das Wachstum der Nanopartikel deutlich. Durch Anlagerung an die Nanotubes könnten PbS Plättchen gewachsen sein, da dies eine Wachstumsrichtung blockieren könnte und Plättchen entlang zweier Richtungen wachsen. Ob es hierbei zu einer festen Bindung zwischen den PbS-Nanopartikeln und den Kohlenstoff-Nanotubes kommt ist jedoch zweifelhaft, da auf dem TEM-Grid die Nanopartikel meist ohne Kohlenstoff-Nanotubes beobachtet wurden.

Bisher konnte nicht geklärt werden, ob die Nanopartikel zu Beginn der Synthese kugelförmig waren, dann durch Diffusionsprozesse an der Oberfläche der Nanotubes zu Stäbchen zusammen wuchsen und diese Stäbchen wiederum als Bausteine der sehr viel größeren und aufgrund des Bildkontrastes auch dünneren Plättchen dienten. Einzig festgehalten werden kann, dass sich die Form der PbS Nanopartikel bei Anwesenheit von Kohlenstoff-Nanotubes deutlich verändert, was auf ein verändertes Wachstumsverhalten zurück zu führen ist. Weiterführende Untersuchungen könnten zur Aufklärung des Wachstumsmechanismus beitragen.

Abschließend soll erwähnt werden, dass die Nanotubes nur zu einer Beeinflussung der Partikelform führen, wenn Thioacetamid als Schwefel-Precursor verwendet wurde. Versuche die Bis-(trimethylsilyl)-sulfid als Schwefel-Precursor nutzten, erwiesen sich als weniger durch Kohlenstoff-Nanotubes beeinflussbar.

Aspekte des Einsatzes von Kohlenstoff-Nanotubes in Kombination mit Halbleiternanopartikeln sind nicht nur ihr Einfluss auf die Form der Nanopartikel. Es besteht beispielsweise ebenfalls ein Interesse Halbleiternanopartikel an Kohlenstoff-Nanotubes zu binden, damit die Nanopartikel Strahlung absorbieren können um so die Photoleitfähigkeit der Kohlenstoff-Nanotubes zu beeinflussen.^[126]

2.3 Selbstorganisation von PbS Nanopartikeln

In diesem Kapitel wird die Selbstorganisation von PbS Nanopartikeln in 3 D zu kolloidalen Kristallen beschrieben. Bisher sind keine kolloidalen Kristalle, die aus periodisch angeordneten PbS-Nanopartikeln bestehen, bekannt.

Ausgangspunkt für die im folgenden beschriebenen Experimente war eine *3-Lagen-Übersättigungstechnik*.^[8, 94, 95, 99]

Diese Präparationsmethode zur Darstellung von kolloidalen Kristallen verwendet drei Schichten aus Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Eine Schicht besteht aus den in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Toluol) kolloidal gelösten Nanopartikeln. Auf diese Schicht folgen zwei Schichten aus Fällungsmitteln. Die unterschiedlichen Polarität der Fällungsmittel führt zu verschiedenen Abscheidungsgeschwindigkeiten der Nanopartikel. An die kolloidale Partikellösung grenzt das weniger polare Fällungsmittel, wie z.B. 2-Propanol, das für eine langsame Übersättigung mit Nanopartikeln sorgt. Auf dieses Fällungsmittel folgt ein zweites polarerer Fällungsmittel, wie Ethanol, das nur langsam in die Lösung diffundiert. Die Übersättigung führt letztendlich zur Abscheidung der Nanopartikel.

Die Präparationsmethode nach Talapin et al.^[8, 94, 99] verwendet kolloidale Toluol oder Chloroform Lösungen. Aufgrund der höheren Dichten im Vergleich zu Propan-2-ol und Ethanol wird die kolloidale Lösung mit den Fällungsmitteln überschichtet.

Neben der von Talapin et al.^[8, 94, 99] beschriebenen Technik wird im Rahmen dieser Arbeit eine Unterschichtungs-Methode vorgestellt. Die kolloidalen Kristalle wurden demnach durch zwei Techniken, die Überschichtungs-Methode und die Unterschichtungs-Methode, hergestellt. Beide Methoden folgen dem Prinzip der *Übersättigungstechnik*.

Bei der Überschichtungs-Methode wurde das Abscheidungssubstrat von der kolloidalen Lösung umgeben. Dadurch konnten De- und Adsorption der Nanopartikel während der Kristallisation zu kolloidalen Kristallen die resultierende Packung und den Habitus mitbestimmen.

Bei der Unterschichtungs-Methode hingegen kam das Abscheidungssubstrat nicht mit der kolloidalen Lösung in Kontakt. Es wurde aufgrund der geringeren Dichte einer kolloidalen *n*-Hexan-Lösung ausschließlich vom Fällungsmittel umgeben. Dadurch können Auflösungsprozesse der kolloidalen Kristalle minimiert werden.

Diese Untersuchungen sollen Aufschluss geben, ob Auflösungs- und Anlagerungsprozesse letztlich die Form und Größe der kolloidalen Kristalle steuern. Im Folgenden werden deshalb die Ergebnisse nach Überschichtungs- und Unterschichtungs-Methode unterteilt.

Die kolloidalen Lösungen enthielten die in Kapitel 2.1.1.5 diskutierten Partikel. Diese nahezu sphärischen Partikel hatten Teilchendurchmesser von 11 und 9 nm bei einer Standardabweichungen kleiner 6% (siehe hierzu Abbildung 2.16).

2.3.1 Überschichtungs-Methode und Strukturaufklärung

Bei der Überschichtungs-Methode wurden kolloidale Toluol Lösungen durch die Überschichtung mit zwei Fällungsmitteln destabilisiert. Die Abscheidung der Partikel erfolgte in einem zeitlichen Rahmen von etwa 6 Wochen.

Die SEM-Aufnahmen der Abbildungen 2.27a-g zeigen kolloidale Kristalle, die aus Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 11 nm bestehen. Es werden Ergebnisse von zwei unterschiedlich konzentrierten kolloidalen Lösungen dargestellt. Die Abbildungen 2.27 a, b, d und e zeigen kolloidalen Kristalle, die aus einer Lösung abgeschieden wurden, die doppelt so viele Nanopartikel enthielt, wie die Lösungen, aus welchen die anderen Kristalle c, f und g abgeschieden wurden.

Zunächst wird auf die kolloidalen Kristalle eingegangen, die aus der halbkonzentrierten Lösung hergestellt wurden und die in Abbildung 2.27 c, f und g zu sehen sind. Der kleinste kolloidale Kristall der in Abbildung 2.27 dargestellten Serie ist in Abbildung g gezeigt. Dieser hat die Form eines hexagonalen Prismas und der Habitus kann als tafelig beschrieben werden. Dieses hexagonale Prisma ist mit einer Kantenlänge von 250 nm und einer daraus abzuleitenden Partikelabfolge von etwa 22 bei Winkeln von 120° sehr symmetrisch. Der Kristall schließt mit einer Schicht aus periodisch angeordneten Nanopartikel ab. Der kolloidale Kristall in 2.27 f hat eine Kantenlänge von etwa $1.9 \mu\text{m}$ und ist damit bedeutend größer. Bei einem Partikeldurchmesser von 11.2 nm der Primärbaueneinheiten ergibt das eine Anordnung von etwa 196 PbS Nanopartikeln entlang jeder der 6 Seiten. Die Seiten bilden jeweils einen Winkel von 120° zueinander. Das Insert der Hochauflösung in Abbildung f zeigt die aus Nanopartikeln bestehende Oberfläche des kolloidalen Kristalls in f. Deutlich zu erkennen ist der einheitliche interpartikulare Abstand.

Offensichtlich können die Wechselwirkungskräfte der einzelnen Nanopartikel zur Bildung hochsymmetrischer, hexagonaler kolloidaler Kristalle führen.

Der kolloidale Kristall in Abbildung 2.27 c hat die Form eines Oktaeders mit Kantenlängen von etwa $1.8 \mu\text{m}$. Oktaedrisch geformte Kristalle werden einem kubischen Kristallsystem zugeordnet. Eine geringe Konzentration an Nanopartikeln in der kolloidalen Lösung führt zu den bisher diskutierten kleineren und einfacher gebauten kolloidalen Kristallen.

Die Formen der kolloidalen Kristalle, die aus Lösungen mit einer doppelt so hohen Konzentration an Nanopartikel abgeschieden wurden, sind nicht so einfach zu beschreiben. Betrachten wir zunächst den kolloidalen Kristall der Abbildung 2.27 e, dessen Form einem fünfzackigen Stern entspricht. Diese komplexere Form könnte aus 5 Oktaedern mit Kantenlängen von etwa $15.4 \mu\text{m}$ bestehen. Der mittlere Kristall in Abbildung 2.27 a besteht ebenfalls aus fünf einheitlichen Bauelementen, genauso wie der kolloidale Kristall mit der Form eines Decaeders links unten in der Abbildung. Kolloidale Kristalle, die sich aus fünf gleichförmigen Unterbausteinen zusammensetzen konnten häufig beobachtet werden. Es wird angenommen, dass derartig komplexe For-

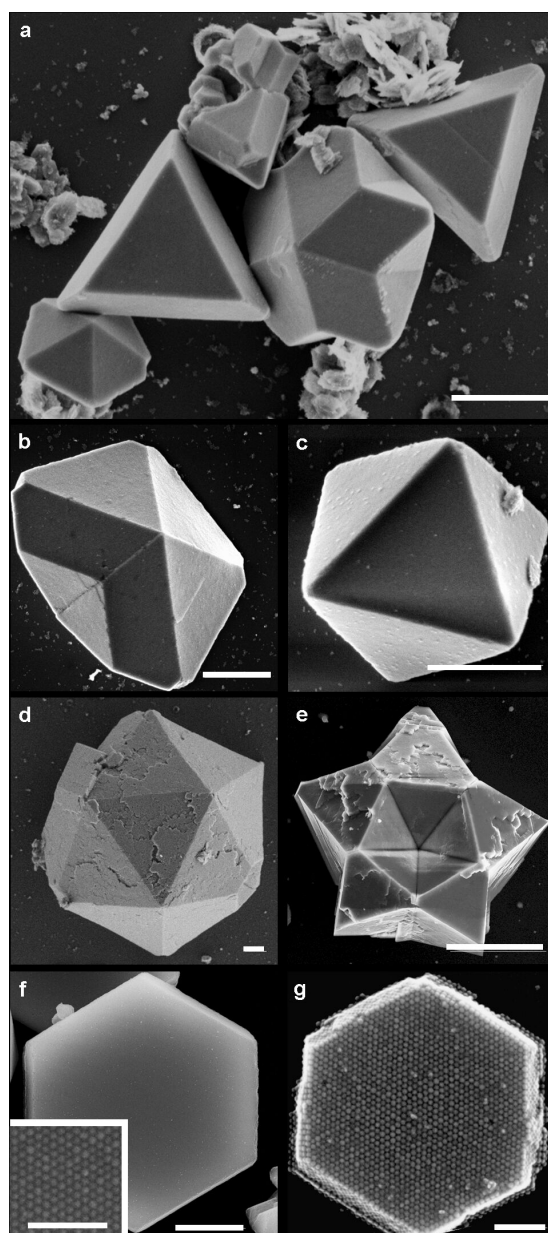


Abbildung 2.27: Diese Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen aus PbS Nanopartikeln aufgebaute, unterschiedlich geformte kolloidale Kristalle. Die Skalierungsbalken der Abbildungen a, b, c, d, f repräsentieren jeweils $1\ \mu\text{m}$, bei Abbildung e sind es $20\ \mu\text{m}$ und $100\ \text{nm}$ bei der Abbildung g sowie bei der HRSEM-Detailansicht in f.

men polykristallin sind. Der kolloidale Kristall mit der komplexen Form in Abbildung 2.27 a wird von zwei Kristallen mit triangularen Grundform umgeben. Diese beiden Kristalle vereinen die Formen einer trigonalen Pyramide, beziehungsweise eines Tetraeders und eines Pedions. Die parallel zum Substrat ausgerichtete Kristalloberfläche dieser beiden Kristalle, in Abbildung 2.27 a links und rechts zu sehen, bestehen aus gleichseitigen Dreiecken mit Kantenlängen von $1.6 \mu\text{m}$ (links) und Kantenlängen von $1.35 \mu\text{m}$ (rechts). Damit setzen sich die Kanten jeweils aus einer Abfolge von etwa 141 Nanopartikeln für den größeren links und etwa 119 für den kleineren rechts zu sehenden Kristall zusammen.

Die Form des in Abbildung 2.27d gezeigten Kristalls ist am ehesten mit einem Ikosaeder zu beschreiben. Ein Ikosaeder ist ein regelmäßiger Körper mit 20 dreieckigen Flächen. Die dreieckigen Flächen des kolloidalen Kristalls haben Kantenlängen von etwa $6 \mu\text{m}$, was einer Abfolge von etwa 530 Nanopartikeln entspricht. Ein Ikosaeder hat eine verbotene fünffache Rotationssymmetrie. Der lückenlose Aufbau durch Wiederholung einer Einheitszelle kann keinen Körper ergeben, der die Form eines Ikosaeders hat. Generell gibt es keine periodischen Gitter, die eine fünffache Symmetrie erlauben, da sie keine zugrunde liegende Elementarzelle besitzen können. Im Gegensatz zu den Kristallen haben Quasikristalle keine Translationsfernordnung, sondern eine Nahordnung, die ebenfalls zu Beugungsbildern führt.^[127] Nichtkristallographische Symmetrieeoperationen sind bei Quasikristallen erlaubt. Der Begriff Quasikristall wurde von Levine und Steinhardt eingeführt.^[128] Sie konnten zeigen, dass dreidimensionale Quasigitter quasiperiodische Beugungsbilder ergaben. Regelmäßige Polyeder, wie Ikosaeder und Dodecahedron gehören zu den Quasikristallen.

Die Bedeckung des Silizium-Trägers mit kolloidalen Kristallen war bei allen Proben recht unregelmäßig. Die Abbildungen zeigen, dass bei höherer Nanopartikelkonzentration in der Lösung kolloidale Kristalle mit komplexeren Formen entstanden, wie die Abbildungen 2.27a, b, d und e zeigen.

Möglicherweise kann das Wachstum der kolloidalen PbS Kristalle durch drei Stufen beschrieben werden. Die erste Stufe wird die Kristallkeimbildung sein. Während der zweiten Stufe erfolgt ein Wachstum der Kristallkeime durch sukzessive Anlage weiterer PbS-Primärpartikel. Möglichst große Kristalle werden erhalten, wenn die Kristallisation ungestört und unter ständigem Zustrom der Primärpartikel abläuft. Kristallisationsversuche einer um die Hälfte verdünnten kolloidalen Lösung resultieren beispielsweise in einzelnen Oktaedern. Kolloidale Kristalle mit komplexen Formen konnten bei einer so geringen Konzentration nicht auf dem Substrat gefunden werden. Falls die komplexeren Strukturen nicht durch ein Zwillingswachstum gebildet wurden, sind sie durch das Auftreten einer dritten Stufe erklärbar, bei der sich einzelne kolloidale Kristalle durch erneute Selbstorganisation zueinander ausrichten.

Aus der Literatur ist bekannt, dass kolloidale Kristalle oft eine höhere Symmetrie aufweisen, als die zugrunde liegenden Bausteine. Dies wird spekulativ einer mehrfachen

Zwillingskristallbildung von primitiven Einheiten und der daraus folgenden Symmetriemittelung über die polykristallinen Strukturen zugeschrieben.^[84, 129] Beispielsweise könnte auch die fünfzählige Sternform der Abbildung 2.27 e und die komplexe Form in Abbildung a auf diese Weise erklärt werden.

Ähnliche Form besitzen beispielsweise nanokristalline Goldpartikel, die nach der Polyol Methode in Glycerin unter Verwendung von Polydiallyldimethylammoniumchlorid kristallisiert wurden. Zur Erklärung der Strukturen wird ein fünffaches Zwillingswachstum angeführt, das in einem regelmäßigen Decaeder endet.^[130, 131]

Zu bedenken ist hierbei jedoch, dass die Probe auch aus Quasikristallen bestehen kann, wie der kolloidale Ikosaeder zeigte.

Um die Stapelfolge von aufeinanderfolgenden Nanopartikelschichten aufzuklären, wurden SAXS und GISAXS Messungen gemacht.

Die Strukturaufklärung erfolgte an kolloidalen Kristallen, die aus Partikeln bestanden,

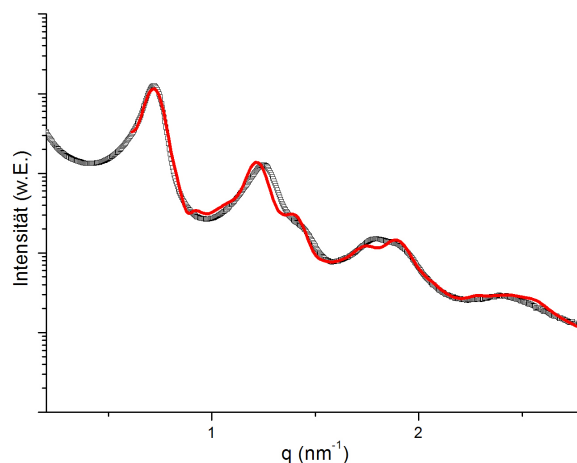


Abbildung 2.28: Die aus schwarzen Punkten bestehende Linie zeigt die an Kristallen der Überschichtungs-Methode gemessene SAXS-Kurve, während die rote Linie nach einem fcc-Gitter angepasst wurde.

die nach der inerten Monomer-Methode (Kapitel 2.1.1.5) hergestellt wurden.

Die SAXS-Messungen wurden an Kristallen durchgeführt, die aus den größeren Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 11 nm (Absorptionsspektren in Abbildung 2.14, TEM-Aufnahme in Abbildung 2.15 und Größenverteilungshistogramm in Abbildung 2.16) aufgebaut waren. Die SEM-Aufnahmen der aus Toluol abgeschiedenen kolloidalen Kristalle (Überschichtungs-Methode), die mittels SAXS charakterisiert wurden,

2 Ergebnisse und Diskussion

sind bereits in Abbildung 2.27 gezeigt worden. GISAXS-Messungen wurden von Kristallen angefertigt, die aus kleineren Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 9 nm aufgebaut waren. Das Absorptionsspektrum dieser Nanopartikel wurde in Abbildung 2.14 gezeigt.

Für die Darstellung der Streukurven wurde die radial integrierte Streuintensität gegen den Streuvektor q aufgetragen, wobei $q = \frac{2\pi}{d}$ ist und d den Netzebenenabstand angibt. Die in Abbildung 2.28 wiedergegebenen Streukurven resultieren zum einen aus den experimentell gewonnenen Daten (schwarze Punkte) und zum anderen aus simulierten, auf die kubisch-dichteste Kugelpackung angepassten Werten (rote Kurve). Die Analyse

Tabelle 2.2: Ergebnisse der SAXS-Messung basierend auf einem sphärischen Kern-Schale-Modell und erstellt mit der Software „Scatter version 1.0“.^[132]

Kern-durchmesser (nm)	Kern+Schale Durchmesser (nm)	Standard-abweichung σ	Gitter-konstante (nm)	Abweichung (%)
10.0	10.2	0.067	14.5	10.8

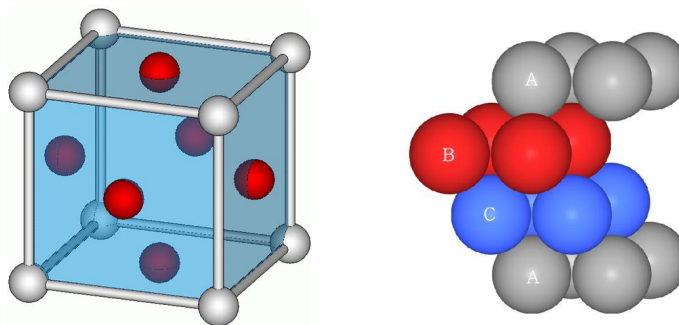


Abbildung 2.29: Die Abbildung links zeigt eine flächenzentrierte Elementarzelle, bei der sich die äquivalente Basis in den Ecken der Zelle und in den Mitten aller sechs Flächen befindet. Wird durch diese Elementarzelle ein Kristall aufgebaut, ergibt sich eine, wie in der Abbildung rechts dargestellt, kubisch dichteste Kugelpackung mit einer ABCA Stapelfolge.

der gemessenen, in Abbildung 2.28 dargestellten, Streukurve erfolgte mit der Software „Scatter version 1.0“.^[132]. Aus den Daten der simulierten Kurve konnte die Partikelform, die Partikelgröße und die Gitterparameter ermittelt werden. Die Partikelform lässt sich als Kern-Schale Modell beschreiben, was den anorganischen Kern der Nanopartikel und die organische Liganden-Hülle gut repräsentiert. Für den Kerndurchmesser der Nanopartikel errechneten sich wie in Tabelle 2.2 wiedergegeben 10.0 nm mit einer Standardabweichung von 6.7%. Für diesen Kerndurchmesser wurde eine Rech-

nung basierend auf dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell durchgeführt, um die Bandlückenenergie theoretisch zu bestimmen.^[25] Bei einem Durchmesser von 10.0 nm wurden für PbS 0.586 eV bestimmt. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 2.14 auf Seite 38 dargestellten Absorptionsmaximums, das eine $1S_e$ - $1S_h$ Übergangsenergie von 0.58 eV aufweist. Die Probe bestand demnach hauptsächlich aus Kristallen, welche eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Gitterkonstanten von 14.5 nm zugrunde lag. Der sich aus den Streukurven ergebende Abstand zwischen benachbarten Nanopartikel-Zentren beträgt 10.2 nm mit einer Abweichung von 10.8%. Die kristallinen Domänen haben nach den SAXS-Messergebnissen eine Größe von 107 nm. Ob es sich bei den in Abbildung 2.27 f und g dargestellten hexagonalen Prismen um Kristalle oder Quasikristalle handelt, konnte nicht geklärt werden. Ihre Form deutet auf eine hexagonal dichteste Kugelpackung hin, die auf dem Proben-träger aber nur in einem sehr geringen Anteil vorliegen kann, wie die SAXS-Ergebnisse zeigten.

Die Packung eines fcc-Gitters ist identisch mit der kubisch flächenzentrierten Packung von Kugeln. Die Breiten Reflexe der SAXS-Kurve können durch eine verzerrte kubisch dichteste Packung der sphärischen Nanopartikel entstanden sein. Die Abweichungen der Messwerte von der gefitteten Kurve können aber auch auf einen Anteil von kolloidalen Kristallen mit anderem Kristallgitter stammen. Wie die SEM Bilder zeigten liegen neben kubischen Kristallen ggf. auch hexagonale, wie in Abbildung 2.27 f und g zu sehen, vor. Außerdem zeigt das SEM Bild 2.27 d einen ikosaedrischen Quasikristall.

Hauptsächlich jedoch werden die Kristalle ein fcc Gitter haben, da die SAXS Messung eine ziemlich gute Übereinstimmung der simulierten roten Kurve mit dem aus schwarzen Punkten bestehenden Graphen der Messwerte zeigt. In dieser Struktur haben die Nanopartikelschichten eine sich wiederholende ABCA Sequenz wie in Abbildung 2.29 dargestellt.^[133] In der dichtesten Kugelpackung hat jedes Nanopartikel die Koordinationszahl 12. Die Raumerfüllung einer dichtesten Kugelpackung beträgt 74%.

Die GISAXS-Messungen erfolgten an kolloidalen Kristallen, die als Bausteine Nanopartikel mit einem Kerndurchmesser von etwa 9 nm nutzten. Ein kolloidaler Kristall der gemessenen Probe ist in Abbildung 2.30 exemplarisch gezeigt. Im Gegensatz zur SAXS-Auswertung wird zur Analyse der GISAXS-Messwerte die Liganden-Hülle vernachlässigt, da sie kaum zu den Streuprozessen beiträgt.

In Abbildung 2.31 A wird das Beugungsbild der GISAXS-Messung gezeigt. Rechts daneben befindet sich das Intensitätsprofil eines radialen Ausschnitts von a dargestellt als schwarze Kurve. Die rote Kurve zeigt die mittels des Programms „Scatter Version 1.0“ erstellte Simulation, die auf einem fcc Gitter basiert.

Die Tabelle 2.3 fasst die GISAXS-Ergebnisse für kolloidale Kristalle, hergestellt durch Überschichtung mit dem Fällungsmittel, zusammen. Die Messwerte ergeben kristalline Domänen von etwa 150 nm. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallisation durch einen Überschichtungsprozess reproduzierbar hauptsächlich zu einem fcc Gitter führten. Es gab Kristallisationsversuche bei Raumtemperatur als auch bei 6 °C im Kühlschrank. Es

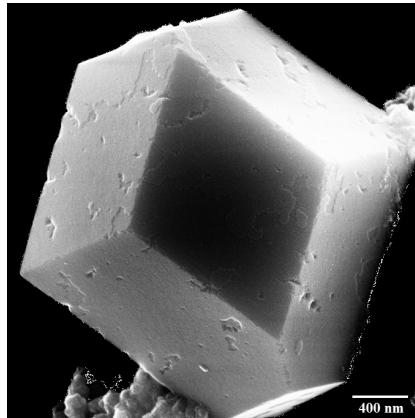


Abbildung 2.30: Diese Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zeigt einen aus PbS Nanopartikeln aufgebauten, sehr einheitlich geformten kolloidalen Kristall. Die Abscheidung erfolgte durch einen Überschichtungs-Prozess mit dem Fällungsmittel.

Tabelle 2.3: Ergebnisse der GISAXS-Messung basierend auf einem sphärischen Modell und erstellt mit der Software „Scatter version 1.0“.^[132]

Kern- durchmesser (nm)	Standard- abweichung (%)	Gitter- konstante (nm)
10.4	2.8	15.0

konnten keine Unterschiede bei Kristallisationstemperaturen zwischen 6 °C und Raumtemperatur festgestellt werden.

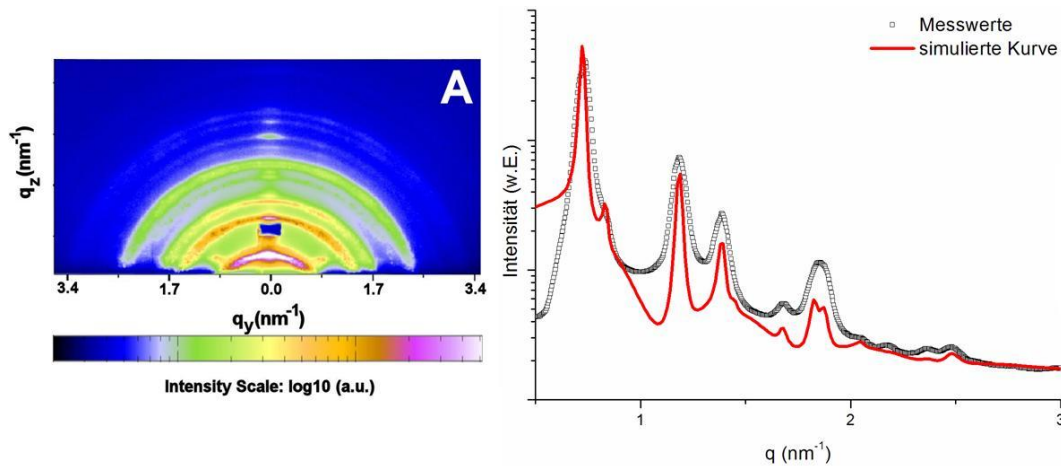


Abbildung 2.31: Links zu sehen ist das GISAXS-Beugungsbild einer aus Toluol abgeschiedenen Probe. Die rechts dargestellte schwarze Punktabfolge zeigt einen Ausschnitt der Messwerte des radialen Intensitätsprofils. Die rote Linie gibt die Simulation nach der Scatter-Software wieder.^[132]

2.3.2 Unterschichtungs-Methode und Strukturaufklärung

Wird zur Darstellung von kolloidalen Kristallen eine *n*-Hexan-Partikel-Lösung verwendet, kommt es zu einer Unterschichtung der Nanopartikel-Lösung mit dem Fällungsmittel. Als Fällungsmittel diente in diesem Fall ausschließlich 2-Propanol. Die Abscheidung der Partikel erfolgte in einem zeitlichen Rahmen von etwa 6 Wochen.

Um zur bereits vorgestellten Darstellung von kolloidalen Kristallen durch Überschichtung eine adäquate Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden wiederum die gleichen Nanopartikel (Abschnitt 2.1.1.5 auf Seite 41) mit einem Durchmesser von 11.2 nm und einer Standardabweichung von 5.8% eingesetzt.

Die Herstellung kolloidaler Kristalle bei Raumtemperatur durch Unterschichtung der Lösung mit Alkohol lieferte die in Abbildung 2.32 dargestellten Strukturen.

Die Form der in Abbildung 2.32 dargestellten kolloidalen Kristalle ist am ehesten als pyramidal zu beschreiben. Die Strukturen haben die Grundfläche eines Parallelogramms mit nahezu gleichen Seiten, wie bei einem Rhombus. Sie haben zahlreiche Stufen und Terrassen und laufen nach oben verjüngt zu. Die auf dem Substrat befindlichen Kantenlängen des kolloidalen Kristalls betragen zwischen 75 und 79 μm . Dies entspricht bei einem Nanopartikeldurchmesser von 11.2 nm etwa einer optimal geordneten Abfolge von 6500 bis 7000 Nanopartikeln. Die Kantenlängen der obersten Schicht hingegen liegen zwischen 51 und 54 μm was einer Reihe von etwa 4500 bis 4800 Nanopartikeln entspricht. Alle auf dem Substrat abgeschiedenen kolloidalen Kristalle waren

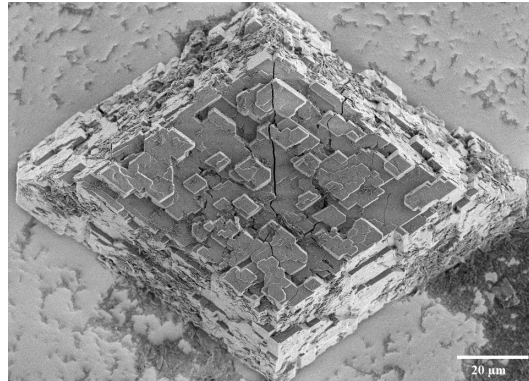


Abbildung 2.32: Diese Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zeigt einen aus PbS Nanopartikeln aufgebauten kolloidalen Kristall. Die Abscheidung erfolgte bei Raumtemperatur durch einen Unterschichtungs-Prozess mit dem Fällungsmittel.

bezüglich ihrer Form sehr einheitlich und unterschieden sich nur in ihrer Größe. Diese äußere Kristallform ähnelt mit dem terrassenförmigen Verlauf dem in Abbildung 2.33 gezeigten makrokristallinen PbS.

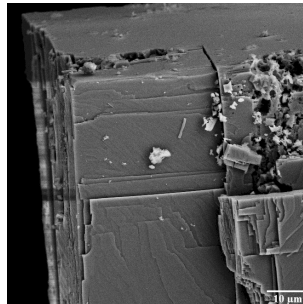


Abbildung 2.33: Diese Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zeigt makroskopisches PbS.

Die Aufklärung der Packung des in Abbildung 2.32 exemplarisch gezeigten kolloidalen Kristalles erfolgte durch SAXS-Messungen.

Die beiden, in Abbildung 2.34 dargestellten Streukurven zeigen zum einen die Messwerte als schwarze Punktreihe und zum anderen die mit der Software „Scatter Version 1.0“^[132] nach einem bcc-Gitter angepaßten roten Kurve. Die Kurve in Abbildung 2.34 weist eine ziemlich gute Übereinstimmung der SAXS-Messwerte mit der gefitteten Kurve auf. Die Signale sind schmaler und deutlicher als bei Graph 2.28, da die kristallinen Domänen hier mit 200 nm deutlich größer sind. Die kubisch-innenzentrierte Ele-

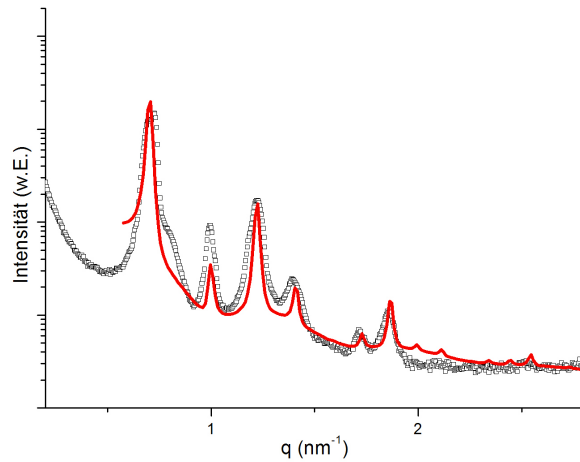


Abbildung 2.34: Vergleich der gemessenen schwarzen Punktkurve und der gefitteten roten SAXS-Kurve. Die Kristalle entstanden durch Unterschichtung der kolloidalen Lösung mit dem Fällungsmittel.

mentarzelle ergibt ein bcc-Gitter mit einer Gitterkonstanten von 12.6 nm. Die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung hat eine Koordinationszahl von 8 und weist mit 68% eine geringere Raumaufüllung auf, als die dichtesten Kugelpackungen. Die kubisch-innenzentrierte Kugelpackung weist trotz ihrer kleineren Packungsdichte kleinere Lücken auf, als die kubisch dichteste Kugelpackung.^[34] Die Ergebnisse der Messung sind in der Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Tabelle 2.4: Ergebnisse der SAXS-Messung basierend auf einem sphärischen Kern-Schale Modell und erstellt mit der Software „Scatter version 1.0“^[132]. Die vermessenen kolloidalen Kristalle wurden durch die Unterschichtungs-Methode bei Raumtemperatur hergestellt.

Kern- durchmesser (nm)	Kern+Schale Durchmesser (nm)	Standard- abweichung σ	Gitter- konstante (nm)	Abweichung (%)
10.0	10.8	0.080	12.6	7.3

Im Gegensatz zur Überschichtungsmethode lieferte die Abscheidung von kolloidalen Kristallen nach dem Prinzip der Unterschichtung bei tieferen Temperaturen (6 °C) andere Ergebnisse bezüglich der äußeren Kristallform. Die resultierenden kolloidalen Kristalle sind, wie die Abbildung 2.35 zeigt, facettiert und deutlich kleiner als der in Abbildung 2.32 gezeigte kolloidale Kristall, der bei Raumtemperatur entstand.

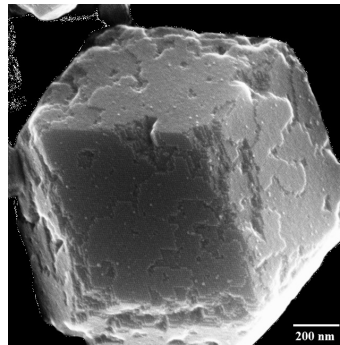


Abbildung 2.35: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines durch die Unterschichtungsmethode bei 6 °C hergestellten kolloidalen Kristalles. Der kolloidalen Kristalle ist facettiert.

Die Auswertung der Messwerte mit der „Scatter-Software“^[132] ermittelt erneut hauptsächlich ein bcc-Gitter. Das Beugungsbild 2.36 zeigt bei etwa 45° leichte Textur-Effekte. Deutlich zu erkennen ist dies an der azimuthalen Intensitätsverteilung, die angibt, wie stark das Beugungsbild von einer perfekten Orientierung abweicht. Aus der „Scatter-Software“ kann entnommen werden, dass der gelbe Beugungsring in Abbildung 2.36 dem (211) Reflex im bcc-Gitter entspricht. Die Intensitätsmaxima bei etwa 45° zeigen, dass diese Kristallebene leicht bevorzugt im 45° Winkel zum Substrat liegt.

Tabelle 2.5: Ergebnisse der GISAXS-Messung basierend auf einem sphärischen Kern-Modell, erstellt mit der Software „Scatter version 1.0“^[132] nach Kristalldarstellung durch Unterschichten einer *n*-Hexan-Partikel-Lösung.

Kern- durchmesser (nm)	Standard- abweichung (%)	Gitter- konstante (nm)
8.4	6.5	10.7

Die Tabelle 2.5 fasst die Ergebnisse der GISAXS-Messung zusammen. Die Größe der Domänen beträgt nach den Messwerten in diesem Fall nur 40 nm. Die Reflexe der GISAXS-Messkurve sind breit und die Abweichung von der simulierten Kurve weisen auf das Vorliegen einer weiteren Kristallstruktur hin. Das die Messwerte mit der simulierten Kurve aber doch gut übereinstimmen zeigt, dass das bcc-Gitter deutlich überwiegt.

Die aus PbS-Nanopartikeln aufgebauten kolloidalen Kristalle sind unter Normalbedingungen beständig. Dies gilt sowohl für die durch Unterschichtung wie auch durch Überschichtung hergestellten Strukturen. Bei Raumtemperatur und Normaldruck tritt kein „oriented-attachment“-Mechanismus ein. Dies würde zu einer Fusion der einzel-

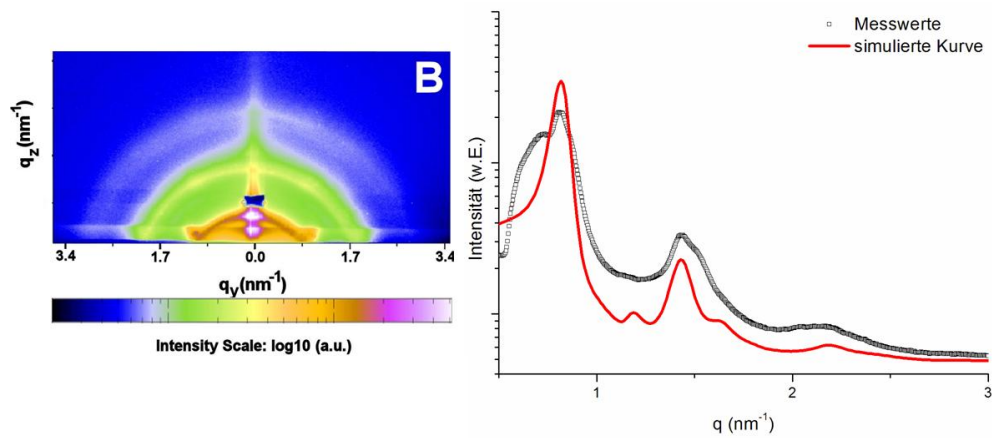


Abbildung 2.36: Links zu sehen ist das GISAXS-Beugungsbild einer aus *n*-Hexan abgeschiedenen Probe. Rechts daneben abgebildet ist das radiale Intensitätsprofil des ausgewerteten Ausschnitts als schwarzer Graph während die rote Linie die Simulation nach einem bcc-Gitter mittels der „Scatter-Software“ zeigt.^[132]

nen Nanopartikel unter Eliminierung der organischen Liganden führen.^[71] Eine kristallographische Fusion der periodisch angeordneten Nanopartikel-Bausteine bei Raumtemperatur wurde nicht beobachtet.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass sich kolloidale PbS-Nanopartikel durch die Übersichtungsmethode in einem fcc-Gitter anordnen. Bei der Übersichtungsmethode können sich auf der Oberfläche befindliche Partikel wieder lösen und neue anlagern, da das Substrat von einer übersättigten unpolaren kolloidalen Toluollösung umgeben wird. Diese Auflösungsraten sind vermutlich für die hauptsächlich resultierende kubisch dichteste Kugelpackung verantwortlich, da Strukturabweichungen leichter korrigiert werden können.

Die Unterschichtungsmethode hingegen resultiert hauptsächlich in einem bcc-Gitter. Auflösungsraten der kolloidalen Kristalle werden hier minimiert, da das Substrat, auf welchem sich die kolloidalen Kristalle abscheiden, vom Fällungsmittel umgeben wird. Wahrscheinlich kommt es daher zur Ausbildung eines weniger dicht gepackten Gitters.

3 Experimenteller Teil

Die Qualität der eingesetzten Chemikalien war „pro analysi“ oder der entsprechenden höchsten erhältlichen Qualität. Bleiacetat-Trihydrat (99.99 %, Aldrich), Blei(II)oxid (Aldrich), Chloroform (wasserfrei, Aldrich), Di-cobaltoctacarbonyl (Fluka, 90-95%), 1,2-Dichlorethan (Merck, p.a.), *N,N*-Dimethylformamid (Merck, p.a.), Diphenylether (99 %), Ethanol (Merck), Bis-(trimethylsilyl)-sulfid (Aldrich), *n*-Hexan (Merck, p.A.), Methanol (Merck, p.a.), Oleylamin (Fluka, $\geq 70\%$), Ölsäure (Aldrich, 99+%), 2-Propanol (Merck, p.a.), Tetrachlorethylen (Aldrich, Sigma-Aldrich, wasserfrei 99+%), Thioacetamid (Aldrich, 99+%), Toluol (Merck, p.a.), Tri-*n*-octylphosphan (Fluka, technisch, $\approx 90\%$), Tri-*n*-octylphosphanoxid (Fluka, $\geq 90\%$) wurden (außer TOP, das vor der Anwendung destilliert wurde) ohne weitere Aufarbeitung oder andere Maßnahmen, wie geliefert, verwendet.

3.1 Präparation von nahezu sphärischen PbS Nanopartikeln

Allgemeine Präparation:

Die PbS-Nanopartikel wurden, wenn nicht anders erwähnt, im Abzug unter Stickstoffatmosphäre an einer Schlenk-Apparatur hergestellt. Dafür wurden zunächst die Reaktionskomponenten in einen 50 mL Dreihalskolben gegeben und anschließend unter Ölpumpenvakuum bei 85 °C eine Stunde konditioniert. Die Reaktion wurde anschließend in einer N_2 Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Bei dieser Synthese wurden Tri-*n*-octylphosphan (TOP) und Ölsäure als Liganden verwendet. Als Lösungsmittel wurde Diphenylether eingesetzt. Aus der Bleiquelle, die beliebig zwischen PbO und Bleiacetat gewählt werden konnte und zwei Molekülen Ölsäure entstand eine Pb-Fettsäure, genauer gesagt Bleioleat, welche als Blei-Precursor diente. Der Schwefel-Precursor war entweder Bis-(trimethylsilyl)-sulfid oder Thioacetamid und wurde in der Glove-Box mit dem Lösungsmittel versetzt. Nach der Injektion des Schwefel-Precursors wurde die Reaktionslösung 10 Minuten auf der Injektionstemperatur gehalten und dann schnell durch Kühlung des Kolbens mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur gebracht.

3.1.1 Einfluss der Injektionstemperatur

Der Reaktionsanatz setzte sich zusammen aus 0.76 g (2 mmol) Bleiacetat-Trihydrat, 1.5 mL (4.7 mmol) Ölsäure, 8 mL (17.2 mmol) Tri-*n*-octylphosphan (TOP) und 10 mL

Diphenylether. 0.2 mL (1 mmol) des Schwefel-Precursor Bis-(trimethylsilyl)-sulfid wurden mit 5 mL TOP (11 mmol) gemischt.

Diese Mischung wurde bei den entsprechenden Injektionstemperaturen von 100, 130, 150 und 170 °C möglichst schnell in den Reaktionsansatz injiziert.

3.1.2 Mehrfachinjektion eines Monomers

Der Reaktionsansatz war identisch mit der zuvor genannten Zusammensetzung. Dieser Reaktionslösung wurde bei einer Injektionstemperatur von 65 °C viermalig der Schwefel-Precursor zugesetzt. In periodischen Zeitintervallen von 10 Minuten wurde jeweils eine Mischung aus 0.12 mL (0.56 mmol) Bis-(trimethylsilyl)-sulfid und 3 mL (6.6 mmol) TOP injiziert.

3.1.3 Mehrfachinjektion beider Monomere

Der Reaktionsansatz war wiederum identisch mit der zuvor beschriebenen Zusammensetzung. Der Schwefel-Precursor war Bis-(trimethylsilyl)-sulfid und von diesem wurden für jede Injektion 0.14 mL (0.66 mmol) mit 3 mL (6.6 mmol) TOP gemischt. Der Reaktionslösung wurde bei einer Injektionstemperatur von 100 °C achtmalig der Schwefel-Precursor und siebenmalig eine Blei-Precursor Lösung injiziert. Der Schwefel-Precursor wurde im Abstand von jeweils 10 Minuten zugegeben. Fünf Minuten nach jeder Injektion wurden der Reaktionslösung etwa 1.5 mL Probe zur Charakterisierung entnommen und anschließend wurden 0.5 mL einer Blei-Precursor Lösung (enthält 0.53 mmol Bleiöleat) zugesetzt. Die Blei-Precursor Lösung bestand aus 26 g (68 mmol) Bleiacetat-Thrihydrat, 60 mL (189 mmol) Ölsäure, und 4 mL (9 mmol) TOP. Diese Reaktionslösung wurde zunächst langsam konditioniert, bis eine klare Lösung entstand. Um Temperaturschwankungen während der Injektion der Blei-Precursor Lösung in den Reaktionskolben zu vermeiden wurde die Blei-Precursor Lösung auf 150 °C geheizt. Da, wie die Ergebnisse zeigten, die Größe und die Größenverteilung der Partikel von der Injektionstemperatur abhing, wurde bei der Mehrfachinjektion beider Monomere genauestens auf eine gleichbleibende Temperatur der Reaktionslösung geachtet. Schwankte die Temperatur der Reaktionslösung um ± 5 °C verschlechterte sich die Größenverteilung zusehendst.

3.1.4 Mehrfachinjektion und inertes Monomer

In einem 50 mL Dreihalskolben wurden 0.76 g (2 mmol) Bleiacetat-Thrihydrat, 3.5 mL (10.2 mmol) Ölsäure, 5 mL (11.2 mmol) (TOP), 10 mL Diphenylether sowie 0.1 g (0.4 mmol) Di-cobaltoctacarbonyl konditioniert. Die Komplexbildung des Cobalts mit der Ölsäure war deutlich an einer violetten Färbung des sonst farblosen Reaktionsansatzes zu erkennen.^[116] Aus 6 mL (13.5 mmol) TOP, 0.5 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF)

und 0.08 g (1.1 mmol) Thioacetamid (TAA) wurde eine Schwefel-Precursor-Lösung hergestellt. Diese Lösung wurde sehr gut geschüttelt und es wurde für jede Injektion 1 mL (0.17 mmol TAA) der Lösung entnommen. Der Abschnitt 2.1.1.5 zeigt die Ergebnisse für 4 und 5 Schwefel-Precursor Injektionen. Die Probenaufarbeitung umfaßte in diesem Fall auch die Trennung von dem inerten Monomer Cobaltoleat, das sich in Ethanol löste und so von den Nanopartikeln zu trennen war. Im Gegensatz zu den bisherigen Synthesen mußten mindestens sechs Reinigungsschritte durch Fällung mit Alkohol vorgenommen werden, um das Cobaltoleat zu entfernen.

3.2 Präparation von elongierten PbS Nanopartikeln

In einem 15 mL Dreihalskolben wurden 0.389 g (1.03 mmol) Bleiacetat-Trihydrat, 2 mg (5.15 mmol) TOPO, 0.75 mL (2.36 mmol) Ölsäure, 2 mL (4.48 mmol) TOP und 5 mL Diphenylether bei 85 °C konditioniert. Die Reaktion wurde anschließend in einer N₂ Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Aus 0.045 g (0.6 mmol) TAA und 3 mL Oleylamin wurde bei leichter Wärmezufuhr eine Schwefel-Precursor Lösung hergestellt. Diese mußte jeweils vor der Injektion frisch hergestellt werden, da sie sich im Verlauf von etwa einer Stunde zersetzte. Von dieser Schwefel-Precursor Lösung wurden bei einer Injektionstemperatur von 100 °C 0.3 mL (0.06 mmol TAA) zugesetzt.

3.2.1 Einfluss der Injektionstemperatur

Die unter 3.2 beschriebene Reaktion wurde zusätzlich bei den Injektionstemperaturen 130 °C und 90 °C wiederholt.

3.2.2 Einfluss des TOPO-Anteils

Die unter Abschnitt 3.2 beschriebene Reaktion wurde ebenfalls mit einem TOPO-Anteil von 15 mg (38.63 mmol) unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt.

3.2.3 Partikelwachstum ohne Konditionierung

Ein wie in Abschnitt 3.2 beschriebener Reaktionsansatz wurde ohne vorherige Konditionierung durchgeführt. Hierbei war es erforderlich vor der Injektion des Schwefel-Precursors zu kontrollieren, ob sich das Bleiacetat vollständig gelöst hatte.

3.2.4 Einfluss des Ölsäure-Anteils

Der Reaktionsansatz in Abschnitt 3.2 wurde auch mit einem veränderten Ölsäure Anteil durchgeführt. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten 0.75 mL wurde 1 mL (3.15 mmol) eingesetzt.

3.3 Präparation von PbS Nanopartikel mit Kohlenstoff-Nanotubes

In einem 25 mL Dreihalskolben wurden 0.42 g (1.1 mmol) Bleiacetat-Trihydrat, 1.75 mL (5.1 mmol) Ölsäure, 2.5 mL (5.6 mmol) TOP und 5 mL Diphenylether konditioniert. Anschließend wurden bei einer Ansatztemperatur von 70 °C 5 mL HiPCO-Kohlenstoff-Nanotubes in 1,2-Dichlorethylen (≈ 15 mg/100 mL) zugegeben und der Ansatz wurde erneut für etwa 30 Minuten konditioniert. Die Schwefel-Precursor Lösung wurde aus 0.04 g (0.53 mmol) TAA, 0.25 mL DMF und 3 mL (6.72 mmol) TOP hergestellt und 0.5 mL (0.08 mmol) dieser Lösung wurden bei einer Injektionstemperatur von 100 °C injiziert.

3.4 Probenaufarbeitung

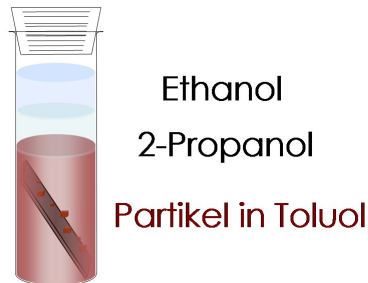
Zur Trennung der Nanopartikel von überschüssigen Reaktionskomponenten wurde die Reaktionslösung in ein Zentrifugengläschen gefüllt, mit Ethanol versetzt und bei 4500 Umdrehungen/min fünf Minuten zentrifugiert. Die Reaktionslösung wurde abdekantiert. Das Präzipitat der Nanopartikel wurde in etwa 5 mL Chloroform aufgenommen, mit Ethanol versetzt und erneut zentrifugiert. Diese Prozedur wurde, wenn nicht anders erwähnt, zwei weitere male wiederholt und anschließend wurde der Niederschlag in einem Lösungsmittel, das sich je nach weiterer Verwendung unterschied, aufgenommen.

3.5 Darstellung kolloidaler Kristalle

Dreifach gewaschene Nanopartikel, stabilisiert mit Ölsäure und Tri-*n*-octylphosphan wurden in drei Dimensionen zu kolloidalen Kristallen abgeschieden.

Die Präparation nach der **Überschichtungsmethode** erfolgte mit in Toluol gelösten Partikeln. Diese Lösung wurde in ein Reagenzglas gefüllt, in welchem sich bereits ein Siliziumträger befand. Um Turbulenzen und Konvektionen während der Kristallisation möglichst gering zu halten, wurde nach dem Einfüllprozess zunächst auf ein Abklingen der Bewegung in der Lösung gewartet. Hierzu wurde das Reagenzglas, um das Eindringen von Staubpartikeln und die Verdunstung des Lösungsmittels zu verhindern, mit Parafilm verschlossen. Anschließend wurde das Reagenzglas aufrecht stehend im Kühlschrank bei 6 °C gelagert, um auch mögliche thermische Bewegungen zu reduzieren. Um eine möglichst ideale Überschichtung mit einhergehender Phasenseparation zu gewährleisten, wurde das Fällungsmittel ebenfalls bei gleicher Temperatur gelagert. Die Überschichtung mit 2-Propanol erfolgte stets am nächsten Tag unter möglichst geringer Bewegung des Reagenzglases. Anschließend wurde das Reagenzglas erneut mit

Überschichtungs-Methode



Unterschichtungs-Methode

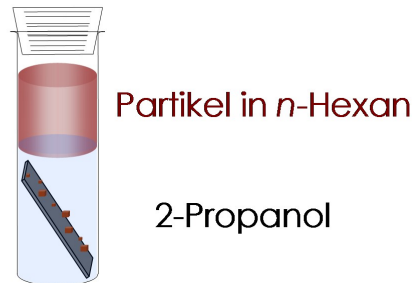


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Über- und Unterschichtungsmethode zur Präparation von kolloidalen PbS Kristallen.

Parafilm verschlossen und bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank bei 6 °C eine Woche gelagert, bevor die Überschichtung mit Ethanol einen Polaritätsgradienten erzeugte.

Für die **Unterschichtungsmethode** wurde zunächst der Siliziumträger in das Reagenzglas gegeben. Anschließend wurde 2-Propanol in das Reagenzglas gefüllt. Nachdem das Reagenzglas mit Parafilm verschlossen wurde kam es in den Kühlschrank, um Turbulenzen und Konvektionen während des Überschichtungsprozesses mit der ebenfalls im Kühlschrank bei 6 °C gelagerten kolloidalen *n*-Hexan-Lösung zu vermeiden. Nachdem die Lösungen einen Tag abgekühlt waren erfolgte die Überschichtung möglichst langsam, und die Kristallisation wurde anschließend entweder bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank durchgeführt. Die beiden Methoden sind schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Siliziumträger steht senkrecht im unteren viertel des Reagenzglases. Für beide Proben galt, dass die Reagenzgläser während des Kristallisationsprozesses fest mit Parafilm verschlossen waren, um das Eindringen von Staubpartikeln und die Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden. Die Kristallisation wurde unter Lichtausschluss durchgeführt.

Die vollständige Abscheidung der Nanopartikel konnte vier bis sechs Wochen nach der Überschichtung anhand einer klaren, farblosen Lösung festgestellt werden.

Die farblose Lösung wurde mit einer Spritze aus dem Reagenzglas entfernt, und der Siliziumträger wurde mit einer Pinzette heraus befördert, um anschließend kurz mit 2-Propanol abgespült zu werden.

4 Charakterisierungsmethoden

4.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenbeugung an einem Beugungskristall wird durch das Braggsche Gesetz wiedergegeben:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

n entspricht hierbei einer natürlichen Zahl, die die Ordnung der Beugung angibt, d ist der Abstand der beugenden Netzebenen und θ der Beugungswinkel. Neben der Bestimmung des Kristallgitters kann bei sehr kleinen Einkristallen auch der mittlere Einkristalldurchmesser berechnet werden. Mittels der Scherrer-Formel kann aus der Linienbreite der Reflexe ein mittlerer Teilchendurchmesser D berechnet werden:^[134]

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{H_B \cdot \cos\theta} \quad (4.2)$$

Der Formfaktor K kann je nach der Morphologie des Kristalls Werte zwischen 0.89 und 1.39 annehmen. Näherungsweise wird er jedoch oft gleich 1 gesetzt. Der Faktor 57.3 dient der Umrechnung von Radiant in Grad. Die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität wird durch H_B gegeben. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ wird ebenfalls in der Formel berücksichtigt.

Da die Reflexbreite Auskunft über den Kristalldurchmesser entlang einer Netzebenen-schar angibt, liefert die Röntgendiffraktometrie ebenfalls Auskunft über eine anisotrope Kristallform. Schmalere Reflexe stammen von Netzebenen mit einer höheren Stapel-abfolge als breite Reflexe.

Röntgendiffraktogramme wurden an einem X'Pert System der Firma Philips mit Bragg-Brentano Geometrie aufgenommen. Das verwendete Diffraktometer arbeitet mit monochromatischer Röntgenstrahlung und nutzt eine Kupfer-Anode, wodurch die verwendete Wellenlänge $\text{CuK}\alpha_1\lambda_1 = 0.154 \text{ nm}$ ist. Die Kupfer- K_β -Strahlung wird von einem Nickelfilter absorbiert.

Die kolloidalen Lösungen wurden vor der Messung auf einen Siliziumträger ((911) oder (711) Orientierung) durch mehrmalige Eintrocknungsprozesse aufgetragen. Durch diese Präparationsmethode kann es zu Textur-Effekten kommen. Textur-Effekte treten

auf, wenn bevorzugte Orientierungen einiger Kristallflächen zum Träger vorliegen. In diesem Fall werden diese Kristallflächen öfter detektiert als andere, was zu einer erhöhten Zählrate, bzw. Intensität der betroffenen Reflexe führt.

Gemäß der Bragg-Gleichung 4.1 haben Strukturen mit größerem Netzebenenabstand d bei vorgegebener Wellenlänge einen kleineren Streuwinkel. Die Kleinwinkelstreuung kann deshalb eingesetzt werden, um mesoskopische Strukturen wie kolloidale Kristalle zu untersuchen. Zu diesem Zweck gibt es besondere Formen der Röntgenstreuung wie Kleinwinkel-Röntgenstreuung SAXS (small angle X-ray scattering) und Kleinwinkelstreuung mit streifendem Einfallswinkel GISAXS (grazing incidence X-ray small angle scattering).

4.1.1 SAXS (small angle X-ray scattering)

Die Ermittlung des Kristallgitters durch SAXS- und GISAXS-Messungen erfolgte durch eine Kooperation mit Dr. Andreas Frömsdorf vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg.

Mit der Röntgenkleinwinkelstreuung werden sehr kleine Beugungsvektoren $q \approx (\frac{4\pi}{\lambda}) \Theta$ gemessen. Die Streustrahlung ist auf einen sehr engen Bereich in der Nähe des Primärstrahls begrenzt. Diese Methode ermöglicht die Charakterisierung von kristallinen Systemen, die Wiederholungseinheiten entweder mit einem typisch kristallographischen Abstand von einigen 100 pm oder aber von einigen Mikrometern haben. Die SAXS Messungen erfolgten mit einer aus Kupfer bestehenden Drehanode ($\text{CuK}\alpha_1 \lambda_1 = 0.154 \text{ nm}$) von der Firma Seifert in Ahrensburg mit gekreuzten Goebel Spiegeln unter Verwendung eines Image Plate Detektors der Firma Fuji. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 1 m. Die Messwerte wurden mit Hilfe der Software „Scatter version 1.0“^[132] ausgewertet.

Für die SAXS-Messungen wurden die kolloidalen Kristalle vom Siliziumträger auf einen Scotch-Klebestreifen übertragen. Hierfür wurde der Klebestreifen auf den mit kolloidalen Kristallen beladenen Träger geklebt und anschließend abgezogen. Eine Hintergrundmessung eines unbeladenen Klebestreifens wurde vor der Auswertung von den Messwerten abgezogen.

4.1.2 GISAXS (grazing incidence X-ray small angle scattering)

Die Kleinwinkel-Röntgenstreuung mit streifendem Einfallswinkel ist eine Methode, die zwei Techniken vereint. Es handelt sich hierbei um die Kombination von GID (Grazing Incidence Diffraction, Röntgenstreuung mit streifendem Einfallswinkel) und SAXS. Da

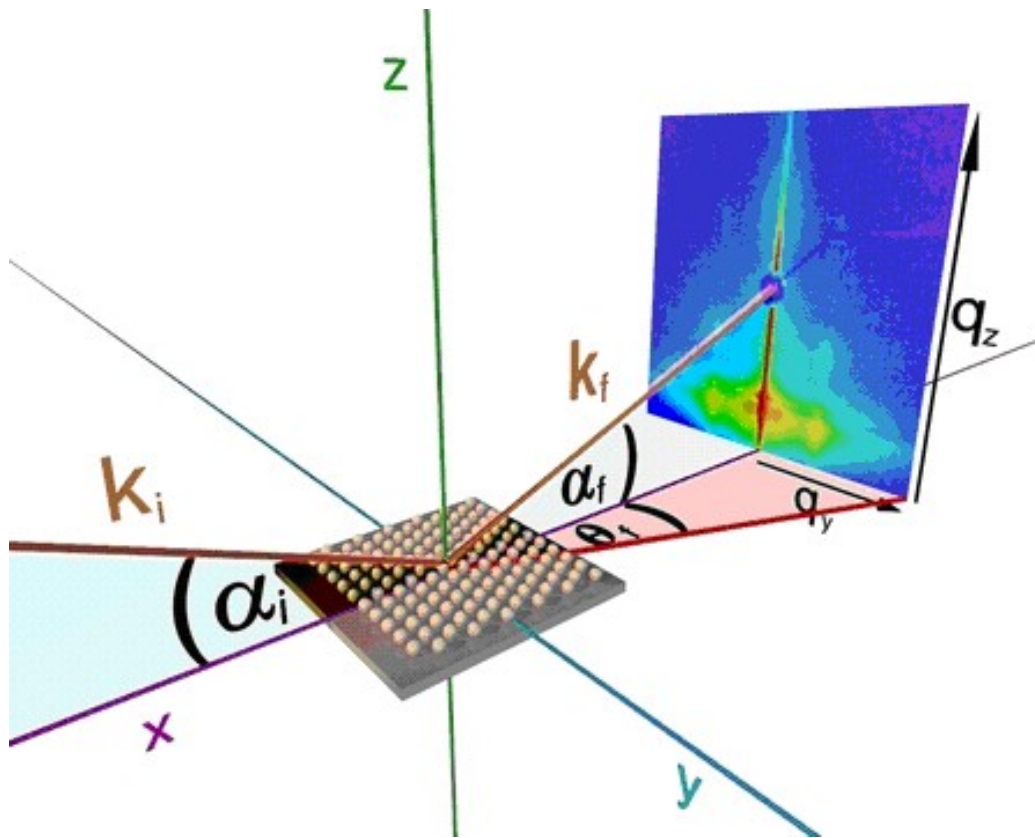


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung einer GISAXS Messung^[135]

mit dieser Methode ein vergleichsweise großer Probenanteil gemessen wird, führt die Kombination dieser Messmethoden zu statistisch genaueren Ergebnissen.

Die Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung einer GISAXS Geometrie, die einen zweidimensionalen Detektor verwendet. Die Probenoberfläche ist definiert als x und y Fläche. Der Einfallsstrahl verläuft entlang der x Achse mit einem Einfallswinkel von α_i . Die Beugung wird vom Detektor im Bereich von α_f und θ_f registriert. Bei jeder Messung entstehen zwei deutliche Intensitätsmaxima auf dem Detektor. Ein deutlicher Peak entsteht bei $\alpha_i = \alpha_f$ und ein weiterer, als Yoneda Peak bezeichneter, als Maximum bei Transmission des Einfallstrahls.^[136]

Zur Auswertung wird das zweidimensionale θ_f, α_i Beugungsbild in ein reziprokes q_y, q_z -Bild umgerechnet. Um nicht die gesamten zweidimensionalen Intensitätsverteilungen gleichzeitig verarbeiten zu müssen, werden Ausschnitte des Beugungsbildes ausgewertet. Hierbei wird prinzipiell zwischen zwei Ausschnittsarten unterschieden. Ho-

rizontale Ausschnitte (in Bezug auf die Probenoberfläche) bei konstantem q_z Wert und vertikale Ausschnitte bei konstantem q_y Wert. Horizontale Ausschnitte liefern Informationen über die Probenbeschaffenheit parallel zur Substratoberfläche, wohingegen die vertikalen Ausschnitte die Probe senkrecht zum Substrat charakterisieren.

Die GISAXS Messungen wurden an der A2-Linie im HASYLAB des Deutschen Synchrotrons in Hamburg unter Verwendung einer Wellenlänge von 0.154 nm durchgeführt. Die Beugungsbilder wurden mit einer 2D CCD Kamera aufgenommen mit einem Abstand zwischen Detektor und Probe von 0.85 m. Es wurde bei einem Einfallswinkel von 0.6° und mit einer Messzeit von 10 Minuten gemessen. Die Auswertung der Messwerte erfolgte anhand eines radialen Ausschnitts des Beugungsbildes mittels der Software „Scatter version 1.0“.^[132]

Die kolloidalen Kristalle befanden sich während der Messung auf dem Siliziumträger, der während des Kristallisationsprozesses als Abscheidungssubstrat diente.

4.2 Optische Spektroskopie

4.2.1 Absorption

Hier geht es um die Absorption von elektromagnetischer Strahlung. Alle Photonen, die von der Probe nicht absorbiert werden, werden vom Detektor registriert und mit dem Referenzstrahl verglichen.

Diese Charakterisierungsmethode gibt Anhaltspunkte über die Größenverteilung der vermessenen Proben, da die Bandlückenenergie Partikelgrößenabhängig ist. Die Größenabhängigkeit der ersten elektronischen Übergänge wurde bereits im Kapitel Größenquantisierungseffekt 1.2 abgehandelt. Diese Tatsache kann nun zur Untersuchung der Nanoteilchen herangezogen werden: Eingestrahktes Licht wird nur dann absorbiert, wenn die Photonenenergie $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ größer oder gleich der Bandlücke ist. Die Absorptionsspektren von sehr einheitlichen kolloidalen Nanopartikeln sind gut strukturiert. Die Aufspaltung der Bänder von Nanopartikeln in diskrete exzitonsche Niveaus ist nur eine mögliche Ursache für strukturierte Absorptionsspektren, aber auch das Vorliegen unterschiedlicher Partikeldurchmesser kann dafür verantwortlich sein.^[137] Breite Größenverteilungen führen jedoch auch zu breiten und wenig ausgeprägten Absorptionsbanden, so dass schmale Peaks mit Schultern eher auf einheitliche Partikel hindeuten.

Zur Messung der Absorptionsspektren ist ein Cary 500 Zweistrahl-UV-Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian verwendet worden. Die Proben wurden in 1 cm Quarzglas-

küvetten gegen das Lösungsmittel Tetrachlorethylen gemessen, nachdem ein Nullabgleich des Lösungsmittels erfolgt war. Alle Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur gemessen.

4.2.2 Fluoreszenz

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgte durch eine Kooperation mit Dr. Ute Resch-Genger und Dr. Markus Grabolle von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Das Emissionsspektrum von Halbleitern entsteht durch die Rekombination eines angeregten Elektrons des Leitungsbandes mit einem Loch des Valenzbandes. Ein Übergang vom Leitungsband in das Valenzband ist hierbei nur möglich, wenn sich das Elektron im niedrigsten angeregten Zustand befindet. Aufgrund des Stokes-Shifts ist die Fluoreszenzstrahlung stets längerwellig, als die absorbierte Strahlung. Die Halbwertsbreite erlaubt Rückschlüsse auf die Größenverteilung der Probe.

Emissionsspektren sind bei Raumtemperatur in 1 cm Quarzglasküvetten mit einem Fluorolog Spektrometer der Firma Instruments S.A.Inc. gemessen worden, das mit einem N_2 gekühlten Germaniumdetektor arbeitet. Die Proben wurden hierfür in Tetrachlorethylene aufgenommen und mit einer Anregungswellenlänge von 822 nm bestrahlt.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von PbS Nanopartikeln gegen den Standard IR125 wurden für beide Proben gleiche Messbedingungen verwendet. Die Anregungswellenlänge betrug 725 nm.

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop erzeugt ein (reelles) Bild der durchleuchteten Probe. Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) erlaubt eine direkte Abbildung kristalliner Strukturen mit atomarer Auflösung. Die HRTEM-Aufnahmen werden genutzt, um die Kristallinität und Form der Partikel abzubilden. Bei richtiger Orientierung der Netzebene zum Elektronenstrahl, kann der Netzebenenabstand bestimmt werden. Die TEM-Aufnahmen liefern neben der Partikelform auch Informationen über die Anordnung der Partikel auf dem TEM-Grid und über die Größenverteilung der Probe.

In dieser Arbeit wiedergegebene Größenverteilungshistogramme basieren auf der Vermessung und Auszählung von TEM-Aufnahmen mit Hilfe des Programms ImageJ 1.37v.^[118] Durch die Elektronenbeugung können das Kristallgitter und Textur-Effekte ermittelt werden.

Das Gerät ist mit einem EDX-Detektor der Firma OXFORD (EDAX) ausgestattet.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop der Firma Philips (Modell CM 300 UT) angefertigt. Das Gerät von Philips nutzt zur Erzeugung des Elektronenstrahls einen LaB_6 Kristall sowie eine Beschleunigungsspannung von 300 kV. Als Probenträger dient ein mit amorphen Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz. Die Bilder wurden mit einer CCD-Kamera (Gatan 694) aufgenommen. Das Mikroskop erreicht eine Punktauflösung von 0.17 nm.

Für die Probenpräparation wurden die Nanopartikel in Toluol aufgenommen. Die kolloidale Lösung wurde auf das TEM-Grid aufgetragen. Überschüssiges Probenmaterial wurde mit etwas Filterpapier abgesogen.

4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Bei dieser Form des Elektronenmikroskops (SEM) wird eine elektrisch leitende Probe im Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl schrittweise abgetastet. Die Proben müssen demnach vakuum-beständig und elektrisch leitfähig sein, damit ein Abfluss von Elektronen über die Probe als Probenstrom möglich ist und sich die Probe nicht auflädt. Aber auch nichtleitfähige Proben können nach Aufbringen einer dünnen, leitenden Metallschicht (z.B. Gold) untersucht werden.

Die Bilderzeugung erfolgt indirekt über die Detektion der durch Wechselwirkungen mit der Probe erzeugten, unterschiedlichen Elektronen.

Das REM ist sowohl mit einem EDX-Detektor (Si(Li)-Detektor, EDAX, OXFORD) zur schnellen Elementanalyse und zur Abbildung der Elementverteilung ausgerüstet als auch mit einem WDX-Detektor (INCA, OXFORD) zur genauen Elementanalyse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rasterelektronenmikroskopie genutzt, um die Form und den Habitus der kolloidalen Kristalle abzubilden. Das Auflösungsvermögen des Mikroskops ermöglicht die Abbildung der äußeren Kristallformen sowie der nanokristallinen Bausteine.

Das zur Anfertigung der Aufnahmen genutzte Gerät ist ein Leo 1550 (Carl Zeiss), welches als Elektronenquelle einen Feldemitter nutzt. Alle Aufnahmen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bei einem Probenabstand von 4 mm.

Das Gerät verfügt über zwei „In-Lense“-Detektoren. Die in der Säule befindliche Kombination aus SE-Detektor für die Sekundärelektronen und der EsB-Detektor (Energy and Angle selective BSE detection) für die Rückstreuelektronen sorgen aufgrund ihrer Positionierung im Strahlengang für eine Hochauflösung bei kleiner Strahlintensität und kleinem Probenabstand.

Die kolloidalen Kristalle wurden auf dem bei ihrer Abscheidung verwendeten Siliziumträger vermessen.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten organisch beschichtete PbS-Nanopartikel erfolgreich hergestellt und charakterisiert werden.

Neben sehr einheitlichen nahezu sphärischen Nanopartikeln konnten durch Veränderung der Liganden- und Precursor-Lösungen elongierte Strukturen wie z.B. PbS-Plättchen hergestellt werden.

Bei der Synthese von nahezu sphärischen Partikeln wurde erkannt, dass eine hohe Bleioleat Konzentration Voraussetzung für ein einheitliches Partikelwachstum war.

Am erfolgreichsten verlief das Partikelwachstum durch mehrfache Injektion beider

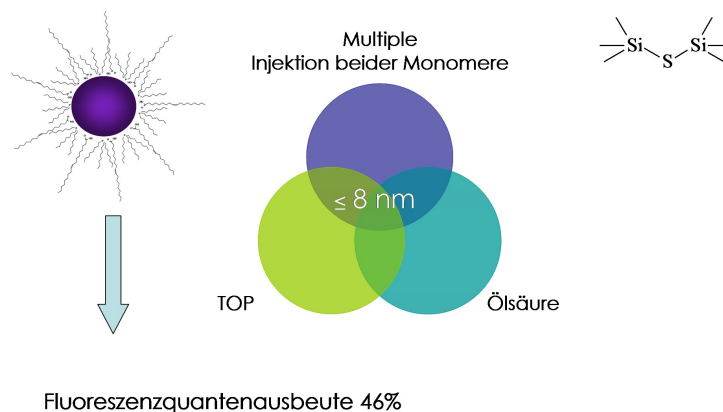


Abbildung 5.1: Schematische Zusammenfassung der Präparation von PbS-Nanopartikeln nach der Multiplen Injektionsmethode beider Monomere. Als Schwefel-Precursor diente Bis-(trimethylsilyl)-sulfid

Precursor-Lösungen. Die Schwefel- (hier Bis-(trimethylsilyl)-sulfid) und Bleikomponenten wurden in periodisch versetzten Zeitintervallen zugesetzt. Die Absorptions- und Emissionsspektren wiesen schmale Banden für Partikeldurchmesser bis zu 8 nm auf und deckten den IR- und NIR-Bereich von 900 - 1600 nm ab. Die Synthese ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Fluoreszenzquantenausbeute von kristallinen Partikeln mit Durchmessern von 3.5 nm wurde mit $46\% \pm 2\%$ im Vergleich zum IR-Standard IR-125 bestimmt.

Für die Herstellung von Partikeln mit Durchmessern größer als 8 nm wurde eine vereinfachte Variante der Synthese durchgeführt. Eine Kombination aus einem inerten

Monomer (Cobaltoleat) und dem Schwefel-Precursor Thioacetamid konnte den negativen Einfluss einer sinkenden Blei-Monomerkonzentration durch Erhöhung der Gesamtmonomerkonzentration kompensieren. Die Partikel wuchsen bei diesem Verfah-

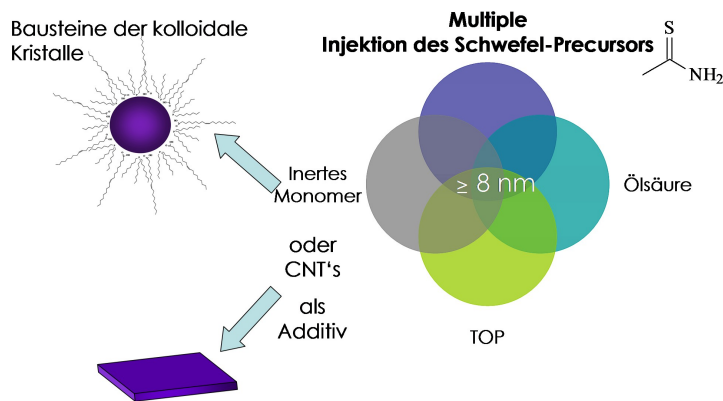


Abbildung 5.2: Schematische Zusammenfassung der Präparation von PbS-Nanopartikeln in Anwesenheit eines zusätzlichen Additivs. Aufgezeigt ist die Inerte-Monomer-Methode, die zu nahezu runden Partikeln mit Durchmessern über 8 nm führte. Die Partikel wurden später als Bausteine für kolloidale Kristalle verwendet. Außerdem zeigte der Austausch des inerten Monomers gegen CNTs ein stark verändertes Partikelwachstum, was deutlich an der plättchenartigen Partikelform zu erkennen war. Als Schwefel-Precursor diente Thioacetamid

ren durch die periodische Zugabe des Schwefel-Precursors. Dadurch entstanden hochwertige, kristalline Partikel mit Partikeldurchmessern zwischen 8 und 12 nm mit engen Größenverteilungen. Die Synthese ist schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt. Es konnten Standardabweichungen vom mittleren Partikeldurchmesser von weniger als 6% erreicht werden, was eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu bisher erschienen Veröffentlichungen mit Standardabweichungen von 10 - 15% entspricht.^[56, 57]

All diese thermischen Reaktionen von Bleioleat mit dem Schwefel-Precursor unter dem Einfluss der Liganden Tri-*n*-octylphosphan (TOP) und Ölsäure führten zu facettierten, nahezu sphärischen Nanopartikeln mit enger Größenverteilung.

Durch eine thermische Reaktion von Bleioleat und Thioacetamid in Anwesenheit der, im Vergleich mit den zuvor beschriebenen Synthesen, zusätzlichen Liganden Tri-*n*-octylphosphanoxid (TOPO) und Oleylamin konnten elongierte, plättchenförmige Nanopartikel hergestellt werden, wie die schematische Abbildung 5.3 zeigt. Hohe Reaktionstemperaturen führten zu längeren Nanostäbchen und einheitlicheren Partikelformen. Neben Plättchen entstanden auch kleine, nahezu sphärische Nanopartikel, deren Anteil mit der TOPO Konzentration und der Injektionstemperatur stieg. Die Abmes-

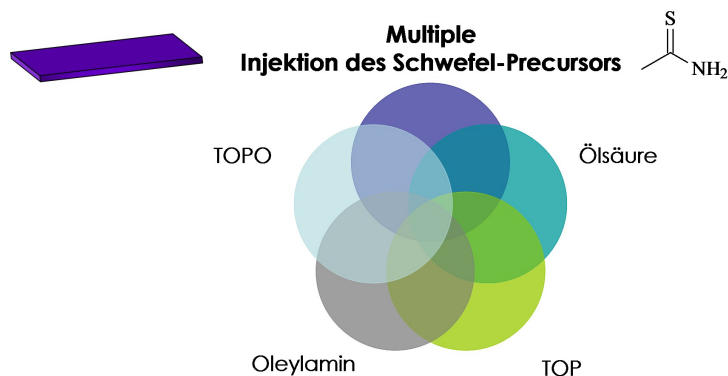


Abbildung 5.3: Schematische Zusammenfassung der Präparation von elongierten PbS-Nanopartikeln. Als Schwefel-Precursor diente Thioacetamid

sungen der Plättchen konnte zwischen 10 nm x 50 nm und 10 nm x 100 nm variiert werden. Das Wachstum der Partikel wurde bei dieser Synthese sehr empfindlich durch die Ligandenkonzentrationen beeinflusst. Zur Erklärung des elongierten Partikelwachstums diente ein Templat-Modell, welches auf zueinander ausgerichteten Schichten des Bleioleats basiert.

Außerdem wurde der Einfluss eines weiteren Additives, hier Kohlenstoff-Nanotubes, auf das Partikelwachstum untersucht, was in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt wurde. Die Kohlenstoff-Nanotubes wurden der Synthese von nahezu sphärischen Partikeln anstelle des inerten Monomers zugesetzt und als Schwefel-Precursor wurde Thioacetamid verwendet. Neben PbS-Plättchen entstanden auch geringere Anteile von Stäbchen und nahezu sphärische Partikel. Dies bedeutet, dass ein Partikelwachstum bei Anwesenheit von Nanotubes bevorzugt entlang einer Kristallachsen erfolgte.

Die Tendenz zur Selbstorganisation von nahezu sphärischen Partikeln war bereits aus den TEM-Bildern ersichtlich. Die Selbstorganisation von PbS-Nanopartikeln, siehe Abbildung 5.2, mit Standardabweichungen um 6% und Durchmessern zwischen 9 und 11 nm über größere 3D Bereiche erfolgte mit zwei verschiedenen Methoden. Die „Drei-Lagen-Übersättigungs-Technik“ führte zu einer Überschichtung der kolloidalen Partikellösung mit dem Fällungsmittel und wurde im Rahmen dieser Arbeit als Überschichtungs-Methode bezeichnet. Außerdem wurde eine Variante genutzt, in welcher sich das Fällungsmittel unterhalb der Partikellösung befand, wodurch sich die kolloidalen Kristalle immer in der Umgebung des Fällungsmittels befanden. Diese Me-

thode wurde als Unterschichtungs-Methode neu eingeführt. Die Charakterisierung der kolloidalen Kristalle erfolgte zur Bestimmung des Habitus und der Form mittels SEM. Die Packung der Nanopartikel zueinander wurde über SAXS- und GISAXS-Messungen aufgeklärt.

Durch die Überschichtungs-Methode entstanden kolloidale Kristalle mit einem fcc-Gitter und teilweise sehr komplexen Formen und Symmetrieelementen. Die einfacher geformten kolloidalen Kristalle, die durch die Unterschichtungs-Methode entstanden, hatten ein bcc-Gitter.

Die beiden Präparations-Methoden führten zu unterschiedlichen Adsorptions- und Desorptionsprozessen während der Kristallisation und bildeten reproduzierbar die bereits genannten Gitter.

6 Summary

Within this work, organically stabilized PbS-nanoparticles have been synthesized. Beside uniform spherical nanoparticles, elongated structures such as PbS-platelets have been formed by employing a variety of ligands and precursor-solutions.

It was noticed that a high concentration of lead oleate is essential in order to achieve homogeneous growth of nearly spherical nanoparticles.

The most successful growth of nanoparticles was achieved through multiple injections of both precursor-solutions. Sulphur- (Bis-(trimethylsilyl)-sulfid) and lead-components were added in regular time sequences. The absorption and emission spectra showed narrow band structures for nanoparticles with diameters up to 8 nm, which emit in the NIR and IR region from 900 - 1600 nm. The fluorescence efficiency of crystalline nanoparticles with a diameter of 3.5 nm was $46\% \pm 2\%$ measured against the standard IR-125.

Nanoparticles with diameters larger than 8 nm were synthesized through a more simple method. A combination of an inert monomer with the sulphur precursor thioacetamide could compensate the negative influence of a decreasing lead concentration through an increase of the monomer concentration. The nanoparticle growth was performed through a sequential injection of the sulphur precursor thioacetamide. As a result, highly homogeneous nanoparticles with diameters between 8 and 12 nm have been produced. The standard deviation in the nanoparticle size was less than 6%, what is an improvement compared to hitherto published results with standard deviations between 10 and 15%.^[56, 57]

All these thermal reactions between lead oleate and sulphur precursor in the presence of oleic acid and tri-*n*-octylphosphine (TOP) as ligands led to faceted nearly spherical nanoparticles with a narrow size distribution.

In contrast to that, a thermal reaction of lead oleate and thioacetamide in the presence of TOP, oleic acid, tri-*n*-octylphosphinoxide (TOPO) and oleylamine as ligands, led to elongated particles such as platelets. Longer and homogeneous nanoparticles were obtained by employing higher reaction temperatures. Beside platelets, small, nearly spherical nanoparticles were formed. Their amount increased with increasing injection temperatures and higher concentration of tri-*n*-octylphosphinoxide. The size of the platelets could be varied between approximately 10 nm x 50 nm and 10 nm x 100 nm. The nanoparticle growth in this synthesis is very sensitive to the changes in the ligand concentrations. A mechanism of growth of elongated nanoparticles on a template formed

through organized layers of lead soaps was proposed.

Furthermore the influence of the presence of an additive, here carbon nanotubes, on the nanoparticle growth was studied. Instead of the inert monomer, the carbon nanotubes have been added during the synthesis of nearly spherical nanoparticles and thioacetamide was used as the sulphur precursor. Beside platelets also rods and nearly spherical PbS nanoparticles have been formed, meaning that the nanoparticles grew mainly along one or, for rods, two crystal axes.

The tendency of nearly spherical nanoparticles to self-organize was already observed in the TEM images of as prepared nanoparticles. Self-organization over larger 3D areas of PbS nanoparticles, with standard deviations in size of approximately 6% and particle diameters of 9 to 11 nm, was performed by using two different methods. In the „three-layer-supersaturation“-technique a nanoparticle solution was covered with two non-solvent layers. In the second technique a variation of this method was used, in which one of the non-solvent layers was placed beneath the particle solution. This means that the colloidal crystals were surrounded by non-solvent from both sides in contrast to the „three-layer-supersaturation“-technique. The characterization of the colloidal crystals was performed with SEM in terms of habitus and shapes of obtained superstructures. The packing of the nanoparticles was investigated by SAXS and GISAXS measurements.

By covering the nanoparticle solutions with the non-solvent mainly an fcc-lattice of colloidal crystals, with occasionally complex shapes and symmetric elements, was obtained. By employing the method with the non-solvent beneath the particle solutions, more simple-shaped colloidal crystals, which had a bcc-lattice, were obtained.

The deposition of colloidal crystals by employing two different methods showed that the crystallization occurred reproducibly in an fcc- or bcc-lattice depending on the chosen method. An explanation of observed differences was proposed, in which a different nanoparticle packing was connected to the differences in adsorption and re-dissolution rates of nanoparticles on the surface of the colloidal crystals.

7 Physikalische Daten für PbS

Physikalische Daten für makroskopisches PbS (300 K)^[103]

Bandlücke	0.41 eV
Valenzbandes: höchstes	-4.6 eV
Energie-Niveau	
effektive Masse m_e	0.1
effektive Masse m_h	0.1
Dielektrizitätskonstante	17.2

8 Verwendete Chemikalien

Laborabfälle sollten nach ihrer chemischen Beschaffenheit für die Entsorgung in getrennten Gefäßen gesammelt werden. Es ist zu beachten, dass es vielfach notwendig sein kann, reaktive Abfallchemikalien vor dem Lagern zu deaktivieren. Die Sammelgefäße sind deutlich mit der systematischen Bezeichnung ihres Inhalts zu beschriften und mit Gefahrensymbolen und R- und S-Sätzen zu versehen.

Chemikalienliste:

- **Blei(II)-acetat-Trihydrat**
Gefahrensymbol: T, N
R-Sätze: 61-33-E48/22-50/53-62
S-Sätze: 53-45-60-61

- **Blei(II)oxid**
Gefahrensymbol: T, N
R-Sätze: 61-E20/22-33-50/53-62
S-Sätze: 53-45-60-61

- **Chloroform**
Gefahrensymbol: Xn
R-Sätze: 22-38-40-48/20/22
S-Sätze: 36/37

- **Di-cobaltoctacarbonyl**
Gefahrensymbol: F, Xn
R-Sätze: 17-40-43
S-Sätze: 22-36/37

- **1,2-Dichlorethan**
Gefahrensymbol: T, F
R-Sätze: 45-11-22-36/37/38
S-Sätze: 53-45

- ***N,N*-Dimethylformamid**
Gefahrensymbol: Xn
R-Sätze: 61-20/21-36
S-Sätze: 53-45
- **Diphenylether**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 51/53
S-Sätze: 60/61
- **Ethanol**
Gefahrensymbol: F
R-Sätze: 11
S-Sätze: 7-16
- **Bis-(trimethylsilyl)-sulfid (1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilathian)**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 10-23/24/25
S-Sätze: 45-26/37/39
- ***n*-Hexan**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 11-38-48/20-51/53-62-65-67
S-Sätze: 9-16-29-33-36/37-61-62
- **Methanol**
Gefahrensymbol: F, T
R-Sätze: 11-23/24/25-39
S-Sätze: 7-16-36/37-45
- **Oleylamin (1-Amino-9-octadecen)**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 34
S-Sätze: 26-45-36/37/39
- **Ölsäure**
Gefahrensymbol: Xi

R-Sätze: 36/37/38

S-Sätze: –

- **2-Propanol**

Gefahrensymbol: Xi, F

R-Sätze: 11-36-67

S-Sätze: 7-16-24/25-26

- **Tetrachlorethylen**

Gefahrensymbol: Xn, N

R-Sätze: 40-51/53

S-Sätze: 23.2-36/37-61

- **Thioacetamid**

Gefahrensymbol: T

R-Sätze: 45-E22-36/38-52/53

S-Sätze: 53-45-61

- **Toluol**

Gefahrensymbol: F, Xn

R-Sätze: 11-38-48/20-63-65-67

S-Sätze: 36/37-46-62

- **Tri-*n*-octylphosphan**

Gefahrensymbol: C

R-Sätze: 34

S-Sätze: 26-36/37/39-45

- **Tri-*n*-octylphosphanoxid**

Gefahrensymbol: Xi

R-Sätze: 34-36-50/53

S-Sätze: 24

R- und S-Sätze

Bezeichnungen der besonderen Gefahren (R-Sätze)

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.
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.

8 Verwendete Chemikalien

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.
R47:	
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.
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.

8 Verwendete Chemikalien

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 (geeignete 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.
- S6.2: Unter Argon aufbewahren.
- S6.3: 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 Futtermittel fernhalten.
- S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S14.1: Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien

8 Verwendete Chemikalien

- 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.
- 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).

8 Verwendete Chemikalien

- 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.
- S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible 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 Problemabfallsorgung 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).

Literaturverzeichnis

- [1] W. Ostwald *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen* **1915**, Steinkopf, Dresden.
- [2] H. Weller *Angewandte Chemie* **1998**, 110, No. 12, 1748.
- [3] H. Weller *Angewandte Chemie International Edition* **1993**, 32, 41.
- [4] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 7454.
- [5] M.S. Nikolic, M. Krack, V. Aleksandrovic, A. Kornowski, S. Förster, H. Weller *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 6577.
- [6] C.B. Murry, D.J. Norris, M.G. Bawendi *Journal of American Chemical Society* **1993**, 115, 8706.
- [7] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos *Nature* **2000**, 404, 59.
- [8] D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, C.B. Murray, A. Kornowski, S. Förster, H. Weller *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12984.
- [9] J. Hu, L.-S. Li, W. Yang, L. Manna, L.W. Wang, A.P. Alivisatos *Science* **2001**, 292, 2060.
- [10] D.V. Talapin, R. Koepppe, S. Götzinger, A. Kornowski, J.M. Lupton, A.L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller *Nano Letters* **2003**, 3, No. 12, 1677.
- [11] S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller, D.S. Chemla *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 8113.
- [12] F.W. Wise *Acc. of Chem. Res.* **2000**, 33, No. 11, 773.
- [13] H. Weller *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43.
- [14] A. Alivisatos *Science* **1993**, 10, 13226.
- [15] A.L. Efros *Sov. Phys. Semicond. (Engl. Transl.)* **1982**, 16, 772.
- [16] J.B. Xia *Physical Rev. B* **1989**, 40, 8500.

- [17] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M.G. Bawendi *Physical Rev. B* **1996**, 54, 4843.
- [18] A.L. Efros *Physical Rev. B* **1992**, 46, 7448.
- [19] L.E. Brus *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, No. 10, 3046.
- [20] L.E. Brus *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- [21] L.E. Brus *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5566.
- [22] H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Diemann *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 557.
- [23] H.M. Schmidt, H. Weller *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 129, 615.
- [24] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller *J. Phys. Rev. B* **1994**, 149, 17072.
- [25] D. Dorfs, H. Henschel, J. Kolny, A. Eychmüller *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1578.
- [26] P.E. Lippens, M. Lanoo *Physical Rev. B: Condens. Matter* **1987**, 39, 10935.
- [27] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 7315.
- [28] E. Martin, C. Delerue, G. Allan, M. Lanoo *Physical Rev. B* **1994**, 50, 18258.
- [29] K. Leung, S. Pokrant, K.B. Whaley *Physical Rev. B* **1998**, 57, 12291.
- [30] M.V. Rama Krishna, R.A. Friesner *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8309.
- [31] G.T. Einevoll *Physical Rev. B: Condens. Matter* **1992**, 45, 3410.
- [32] L.-W. Wang, A. Zunger *Physical Rev. B* **1996**, 53, 9579.
- [33] Y.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3492.
- [34] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm *Einführung in die Kristallographie*, 17., stark bearbeitete Auflage **1990**, Verlag Technik GmbH, Berlin.
- [35] H. Föllner *Angew. Chem.* **1973**, 14, 595.
- [36] P.W. Atkins *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, **1996**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- [37] M. Niederberger, H. Cölfen *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 3271.
- [38] R.L. Penn, J.F. Banfield *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 1549.
- [39] S. Mann, H. Cölfen *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2452.

- [40] H.A. Lowenstam, S. Weiner *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York **1989**, 207.
- [41] G. Donnay, D.L. Pawson *Science* **1969**, 166, 1147.
- [42] Y. Saito, T. Matsumoto *Nature* **1998**, 392, 237.
- [43] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang *Science* **2001**, 291, 1947.
- [44] E.P.A.M. Bakkers, M.A. Verheijen *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3440.
- [45] X. Duan, C.M. Lieber *Adv. Mater.* **2000**, 12, 198.
- [46] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.-J. Choi, P. Yang *Nature* **2003**, 422, 599.
- [47] W.Y. Kong, Y. Ding, R.S. Yang, Z.L. Wang *Science* **2004**, 303, 1348.
- [48] C. Ma, Y. Ding, D. Moore, X. Wang, Z.L. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 708.
- [49] M.L. Steigerwald, A.P. Alivisatos, J.M. Gibson, T.D. Harris, R. Kortan, A.J. Muller, A.M. Thayer, T.M. Duncan, D.C. Douglass, L.E. Brus *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3046.
- [50] J. Tang, M. Myers, K.A. Bosnick, L.E. Brus *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7501.
- [51] A. Henglein *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 301.
- [52] A. Henglein *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 969.
- [53] A. Henglein *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
- [54] C.B. Murray, S. Sun, W. Gachler, H. Doyle, T.A. Betley, C.R. Kagan *IBM Journal of Research and Development* **2001**, 45, No. 1, 47.
- [55] Z. A. Peng, X. J. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343.
- [56] M.A. Hines, G.D. Scholes *Adv. Mater.* **2003**, 15, No. 12, 1844.
- [57] L. Bakueva, S. Musikhin, M.A. Hines, T.-W.F. Chang, M. Tzolov, G.D. Scholes, E.H. Sargent *App. Phys. Lett.* **2003**, 82, No. 17, 2895.
- [58] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller *Angew. Chem.* **2002**, 114, No. , 1234.
- [59] D. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller *Nano Letters* **2001**, 1, 207.
- [60] X. Peng, J. Wickham and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.

- [61] A. Chemseddine, H. Weller *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 636.
- [62] C.-H. Fischer, H. Weller, L. Katsikas, A. Henglein *Langmuir* **1989**, 5, 429.
- [63] A. Eychmüller, L. Katsikas, H. Weller *Langmuir* **1990**, 6, 1605.
- [64] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7665.
- [65] J.E.B. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109.
- [66] L. Manna, E.C. Scher, A.P. Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12700.
- [67] V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos *Science* **2001**, 291, 2115.
- [68] V.F. Puentes, D. Zanchet, C.K. Erdonmez, A.P. Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12874.
- [69] A. Ghezelbash, M.B. Korgel *Langmuir* **2005**, 21, 9451.
- [70] K.-S. Cho, D.V. Talapin, W. Gaschler, C.B. Murray *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7140.
- [71] R.L. Penn, J.F. Banfield *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 1549.
- [72] S. Busch, *Dissertation*, TU Darmstadt **1998**.
- [73] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep *Europ. J. Inorg. Chem.* **1999**, 10, 1643.
- [74] A.Y. Cho *J. Cryst. Growth* **1999**, 202, 1.
- [75] C.P. Liu, J.M. Gibson, D.G. Cahill, T.I. Kamins, D.P. Basile, R.S. Williams *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 1958.
- [76] D.J. Paul *Adv. Mater.* **1999**, 11, 191.
- [77] S.A. Campbell *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **1997**, 20, 1.
- [78] J.T. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 435.
- [79] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann *Nature* **1999**, 402, 393.
- [80] S.S. Chang, C.W. Shih, C.D. Chen, W.C. Lai, C.R.C. Wang *Langmuir* **1999**, 15, 701.
- [81] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed *Science* **1996**, 272, 1924.

- [82] H. Weller *Angew. Chem.* **1996**, 108, No. 10, 1159.
- [83] M. Antonietti, G. Ozin *Chem. Eur. Journal* **2004**, 10, 28.
- [84] H. Cölfen, M. Antonietti *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5714.
- [85] C.M. Soukoulis *Photonic Band Gap Materials*, Kluwer, Boston, MA **1996**.
- [86] C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi *Science* **1995**, 270, 1335.
- [87] A. Putnis, M. Prieto, L. Fernandez-Diaz *Geol. Mag.* **1995**, 132, 1.
- [88] P. Yang, A.H. Rizvi, B. Messer, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, G.D. Stucky *Adv. Mater.* **2001**, 13, 427.
- [89] W. Shenton, D. Pum, U.B. Sleytr, S. Mann *Nature* **1997**, 389, 585.
- [90] Z.L. Wang *Adv. Mater.* **1998**, 10, 13.
- [91] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin *Science* **1996**, 273, 1690.
- [92] T.H. Galow, A.K. Boal, V.M. Rotello *Adv. Mater.* **2000**, 12, 576.
- [93] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11480.
- [94] A.L. Rogach, D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller *Adv. Funct. Mat.* **2002**, 12, No. 10, 653.
- [95] C.B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley *MRS Bulletin* **2001**, 26, 985.
- [96] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E.T.K. Haupt, B. Schulz, H. Weller *Science* **1995**, 267, 1476.
- [97] T. Vossmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12881.
- [98] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, A. Kornowski, F. Wiekhorst, J. Kotzler, M. Haase, A.L. Rogach, H. Weller *Adv. Mater.* **2002**, 14, 287.
- [99] D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A.L. Rogach, H. Weller *Adv. Mater.* **2001**, 13, No. 24, 1868.
- [100] D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, C.B. Murray, A.V. Titov, P. Kral *Nano Letters* **2007**, published on web 03/31/2007.

- [101] L. Cademartiri, G. von Freymann, A.C. Arsenault, J. Bertolotti, D.S. Wiersma, V. Kitaev, G.A. Ozin *Small* **2005**, 1, No. 12, 1184.
- [102] L. Cademartiri, J. Bertolotti, R. Sapienza, D.S. Wiersma, G. von Freymann, G.A. Ozin *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 671.
- [103] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss *Landolt-Börnstein: Zahlenwerk und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Gruppe II: Kristall und Festkörperphysik*, Band 17, Halbleiter, Teilband für Physik der nicht-tetraedrisch gebundenen Verbindungen II, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo **1983**, 17, 155.
- [104] T. Chang, A. Maria, P. Cyr, V. Sukhovatkin, L. Levina, E. Sargent, *Synth. Met.* **2005**, 148, 257.
- [105] L. Bakueva, G. Konstantatos, L. Levina, S. Musikhin, E. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3459.
- [106] M. Hines, G. Scholes, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1844.
- [107] A.P. Alivisatos *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 47.
- [108] R. Elghanian, J.J. Storhoff, R.C. Mucic, R.L. Letsinger, C.A. Mirkin *Science* **1997**, 277, 1078.
- [109] W.W. Yu, X. Peng *Angew. Chem. Intern. Edition* **2002**, 41, 2368.
- [110] X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde *J. Nanopart. Res.* **2000**, 2, 157.
- [111] B.L.V. Prasad, S.I. Stoeva, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde *Chem. Mater.* **2003**, 15, 935.
- [112] S.-M. Lee, Y.-W. Jun, S.-N. Cho, J. Cheon *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11244.
- [113] N. Zhao, L. Qi *Adv. Mater.* **2006**, 18, 359.
- [114] JCPDS-International Centre for Diffraction Data **2001**.
- [115] A. Lobo, T. Möller, M. Nagel, H. Borchert, S.G. Hickey, H. Weller *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17422.
- [116] A.C.S. Samia, K. Hyzer, J.A. Schlueter, C.-J. Qin, J.S. Jiang, S.D. Bader, X.-M. Lin *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4126.
- [117] M.-C. Corbeil, L. Robinet *Powder Diffraction* **2002**, 17, 52.

-
- [118] W. Rasband *National Institutes of Health, USA*, Java 1.5.0_09, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
- [119] S. Yang, S. Wang, K.K. Fung *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72, 119.
- [120] S. Yang, S. Wang, K.K. Fung *Langmuir* **2000**, 16, 389.
- [121] L. Dong, Y. Chu, Y. Liu, M. Li, F. Yang, L. Li *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 301, 503.
- [122] M. Chen, Y. Xie, Z.Y. Yao, X.M. Liu, Y. Qian *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 74, 109.
- [123] Z. Zhang, H. Sun, X. Shao, D. Li, H. Yu, M. Han *Adv. Mater.* **2005**, 17, 42.
- [124] S. Barnerjee, S.S. Wong *Nano Letters* **2002**, 2, 195.
- [125] J.M. Haremza, M.A. Hahn, T.D. Krauss *Nano Letters* **2002**, 2, 1253.
- [126] W. Feng, Y. Feng, Z. Wu, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino *Condens. Matter* **2005**, 17, 4361.
- [127] P. Ball *Designing the Molecular World*, **1994**, Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- [128] Levine, Steinhardt *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 183.
- [129] S. Wohlrab, N. Pinna, M. Antonietti, H. Cölfen *Chem. Eur. Journal* **2005**, 11, 2903.
- [130] J.L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M.J. Yacaman *J. Mat. Chem.* **2006**, 16, 3906.
- [131] J.L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, M. Jose-Yacaman *Appl. Phys. A* **2006**, 84, 11.
- [132] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, H. Nakamura, P. Mulvaney, R. Knott *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1347.
- [133] M. Nagel, S.G. Hickey, A. Frömsdorf, A. Kornowski, H. Weller *Z. Phys. Chem.* **2007**, 221, 427.
- [134] S.F. Bertram *Handbook of X-ray* **1967**, McGraw-Hill, New York.
- [135] A. Frömsdorf, R. Capek, S. Roth submitted in *J. Phys. Chem. B* **2006**.
- [136] Y. Yoneda *Phys. Rev.* **1963**, 131, 2010.
- [137] S.W. Koch *Phys. Bl.* **1990**, 46, 167.

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. Horst Weller für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Überlassung dieses interessanten Themas. Außerdem möchte ich mich für die Unterstützung bei teilweise auch heiklen Themen, das stets offene Ohr, die Freiheiten während der Bearbeitung des Themas und das gewährte Vertrauen bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis gilt mein Dank für die nette Unterstützung nicht zuletzt durch eine tolle Atmosphäre und viele vergnügte Stunden. Eure stete Hilfsbereitschaft und die positive Lebenseinstellung werden mir ewig in Erinnerung bleiben.

Bei Sylvia Bartoldi-Nawrath und Andreas Kornowski möchte ich mich für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und die glücklicher Weise begeisterte Anteilnahme an meiner Arbeit bedanken. Andreas Kornowski, Dr. Tobias Vossmeier und Dr. Claudia Pacholski möchte ich besonders hervorheben und mich für die vielen Diskussionen und Anregungen bei der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit bedanken. Herrn Kornowski bin ich ebenfalls dankbar für die gewissenhafte Anfertigung von Größenverteilungshistogrammen sowie seine graphische Unterstützung. Almut Barck, Hauke Heller und Sandra Hirzberger danke ich vor allem für die Messung der Röntgendiffraktogramme. Hierbei möchte ich auch Alums handwerkliches Talent betonen, durch welches ich unter anderem in den Besitz eines Kristallmodells gelangte. Dr. Beatrice H. Juarez, Dr. Christian Klinke und Constanze Schliehe möchte ich für die Zusammenarbeit in Bezug auf die Kohlenstoff-Nanotubes danken.

Frau Pakula danke ich für ihre Unterstützung, die stete Freundlichkeit und in allen Fällen sofortige Hilfsbereitschaft.

Dr. Andreas Frömsdorf möchte ich für die Strukturaufklärung der kolloidalen Kristalle danken.

Außerdem geht mein Dank an Frau Dr. Ute Resch-Genger und Dr. Markus Grabolle von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) für die Ermittlung der Fluoreszenzquantenausbeute.

Den Glasbläsern danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Fertigung von zahlreichen Glasgeräten. Den Mitarbeitern der Bibliothek im Fachbereich Chemie möchte ich für ihre freundliche Art und die schnelle Zusendung auch externer Literatur danken.

Allen Vier- und Sechs-Wochen-Praktikanten danke ich für ihre Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Beate Ritz, Constanze Schliehe, Moritz Waldmann, Yuxu Chai, Alina Chanaewa, Claudia Worthmann, Kathrin Sanning, Lars Andernach, Dirk Heinrich, Michael Ijeh, Ning Zhu, Bun-Jan Winkelmann, Anke Dünwald-Güttgemanns, Martin Trebbin, Lennart Götz, Jörn Fischer, Frank Dehmel, Anna Matyja, Inga Inhülsen, Katrin Schäfer und Laura Galiotto haben alle ihren Anteil an dem erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit gehabt. Ohne Eure Mithilfe wären Ergebnisse diesen Umfangs für mich nicht möglich gewesen.

Maren Krack möchte ich für die angenehme Zeit im Büro danken. Durch Jan Niehaus und Tim Strupeit war die Zeit im Labor sehr abwechslungs- und lehrreich, wofür ich beiden meinen Dank aussprechen möchte.

Mein besonderer Dank gilt Fräulein Andrea Salcher und Marija Nikolic für ihre stete Unterstützung, den Ansporn, die Motivation und die lustige gemeinsame Zeit.

Abschließend möchte ich Constanze Schliehe dafür danken, dass sie bereit ist dieses Thema fortzuführen. Ich wünsche Dir von Herzen viel Erfolg!

Erklärung

Hiermit versichere ich, Mona Nagel, geboren am 23. September 1974 in Wedel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind von mir als solche gekennzeichnet worden.

Diese Arbeit ist zuvor weder in gleicher noch ähnlicher Form einem Prüfungsausschuss zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 22. November 2007

Mona Nagel