

**Spektroskopische Untersuchungen an
Nanokristall-Überstrukturen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Herwig Döllefeld

aus Bonn

März 2001

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

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller

2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. A. Eychmüller

Rigorosum: 28. März 2001

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Clustermaterial	7
2.1 Darstellung von Cadmiumsulfid-Clustern	7
2.2 Teilchengrößen der Cadmiumsulfid-Cluster	12
3. Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Untersuchungen zum ersten elektronischen Übergang	19
3.1.1 Untersuchungen an Clusterlösungen	21
3.1.2 Untersuchungen an kompakten Schichten	39
3.1.3 Untersuchungen an Clusterkristallen	55
3.1.4 Theoretische Betrachtungen	63
3.2 Untersuchungen zu elektronischen Übergängen im Röntgenbereich	83
3.2.1 Röntgen-Absorptionsspektroskopie	86
3.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	93
3.2.3 Zusammenfassung zu den Übergängen im Röntgenbereich	99
4. Zusammenfassung	101
5. Summary	105
6. Anhang	109
6.1 Verwendete Chemikalien und Gefahrstoffhinweise	109
6.2 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge	110
6.3 Verwendete Geräte	115
7. Literaturverzeichnis	119

Abkürzungsverzeichnis

a	- Kastenlänge
a_0	- Bohrscher Radius des Exzitons
a_e	- Bohrscher Radius des Elektrons
a_h	- Bohrscher Radius des Loches
AFM	- Rasterkraftmikroskopie (atomic-force microscopy)
AUZ	- Analytische Ultrazentrifuge
b	- Abstand zwischen den Kästen
c	- Lichtgeschwindigkeit
c	- Konzentration
c_0	- Ausgangskonzentration
d	- Abstand zwischen Teilchen
D	- Diffusionskoeffizient
DMF	- N, N - Dimethylformamid
DMSO	- Dimethylsulfoxid
e	- Elementarladung
e^-	- Elektron
E	- Energie
E_{1s}	- Energie der Ladungsträger im niedrigsten angeregten Zustand
E_{bind}	- Bindungsenergie
E_C	- Coulomb-Energie
E_G	- Bandlücke (gap)
E_{kin}	- kinetische Energie
E_{pot}	- potentielle Energie
EXAFS	- extended X-ray absorption fine structure
f	- Oszillatorstärke
FWHW	- Halbwertsbreite (full width at half-maximum)
h	- Plancksches Wirkungsquantum
h^+	- Loch
HOMO	- höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
I_0	- Intensität der Strahlung vor Eintritt in die Probe
I_K	- Intensität der Strahlung nach Absorptionsverlust
I_R	- Intensität der reflektierten Strahlung
I_S	- Intensität der Strahlung nach Streuverlust
J	- Gesamt-Drehimpulsquantenzahl
k	- Wellenvektor für die Wellenfunktion innerhalb der Potentialkästen

K	- für periodische Randbedingung zugelassener Wellenvektor
K	- Absorptionskoeffizient
K_c	- Gleichgewichtskonstante
l	- Periodenlänge
l	- Probenlänge
LCAO-MO	- Linearkombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen
LB	- Leitungsband
Lsg.	- Lösung
LUMO	- niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
m^*	- effektive Masse
m_e	- Ruhemasse des Elektrons
M	- Molekulargewicht
min	- Minute
m_p	- Masse der Partikel
N	- Teilchendichte
N_A	- Avogadrosche Konstante
NMR	- Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
OD	- optische Dichte
PEG	- Polyethylenglykol
PMMA	- Polymethylmethacrylat
r	- Radius
r_m	- Radius des Meniskus der Lösung
R	- universelle Gaskonstante
R	- Reflexion
R_H	- Rydbergkonstante des Wasserstoffatoms
s	- Sedimentationskoeffizient
S	- Streukoeffizient
t	- Zeit
T	- Temperatur
U	- Potentialbarriere
\bar{v}	- partielles spezifisches Volumen der Teilchen
V	- Volumen
VB	- Valenzband
UV	- ultravioletter Spektralbereich
Vis	- sichtbarer Spektralbereich
w. E.	- willkürliche Einheiten
XPS	- Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

Weitere Symbole:

α'	- Polarisierbarkeitsvolumen
α_d	- Dissoziationsgrad
ϵ	- Extinktionskoeffizient
ϵ	- Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	- Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ_{\max}	- Extinktionskoeffizient des Zentrums einer Bande
η	- Viskosität des Dispersionsmittels
κ	- Wellenvektor für die Wellenfunktion außerhalb der Potentialkästen
μ	- Dipolmoment
μ_{tr}	- Übergangsdipolmoment
μ^*	- reduzierte effektive Masse
ν	- Frequenz
$\bar{\nu}$	- Wellenzahl
ρ	- Dichte
ρ_D	- Dichte des Dispersionsmittels
ρ_P	- Dichte der Partikel
Ψ	- Wellenfunktion
ω	- Winkelgeschwindigkeit
\emptyset	- Teilchendurchmesser

1. Einleitung

Materialeigenschaften aller Art werden seit Jahrtausenden erforscht. Ein Beginn des Interesses daran ist sicherlich nicht festzulegen. Bei der Fülle von verschiedenen Betrachtungsmöglichkeiten mündete diese Forschung in eine Polarisierung in zwei Welten. So werden auf der einen Seite die Eigenschaften der makroskopischen Welt intensiv erforscht und mit Modellen beschrieben, welche von einem quasikontinuierlichen Bild ausgehen. Man könnte die Festkörperphysik stellvertretend für diese Richtung nennen. Auf der anderen Seite fokussiert die gesamte chemische Forschung darauf, die Natur mit Hilfe kleiner Bausteine zu beschreiben. Natürlich stehen diese Forschungszweige in intensiver Wechselwirkung zueinander, und jedes Forschungsgebiet profitiert immens von den Erkenntnissen des jeweils anderen. Auf der Größenskala der betrachteten Materie jedoch gehen diese Gebiete nicht kontinuierlich ineinander über. Bei kleineren Abmessungen der untersuchten Materie tritt beim Übergang in den Submikrometerbereich ein Verlust typischer Festkörpereigenschaften auf. Andererseits gewinnen die Modelle zur Beschreibung der elektronischen Strukturen von Molekülen sehr an Komplexität, wenn sie auf Moleküle der Größe einiger Nanometer angewendet werden sollen. In diesem Größenbereich hat sich die Nanochemie angesiedelt mit dem Ziel, diese Lücke in der Materialwissenschaft zu schließen, wobei aufgrund der Aktivität „zwischen den Welten“ die Notwendigkeit zu großer Interdisziplinarität besteht.

Als Folge der vielen verschiedenen Möglichkeiten, sich diesem Gebiet anzunähern, ergab sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Nomenklaturen für solche Systeme. So haben sich verschiedene Bezeichnungen, wie z. B. (Nano-)Teilchen, (Nano-)Kristallit und (Nano-)Cluster, etabliert, die in der vorliegenden Arbeit je nach Betrachtungsweise verwendet werden.

Eine charakteristische Festkörpereigenschaft von Halbleitern ist die optische Bandlücke, welche dem energetischen Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband entspricht. Experimentell beobachtet man ein Aufweiten der Bandlücke um einige Elektronenvolt je kleiner die Halbleiterteilchen sind. Das entsprechende Absorptionsspektrum solcher Systeme gewinnt, ausgehend von der für Festkörper beobachteten Absorptionskante, eine zunehmende Strukturierung in einzelne elektronische Übergänge. Eine einfache Beschreibung dieser Veränderungen der elektronischen Zustände bietet das quantenmechanische „Teilchen-im-Kasten“-Modell: Die photogenerierten Ladungsträger spüren zunehmend die Beschränkung durch die räumliche Ausdehnung des Teilchens je kleiner der den Ladungsträgern zur Verfügung stehende Raum wird. Entsprechend dem „Teilchen-im-Kasten“ steigen die Energien der elektronischen Zustände der Ladungsträger damit an, was im Absorptionsspektrum zu einer Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs führt. Eine andere Betrachtungsweise, die LCAO-MO-Methode (linear combination of atomic orbitals to molecular orbitals), beschreibt den Aufbau der Energiebänder der Halbleiter durch Linearkombination von Molekülorbitalen. Demnach treten zunächst die Molekülorbitale zweier CdS-Formeleinheiten in Wechselwirkung und bilden jeweils neue bindende und antibindende Molekülorbitale. Durch sukzessive Ankondensation weiterer CdS-Formeleinheiten bilden

sich so aus den ursprünglichen Molekülorbitalen Energiebänder. Aus den HOMOs und LUMOs bei den molekularen Spezies entstehen so Valenz- und Leitungsband der Festkörper. Hierbei verschiebt sich der erste elektronische Übergang zu kleineren Energien, was zu der spektroskopisch beobachteten Rotverschiebung dieses Übergangs bei größeren Aggregaten führt. Auch die abnehmende Strukturierung der energetischen Übergänge bei größer werdenden Aggregaten ergibt sich unmittelbar aus diesem Bild. Aus den Absorptionslinien bei Übergängen zwischen Molekülorbitalen werden Absorptionskanten bei Übergängen zwischen Energiebändern ausgedehnter Festkörper.

Somit entsteht eine Verbindung zwischen den Modellen zur Beschreibung der elektronischen Strukturen in Festkörpern und in Molekülen. Hierbei beschreibt das „Teilchen-im-Kasten“-Modell die Änderungen der elektronischen Strukturen ausgehend vom Festkörper und anschließender Verkleinerung der betrachteten Materie, wogegen die LCAO-MO-Methode die elektronischen Eigenschaften der Festkörper aus der Aggregation molekularer Spezies herleitet. Es hat sich für diese Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften von der Teilchengröße der Begriff „Größenquantisierungseffekt“ etabliert.

Abb. 1-1 zeigt schematisch den Verlauf der elektronische Struktur beim Übergang von den Bändern im Festkörper zu den Orbitalen in Molekülen.

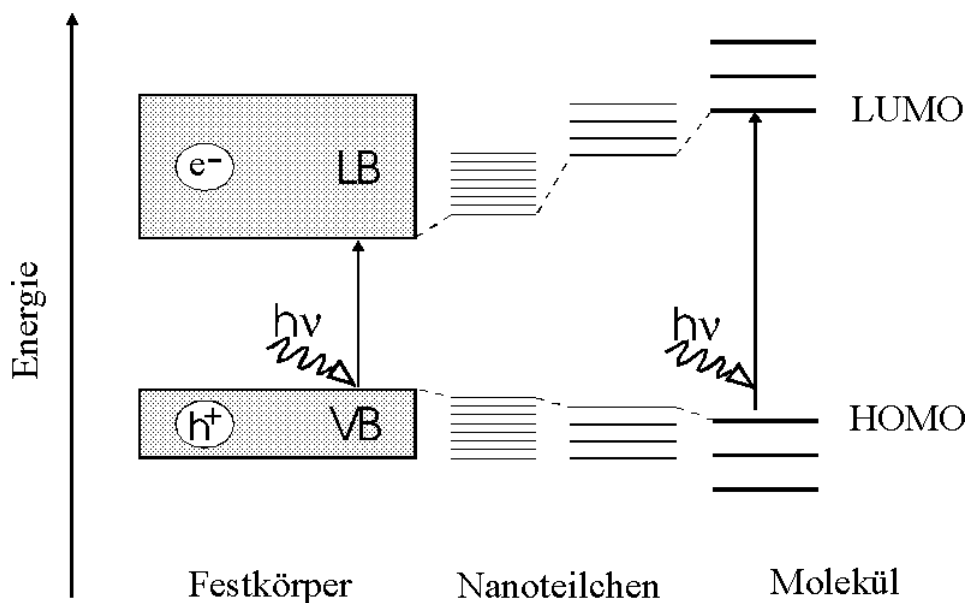


Abb. 1-1: Schematischer Verlauf der energetischen Zustände beim Übergang vom Festkörper zum Molekül infolge des Größenquantisierungseffekts

Bei abnehmender Teilchengröße nimmt das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen stark zu. Für Teilchen im Nanometerbereich entspricht die Anzahl der Atome an der Oberfläche etwa der im Inneren der Teilchen. Die Festkörperphysik vernachlässigt zumeist Oberflächeneffekte und geht idealisiert von unendlich ausgedehnten Festkörpern aus. Viele Eigenschaften der Nanoteilchen jedoch werden von diesen Störstellen an der Oberfläche beeinflusst. Somit unterscheiden sich diese neuen Materialien im Nanometermaßstab deutlich in Bezug auf Schmelz-

punkte, optische, opto-elektronische, elektronische, magnetische und katalytische Eigenschaften sowohl von den entsprechenden Festkörpern als auch von den molekularen Spezies.

In der Kolloidchemie ist die Präparation kleiner Teilchen im Nanometermaßstab lange bekannt, doch wurde erst 1982 die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Halbleiterteilchen von der Teilchengröße festgestellt [1, 2]. In diesen Untersuchungen wurden Teilchen in Glasmatrizes präpariert und untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde der kolloidchemische Ansatz angewendet. Von den Anfängen dieser naßchemischen Synthese [3] bis heute wurde eine schier unüberschaubare Anzahl Arbeiten zur Synthese und Charakterisierung verschiedener Metalle und Halbleiter-Materialien veröffentlicht. Es sei dazu auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen [4-14].

Bei der naßchemischen Synthese spielen die sogenannten Stabilisatoren oder Liganden eine entscheidende Rolle. Während des Kristallwachstums des Halbleitermaterials verhindern sie ein ungehindertes Wachstum der Kristallite bis in die makrokristalline Phase, indem sie die Teilchen an der Oberfläche passivieren und somit in der Nanometer-Domäne stabilisieren. Durch den Ein-schluß des Halbleiter-Materials in eine Stabilisatorhülle gelingt es, das an sich unlösliche Material in eine lösliche Phase zu überführen. So wurde es sowohl vielen Untersuchungsmethoden zugänglich, als auch für viele technische Anwendungen interessant. Stellvertretend werden die folgenden präparativen Arbeiten zu II-VI-Halbleiterteilchen erwähnt: mit Polyphosphaten stabilisierte Cadmiumsulfid-Teilchen [15], mit Thiolen stabilisierte Cadmiumsulfid-Teilchen [16], mit Trioctylphosphin/Trioctylphosphinoxid (TOP/TOPO) stabilisierte Teilchen aus Cadmiumsulfid, -selenid und -tellurid [17] und mit Thiolen stabilisierte Cadmiumtellurid-Teilchen [18, 19].

Begleitend zu der sich rasant verbessernden Qualität der Präparationen in Bezug auf Teilchenserien über einen weiten Größenbereich, enge Größenverteilung, Kristallinität und Stabilität der Proben wuchs auch die Kenntnis über die Eigenschaften solcher Nanoteilchen und somit die Möglichkeit, theoretische Modelle zur Beschreibung der elektronischen Struktur zu erproben. Auch hierzu sei stellvertretend auf einige grundlegende Arbeiten verwiesen: die „Effektive-Massen-Näherung“, bei der die potentielle Energie der Ladungsträger im Gitterpotential durch eine Korrektur der Massen angenähert wird [2, 20-22], das Modell der „festen Bindung“ nach dem LCAO-MO-Ansatz [23, 24], die Pseudo-Potential-Methode, bei der das periodische Gitterpotential durch ein Pseudo-Potential ersetzt wird [25], das „Effektive-Bindungs-Ordnungs“-Modell, in dem getrennt für das Leitungs- und Valenzband des Halbleiters eine „Effektive-Massen-Näherung“ und ein Modell der „festen Bindung“ angewendet werden [26]. Neuere Berechnungen berücksichtigen z. B. das Mischen von mehreren Energiebändern (multiband) [27, 28] und die 1998 mit dem Nobelpreis ausgezeichnete Dichtefunktionaltheorie [29]. Auch konnten theoretische Methoden entwickelt werden, die neben den Energien der elektronischen Zustände die vollständigen Zustandsdichten in kleinen Halbleiterteilchen abschätzen lassen [30, 31]. Diese entsprechen sehr gut den gemessenen Zustandsdichten, wie sie z. B. für ein isoliertes Indiumarsenid-Teilchen gezeigt wurden [32].

Für potentielle technische Anwendungen ist der Zugang zu den Eigenschaften der kleinen Teilchen von elementarem Interesse. Daher fokussiert ein Teil dieses Forschungsgebietes auf den Aufbau neuer, makroskopischer Materialien aus den nanoskopischen Teilchen. Oftmals werden die einzelnen Teilchen hierbei als künstliche Atome bezeichnet, die somit einen künstlichen Festkörper aufbauen (artificial atoms and solids), und es werden Analogien zu den Eigenschaften und Modellen zur Beschreibung von herkömmlichen Festkörpern aus atomaren Bausteinen gesucht [33]. Wichtige Fragen zu der Entstehung der Eigenschaften der neuen Festkörper aus denen der isolierten Teilchen betreffen z. B. die Natur der Wechselwirkung der Teilchen untereinander und deren Abstandsabhängigkeit.

Eine Möglichkeit der Anordnung der einzelnen Teilchen sind die kristallinen Übergitter aus den Teilchen. Durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie an diesen Molekül-Kristallen lassen sich die Positionen jedes einzelnen Atoms in den Überstrukturen ermitteln, was ein Höchstmaß an struktureller Information bietet. Beispielhaft seien zunächst drei verschieden große Cluster erwähnt, die in kristallinen Überstrukturen gewonnen werden konnten: $[\text{Cd}_{10}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{16}]^{4+}$ [34, 35], $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ [36] und $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SPh})_{36} \cdot (\text{DMF})_4$ [37]. Strukturanaloge Cluster sind jeweils auch mit anderen Stabilisatoren und teilweise anderem Metall kristallisiert worden, wobei der geänderte Stabilisator stets in einer geänderten Überstruktur resultiert: $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ und die entsprechenden Analoga mit Selen und Zink [38, 39], $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ [40] bzw. $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36} \cdot (\text{DMF})_4$ [41], $\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}$ [42]. Es gelingt relativ selten und nicht für jeden Halbleiter oder jedes Metall, molekülähnliche Cluster zu präparieren, die in Überstrukturen kristallisieren. Man kann aber für eine Vielzahl an Materialien Kolloid-Teilchen präparieren, die bei hinreichend enger Größenverteilung geordnete Überstrukturen hervorbringen (colloidal crystals). Beispielhaft seien 2D-Strukturen aus Gold- bzw. Silber-Teilchen [43-45] und eine 3D-Überstruktur aus sehr monodispersen Cadmiumselenid-Teilchen erwähnt [46]. Eine kovalente Kopplung der Teilchen untereinander bringt eine hohe Stabilität der Bindung zwischen den einzelnen Teilchen, meist aber eine schlechte Fernordnung der so gewonnenen Überstrukturen. Es konnte aber mit einem verbrückenden Liganden ein sogenanntes Homodimer aus Cadmiumselenid-Teilchen präpariert werden [47]. Auch gelang die Anordnung von Gold-Teilchen in komplexe Strukturen mit Hilfe von DNA-Strängen [48-50].

An Überstrukturen aus Metallteilchen konnten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen beobachtet werden [51, 52]. An einer Langmuir-Blodgett-Monolage von Silber-Teilchen wird bei kleiner werdendem Teilchenabstand eine Rotverschiebung und eine Zunahme der Intensität der Plasmonenbande gemessen. Zur Erklärung wurde ein klassisches Modell von wechselwirkenden Dipolen herangezogen. Bei sehr kleinem Teilchenabstand jedoch verschwindet die Plasmonenbande vollständig, und die Wellenfunktionen der einzelnen Teilchen koppeln zu einem quantenmechanischen System. Das Material geht von einem Isolator zu einem metallischen Film über, und dieser Übergang ist reversibel.

Die Wechselwirkungen zwischen Halbleiterteilchen sind bisher wenig untersucht worden. Am oben erwähnten 3D-Kolloid-Kristall aus Cadmiumselenid-Teilchen wurde eine Rotverschiebung des Fluoreszenz-Signals gegenüber den Teilchen in Lösung beobachtet [46]. Durch systematische Untersuchungen an gemischten Strukturen mit unterschiedlichen Teilchengrößen konnte nach der optischen Anregung bei kleinem Teilchenabstand ein Energie-Transfer von den kleineren Teilchen auf die größeren beobachtet und durch wechselwirkende Dipole nach dem Förster-Mechanismus erklärt werden [53, 54]. Bei großem Teilchenabstand findet dieser Transfer nicht statt. Über diesen Mechanismus ließe sich auch die an dem Kolloid-Kristall beobachtete Rotverschiebung der Emission erklären, wenn man von geringen Schwankungen in der Teilchengröße ausgeht. Eine Wechselwirkung der Halbleiterteilchen konnte bisher nicht anhand von verändertem Absorptionsverhalten beobachtet werden. „The absorption spectra of the QD solids and their parent solutions are indistinguishable“ [54]. Neben der beschriebenen Wechselwirkung zwischen Dipolen konnte eine quantenmechanische Kopplung der elektronischen Systeme der Halbleiter-Nanoteilchen weder im Absorptions- noch im Emissionsverhalten beobachtet werden [52]. Es wird angenommen, daß zur Ausbildung eines quantenmechanisch gekoppelten elektronischen Systems extrem niedrige Potentialbarrieren an den Teilchenoberflächen und parallele Ausrichtung der koppelnden Teilchen notwendig sind.

Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, ob eventuelle Wechselwirkungen zwischen Halbleiter-Nanoteilchen anhand des ersten elektronischen Übergangs mit der Absorptionsspektroskopie meßbar sind. Hierfür stehen eine Reihe unterschiedlich großer Cadmiumsulfid-Cluster zur Verfügung, die in kristallinen Überstrukturen gewinnbar und durch frühere Arbeiten aus der Arbeitsgruppe sowohl bezüglich des inneren Aufbaus der Cluster als auch bezüglich der kristallinen Überstrukturen gut charakterisiert sind. Nach der Vorstellung der verwendeten Cadmium-Cluster in Kapitel 2 werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum ersten elektronischen Übergang in Kapitel 3.1 gezeigt. Die Teilchen werden zunächst in Lösung untersucht. Dann werden Festkörper aus den Teilchen beschrieben und untersucht, wobei zunächst kompakte Schichten aus den Teilchen und anschließend die kristallinen Überstrukturen behandelt werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse für die Cluster in den unterschiedlichen Umgebungen werden Rückschlüsse auf eventuelle Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gezogen. Als potentielle Wechselwirkungen werden quantenmechanische Kopplungen mit einhergehender Subbandbildung, Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der Umgebungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen diskutiert.

Zusätzlich zu den Übergängen im optischen Spektralbereich werden Untersuchungen an den Halbleiterteilchen im Röntgenbereich vorgestellt. Röntgenspektroskopische Methoden sind bereits zur Untersuchung von Übergängen aus inneren Schalen an Cadmiumsulfid-Teilchen angewendet worden. Dabei wurden aber deutlich größere Kolloid-Teilchen untersucht, deren innerer Aufbau nicht bekannt ist [55, 56]. Somit ist es nicht möglich, die ermittelten Signale bestimmten Atomen mit ihren jeweiligen chemischen Umgebungen zuzuordnen. Dadurch, daß in der vorliegenden Arbeit Cadmiumsulfid-Teilchen untersucht werden, die aufgrund der Ergebnisse der Einkristall-

Röntgenstrukturanalyse sehr genau charakterisiert sind, lassen sich die ermittelten Signale sowohl bezüglich der energetischen Lage als auch der Intensität mit den aus der geometrischen Struktur zu erwartenden Eigenschaften vergleichen. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen werden in Kapitel 3.2 vorgestellt.

2. Clustermaterial

Die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Cadmiumsulfid-Nanocluster erfolgte entsprechend dem oben erwähnten naßchemischen oder kolloidchemischen Ansatz. Hierbei wird das Cadmiumsulfid aus einer Lösung eines Cadmiumsalzes in Gegenwart von Stabilisatoren mit Schwefelwasserstoff gefällt. Als Stabilisatoren werden kurzkettige, organische Thiole eingesetzt, wobei die thiolischen Schwefel-Atome analog zu den sulfidischen Schwefel-Atomen in die Kristallstruktur des Cadmiumsulfids eingebaut werden. Die aliphatischen Ketten verhindern ein Aufwachsen von weiterem Material, wodurch die Teilchen in der Größenordnung weniger Nanometer stabilisiert werden. Als Stabilisatoren wurden 2-Mercaptoethanol, 1-Mercapto-2-propanol und 1-Thioglycerin eingesetzt. Sofern bei der Diskussion die Differenzierung zwischen den organischen Resten unerheblich ist, wird im folgenden gegebenenfalls nur „organischer Rest“ bzw. in den Formeln ein „R“ als Synonym zu finden sein.

Die Präparation erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von Voßmeyer [16, 40, 41, 57, 58]. Mit Ausnahme der Proben 6 und 7 blieb bei allen Präparationen das Verhältnis der Menge von eingesetzten Cadmiumionen zu der des jeweiligen Thiols konstant. Die Steuerung des Teilchenwachstums erfolgte im wesentlichen durch die Menge von zugegebenem Schwefelwasserstoff sowie durch Temperatur und Dauer der Reaktionsführung. Die Reaktion von Cadmiumperchlorat mit dem entsprechenden Thiol im Alkalischen führte zunächst oft zu einem weißen, hochviskosen Niederschlag. Spätestens nach Zugabe des Schwefelwasserstoffs wurde der Reaktionsansatz nahezu transparent. Die Zugabe von Schwefelwasserstoff erfolgte durch ein Septum mit einer Spritze, wobei eine Kapillare für den Druckausgleich sorgte. Um den Ansatz von niedermolekularen Verunreinigungen zu befreien, wurde extensiv dialysiert. Dadurch sank zudem der pH-Wert, was eine kontrollierte Fällung der Cluster zur Folge hatte. Dies gilt nicht für die wasserlöslichen Proben (Proben 3 bis 5), die während der Dialyse gelöst blieben und mit gröÙenselektiven Fällungsmethoden gewonnen wurden. Die Bildung der Teilchen ließ sich jeweils absorptionsspektroskopisch beobachten.

Die Proben sind weitreichend charakterisiert worden, und es wird hierfür auf die Originalarbeiten von Voßmeyer verwiesen (siehe auch [59]).

2.1 Darstellung von Cadmiumsulfid-Clustern

Darstellung von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ [40]

11,9 g (28,4 mMol) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 4,8 ml (68,5 mMol) 2-Mercaptoethanol wurden in 500 ml Wasser gelöst. Mit NaOH (1 molar) wurde der pH-Wert auf 10,9 eingestellt und der Reaktionsansatz einige Stunden gerührt. Unter starkem Rühren wurden 150 ml (6,12 mMol) H_2S bei Druckausgleich injiziert und bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Anschließend

wurde die Lösung mehrere Tage gegen 10 l Wasser dialysiert (Dialyseschlauch: MWCO 6000 - 8000), wobei mehrmals das Dialysewasser gewechselt wurde. Nachdem sich ein farbloser Niederschlag gebildet hatte, wurde die Dialyse abgebrochen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich am Vakuum über Nacht getrocknet. Das weiße Pulver war in DMF und DMSO gut, in Wasser wenig löslich. Abb. 2.1-1 zeigt das Absorptionsspektrum des gelösten Pulvers in DMF. Das Maximum der längstwelligsten Absorptionsbande liegt bei 293 nm.

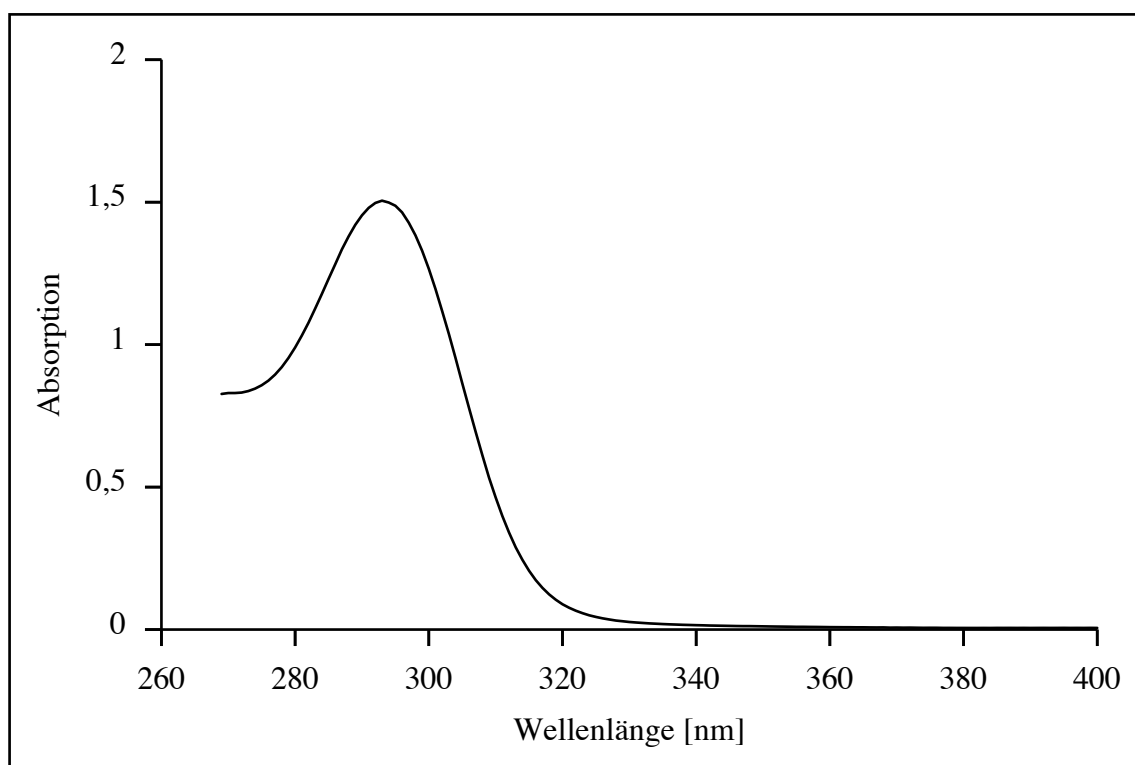


Abb. 2.1-1: Absorptionsspektrum von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ in DMF

Darstellung von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ [58, 60]

Die Präparation entspricht derjenigen der $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ -Cluster, allerdings wurde ein anderer Stabilisator eingesetzt.

11,9 g (28,4 mMol) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 6,0 ml (68,3 mMol) 1-Mercapto-2-propanol wurden in 500 ml Wasser gelöst. Mit NaOH (1 molar) wurde der pH-Wert auf 10,9 eingestellt und der Reaktionsansatz einige Stunden gerührt. Unter starkem Rühren wurden 150 ml (6,12 mMol) H_2S bei Druckausgleich injiziert und bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Anschließend wurde die Lösung mehrere Tage gegen 10 l Wasser dialysiert (Dialyseschlauch: MWCO 6000 - 8000), wobei mehrmals das Dialysewasser gewechselt wurde. Nachdem sich ein farbloser Niederschlag gebildet hatte, wurde die Dialyse abgebrochen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich am Vakuum über Nacht getrocknet. Das weiße Pulver war in DMF und DMSO gut, in Wasser wenig löslich. Abb. 2.1-2 zeigt das Absorptionsspektrum des gelösten Pulvers in DMF. Das Maximum der längstwelligsten Absorptionsbande liegt bei 292,5 nm.

Darstellung von $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ [41]

Diese Präparation verlief analog zu den oben aufgezeigten, doch wurde die Menge an zugegebenem H_2S verdoppelt und zwischenzeitlich unter Rückfluß erhitzt.

1,97 g (4,70 mMol) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 ml (11,39 mMol) 1-Mercapto-2-propanol wurden in 250 ml Wasser gelöst. Mit NaOH (1 molar) wurde der pH-Wert auf 11,2 eingestellt und der Reaktionsansatz einige Stunden gerührt. Unter starkem Rühren wurden 50 ml (2,04 mMol) H_2S bei Druckausgleich injiziert, etwa 30 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Während des Heizens konnte das Teilchenwachstum spektroskopisch verfolgt werden. Die längstwellige Absorptionsbande verschob sich von 285 nm auf 330 nm. Dabei verfärbte sich der Ansatz von farblos zu blaß gelblich. Anschließend wurde mehrere Tage gegen 10 l Wasser dialysiert (Dialyseschlauch: MWCO 12000 - 14000), wobei das Dialysewasser mehrmals gewechselt wurde. Nachdem sich ein blaßgelber Niederschlag gebildet hatte, wurde die Dialyse abgebrochen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich am Vakuum über Nacht getrocknet. Das leicht gelbliche Pulver war in DMF und DMSO gut, in Wasser wenig löslich. Das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande liegt bei 327 nm. Ein höherenergetischer Übergang ist bei 305 nm zu finden. Abb. 2.1-2 zeigt die Absorptionsspektren der gelösten Pulver der Proben $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ und $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ in DMF.

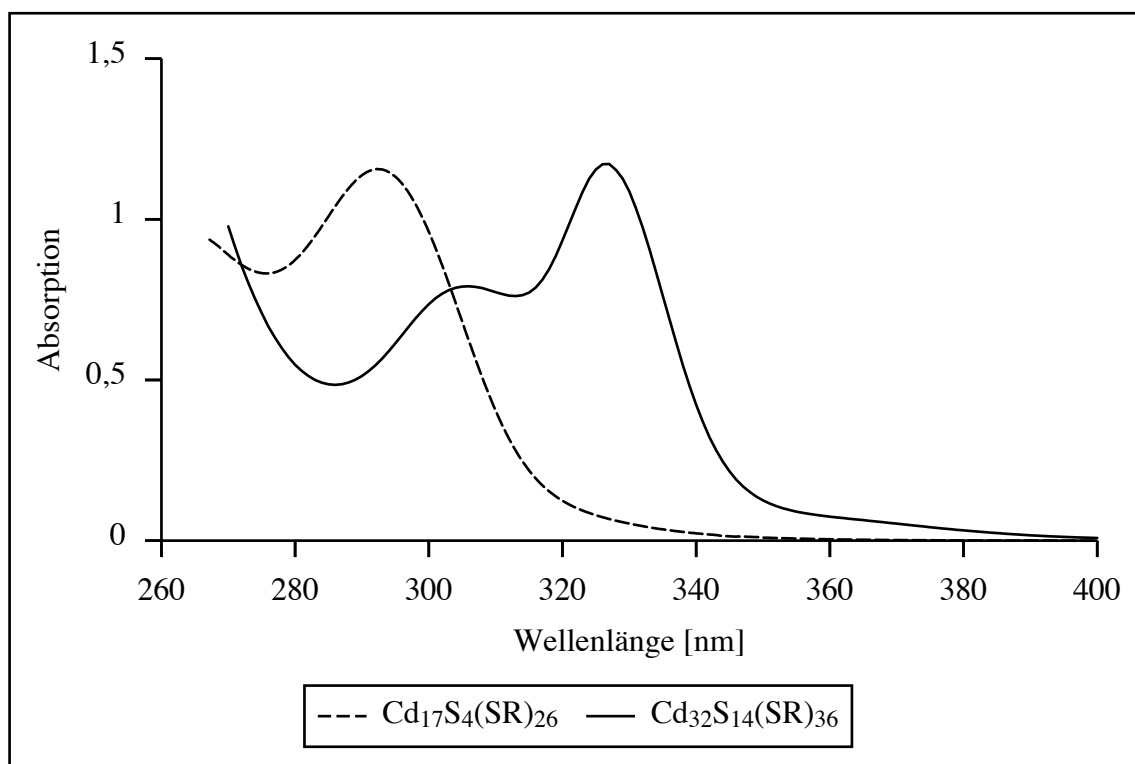


Abb. 2.1-2: Absorptionsspektren der Cluster $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ und $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ in DMF

Darstellung von $\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$, Probe 1 [61]

Eine Lösung von 2,0 g (4,77 mMol) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 ml (11,39 mMol) 1-Mercapto-2-propanol in 250 ml Wasser wurde mit NaOH (1 molar) auf einen pH-Wert von 11,2 eingestellt und der Reaktionsansatz einige Stunden gerührt. Anschließend wurde mehrere Tage gegen 5 l Wasser dialysiert (Dialyseschlauch: MWCO 3500), wobei das Dialysewasser mehrmals gewechselt wurde. Nachdem sich ein farbloser Niederschlag gebildet hatte, wurde die Dialyse abgebrochen. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich am Vakuum über Nacht getrocknet. Es hatten sich kleine Kristalle in Form tetragonaler Bipyramiden gebildet. Die Kristalle waren in DMF und DMSO gut, in Wasser schlecht löslich.

Darstellung von $\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_2$, Probe 2 [57]

Die Präparation erfolgte analog zu der des $\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_2$, jedoch wurde anstelle von 1-Mercapto-2-propanol hier 1,0 ml (11,53 mMol) 1-Thioglycerin als Stabilisator verwendet. Nach der Dialyse hatten sich kleine, farblose Kristalle in Form tetragonaler Bipyramiden gebildet. Diese Kristalle waren in der Hitze in DMF gut, in Wasser schlecht löslich.

Darstellung 1-Thioglycerin-stabilisierter Cluster, Probe 3 und 4 [16]

Clustergröße: $\varnothing = 1,3 \text{ nm}$ (Probe 3) und $1,4 \text{ nm}$ (Probe 4)

Proben a und b in der Originalarbeit von Voßmeyer

Die Präparation entspricht der der $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26-}$ und $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26-}$ Cluster, es wurde allerdings wiederum ein anderer Stabilisator eingesetzt.

1,97 g (4,70 mMol) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 ml (11,53 mMol) 1-Thioglycerin wurden in 250 ml Wasser gelöst. Mit NaOH (1 molar) wurde der pH-Wert auf 11,2 eingestellt und der Reaktionsansatz einige Stunden gerührt. Unter starkem Rühren wurden 25 ml (1,02 mMol) H_2S bei Druckausgleich injiziert und bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Anschließend wurde mehrere Tage gegen 10 l Wasser dialysiert (Dialyseschlauch: MWCO 6000 - 8000), wobei das Dialysewasser mehrmals gewechselt wurde. Mittels Absorptionsspektroskopie konnten zwei Spezies anhand der Absorptionsmaxima der ersten elektronischen Übergänge identifiziert werden. Die Trennung dieser beiden Spezies erfolgte über eine größenselektive Fällung, wobei die unterschiedliche Löslichkeit der Proben in Wasser-Isopropanol-Gemischen ausgenutzt wurde. So konnte durch Zugabe von Isopropanol die Polarität des Lösungsmittel herabgesetzt werden, was zum Ausfallen der Probe 4 führte. Durch mehrmaliges Wiederaufnehmen der Niederschläge in Wasser und erneutem Fällen konnte die Probe 4 isoliert werden. Die jeweiligen Überstände enthielten stets die Probe 3, die durch sukzessives Ausfällen der Probe 4 isoliert werden konnte. Schließlich wurde Probe 3 durch extensive Zugabe von Isopropanol ausgefällt. Beide Proben waren in Wasser sehr gut löslich, nur wenig in organischen Lösungsmitteln wie z.B. DMF oder DMSO. Abb. 2.1-3 zeigt die Absorptionsspektren der gelösten Pulver in Wasser. Die Maxima der längstwelligsten Absorptionsbande liegen bei 256 nm für Probe 3 und bei 293 nm für Probe 4.

Darstellung 1-Thioglycerin-stabilisierter Cluster, Probe 5 [16]

Clustergröße: $\phi = 1,9$ nm

Probe d in der Originalarbeit von Voßmeyer

Die Präparation entspricht der der $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ -Cluster, es wurde jedoch ein anderer Stabilisator eingesetzt.

1,97 g (4,70 mMol) $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 1,0 ml (11,53 mMol) 1-Thioglycerin wurden in 250 ml Wasser gelöst. Mit NaOH (1 molar) wurde der pH-Wert auf 11,2 eingestellt und der Reaktionsansatz einige Stunden gerührt. Unter starkem Rühren wurden 50 ml (2,04 mMol) H_2S bei Druckausgleich injiziert und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Im Verlauf der Reaktion ließ sich auch hier das Teilchenwachstum absorptionsspektroskopisch verfolgen. Die längstwellige Absorptionsbande verschob sich von 290 nm auf 330 nm. Anschließend wurde mehrere Tage gegen 10 l Wasser dialysiert (Dialyseschlauch: MWCO 12000 - 14000), wobei das Dialysewasser mehrmals gewechselt wurde. Durch extensive Zugabe von Isopropanol wurde die Probe ausgefällt. Das weiße Pulver war in Wasser sehr gut löslich, nur wenig in organischen Lösungsmitteln wie z.B. DMF oder DMSO. Abb. 2.1-3 zeigt das Absorptionsspektrum des gelösten Pulvers in Wasser. Das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande liegt bei 335 nm.

Darstellung 1-Thioglycerin-stabilisierter Cluster, Probe 6 und 7 [16]

Clustergröße: $\phi = 2,3$ nm (Probe 6) und 4,1 nm (Probe 7)

Proben e und f in der Originalarbeit von Voßmeyer

2,35 g (8,82 mMol) $\text{CdAc}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,47 g (6,24 mMol) Thioharnstoff und 1,0 ml (11,52 mMol) 1-Thioglycerin wurden in 200 ml DMF unter Rückfluß erhitzt. Durch Variation der Reaktionsführung ließ sich das Cluster-Wachstum steuern. Für die Probe 6 wurde die Reaktion nach einer Stunde unterbrochen und zur abgekühlten Lösung etwa 20 Vol.-% Wasser hinzugefügt. Anschließend wurde weiter für einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. In analoger Form wie für die Proben 3 und 4 beschrieben konnte durch gröbenselektives Fällern mit Isopropanol die Probe 6 aus dem Überstand gewonnen werden. Schließlich wurde Probe 6 durch extensive Zugabe von Isopropanol ausgefällt. Für die Probe 7 wurde ohne Unterbrechung und ohne Wasserzugabe mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Im Verlauf der Reaktion ließ sich auch hier das Teilchenwachstum absorptionsspektroskopisch verfolgen. Die längstwellige Absorptionsbande verschob sich von 378 nm auf 406 nm. Die Probe konnte durch mehrmaliges Umfällern mit Aceton aus der Reaktionslösung gewonnen werden. Beide Proben waren in DMF gut löslich. Die Maxima der längstwelligen Absorptionsbande liegen bei 375 nm für Probe 6 und bei 406 nm für Probe 7. Die Probe 6 zeigt zusätzlich einen höherenergetischen Übergang bei 307 nm.

Abb. 2.1-3 zeigt die Absorptionsspektren der gelösten Pulver der Proben 3 bis 7 in dem jeweiligen Lösungsmittel.

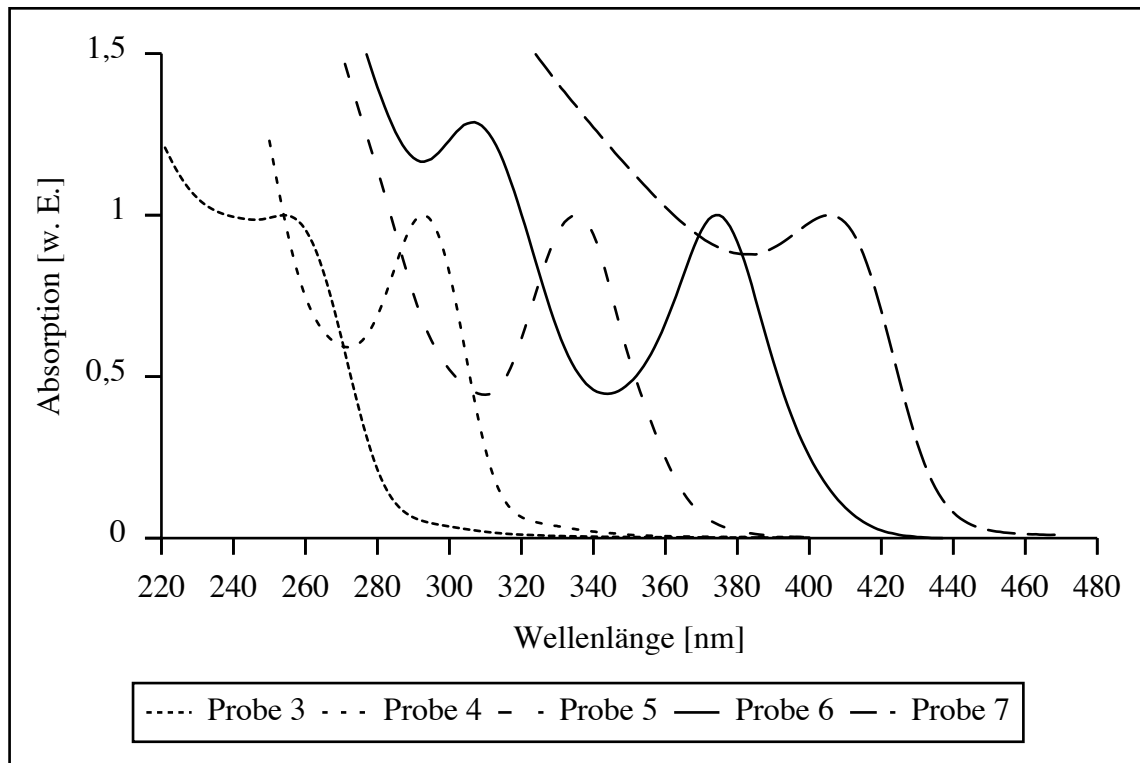


Abb. 2.1-3: Absorptionsspektren der Proben 3 bis 7 in Wasser bzw. DMF

2.2 Teilchengrößen der Cadmiumsulfid-Cluster

Zur Bestimmung der Clustergrößen sind verschiedene Techniken angewendet worden, deren Ergebnisse kurz vorgestellt werden sollen.

Kristalline Materialien

Die Methode mit dem größten Informationsgehalt ist die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, da für die Cluster die einzelnen Atompositionen ermittelt werden. So ist für die Materialien mit kristallinen Überstrukturen die Stöchiometrie und der Clusteraufbau exakt bekannt [40, 41, 57].

Um große Kristalle der Clusterüberstrukturen zu erhalten, wurde die oben beschriebene Präparation leicht variiert [40]. Die Dialyse wurde schon nach einem Tag abgebrochen und der Ansatz in ein Becherglas überführt. Für die $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ -Spezies entstehen nach mehreren Wochen im Dunkeln zunächst farblose, nadelförmige Kristalle. Nach etwa sechs Wochen wachsen diese teilweise zu körnigen Kristallen unregelmäßiger Form an. Abb. 2.2-1 zeigt eine photographische Aufnahme dieser Kristalle [62]. Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an diesen Kristallen ergibt sich für den Aufbau der Cluster ein tetraedrischer Ausschnitt aus der kubischen Phase des makrokristallinen Cadmiumsulfids. Eine schematische Darstellung des Clusteraufbaus ist in Abb. 2.2-2 gezeigt.

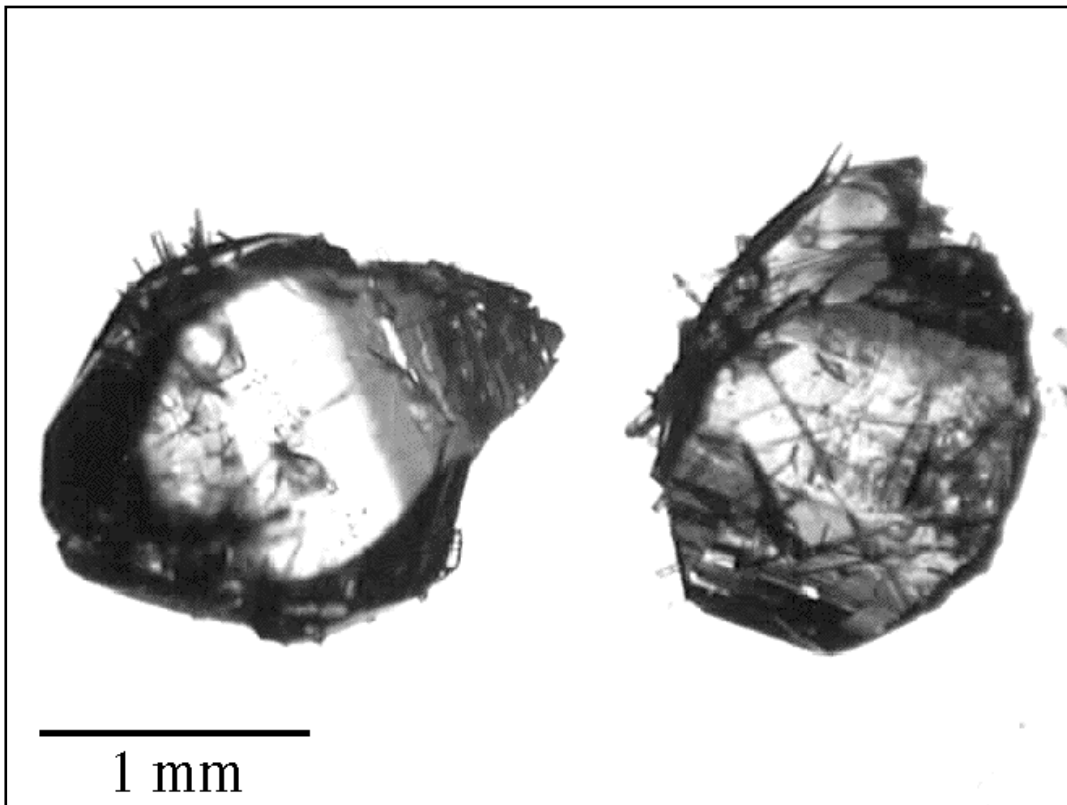


Abb. 2.2-1: Photographische Aufnahme von Kristallen aus $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ unregelmäßiger Form

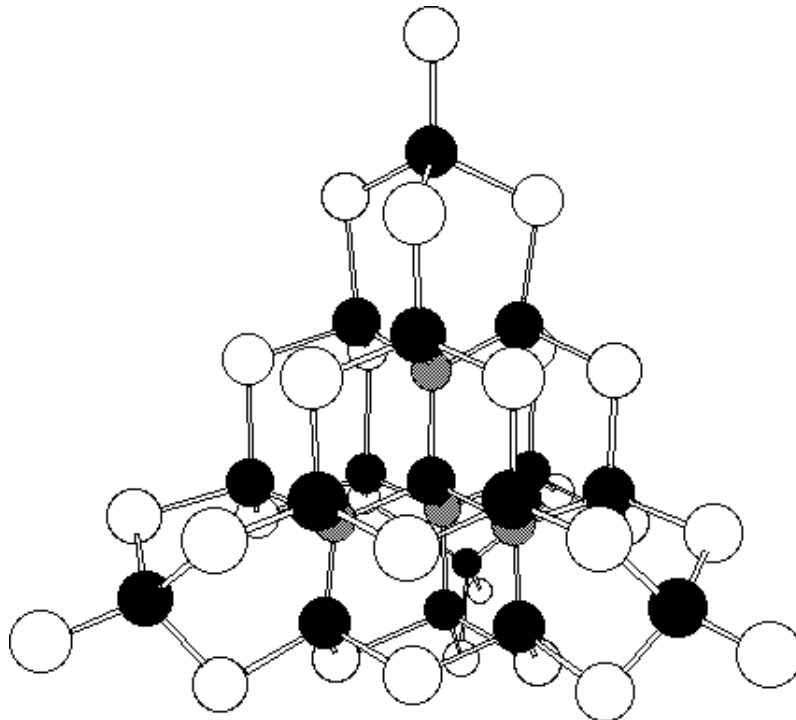


Abb. 2.2-2: Schematische Darstellung des Aufbaus von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ -Clustern. Es sind die Cadmium-Atome als schwarze, die sulfidischen Schwefel-Atome als graue und die thiolischen Schwefel-Atome aus den Stabilisatoren als weiße Kugeln dargestellt. Die aliphatischen Reste der Stabilisator-Moleküle sind nicht gezeigt.

Es sind um ein zentrales Schwefelatom vier Adamantankäfige arrangiert, die dann zu den Ecken des Tetraeders jeweils mit Barrelankäfigen abgeschlossen sind. Der Tetraeder hat eine Kantenlänge von 1,5 nm.

Analog zu dem oben gezeigten Verfahren zur Gewinnung großer Kristalle können auch kristalline Überstrukturen der $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ -Cluster gewonnen werden [41]. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt auch hierbei einen tetraedrischen Ausschnitt aus der kubischen Cadmiumsulfid-Phase. In der Abb. 2.2-3 ist schematisch der Aufbau dieses Clusters gezeigt.

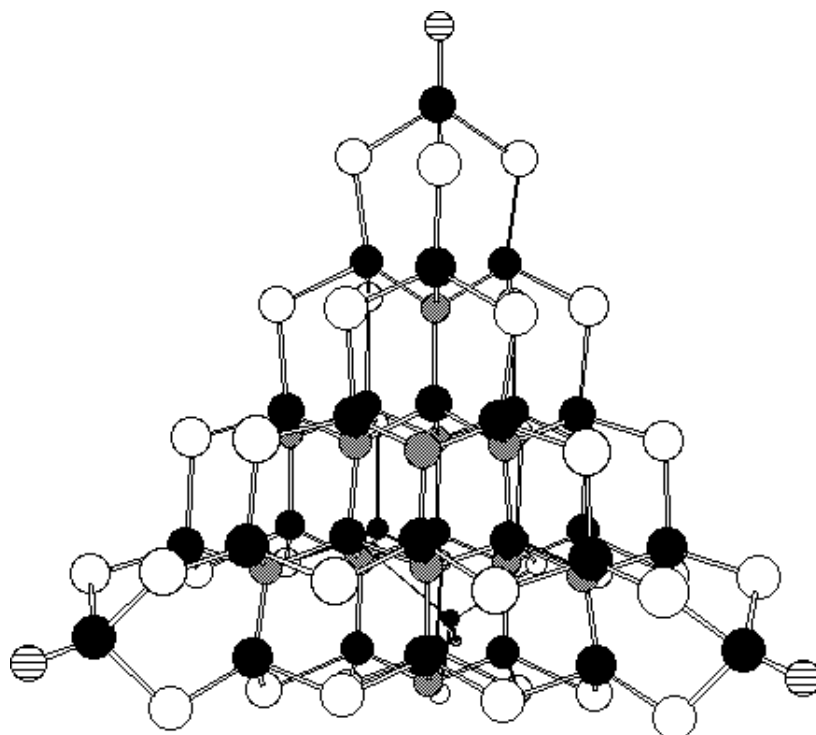


Abb. 2.2-3: Schematische Darstellung des Aufbaus von $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ -Clustern. Es sind die Cadmium-Atome als schwarze, die sulfidischen Schwefel-Atome als graue und die thiolischen Schwefel-Atome aus den Stabilisator-Molekülen als weiße Kugeln dargestellt. Die aliphatischen Reste der Stabilisatoren sind nicht gezeigt. Die gestreiften Kugeln an den Spitzen stellen Sauerstoff-Atome dar. Gegebenenfalls liegt hier Wasser koordiniert vor.

Der innere Aufbau ähnelt sehr stark dem Aufbau der $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ -Cluster. Die kubische Phase ist in diesem Fall um eine Netzebene erweitert, ansonsten besitzt er ebenso die Barrelankäfige an den Spitzen des Tetraeders. Der Tetraeder hat eine Kantenlänge von 1,9 nm. Man kann beide Cluster-Spezies als Mitglieder einer homologen Reihe ansehen, und eventuell ist der nächstgrößere Struktur-Homologe (um wiederum eine Netzebene erweitert) bereits synthetisiert. Es wird für diesen thiolstabilisierten Cadmiumtellurid-Cluster die entsprechende Struktur $[\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SR})_{48}]^{4-}$ vorgeschlagen [63, 59]. Demnach besitzt dieser Cluster wieder einen tetraedrischen Kern als Ausschnitt der kubischen Kristallstruktur des Festkörpers (diesmal jedoch Cadmiumtellurid), der teilweise mit aliphatischen Thiolen bedeckt ist.

Auch die kristalline Überstruktur der Probe 2 ist bekannt [57]. Abb. 2.2-4 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle.

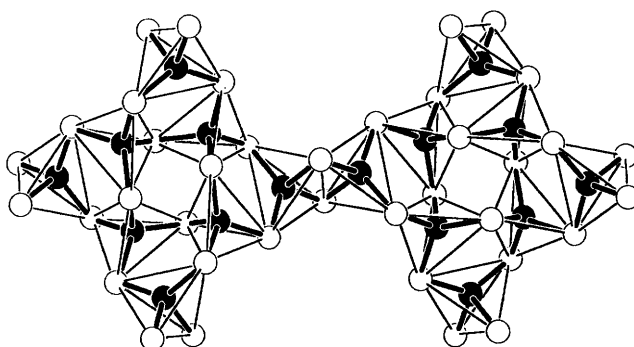


Abb. 2.2-4: Kristallstruktur der Probe 2.
Es sind die Cadmium-Atome als schwarze und die thiolischen Schwefel-Atome aus den Stabilisator-Molekülen als weiße Kugeln dargestellt.
Die aliphatischen Reste der Stabilisatoren sind nicht gezeigt.

Bei der Probe 2 handelt es sich um ein reines Cadmiumthiolat ($\text{Cd}(\text{SR})_2$). Die kristalline Überstruktur ist wie folgt zu beschreiben: Primär arrangieren sich je acht dieser $\text{Cd}(\text{SR})_2$ -Einheiten zu $\text{Cd}_8(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ -Clustern, die dann über die oben gezeigte Verknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Es wird vermutet, daß im Gegensatz zu den oben diskutierten Clustern beim Auflösen der Probe 2 durch das stark koordinierende Lösungsmittel DMF der Clusteraufbau zerstört wird. ^{113}Cd -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen diese Annahme [57, 64]. Hierbei zeigen Lösungen der Probe 2 in DMSO bei Raumtemperatur ein breites Signal, was bezüglich der chemischen Verschiebung zwischen dem einer vollständigen Koordination der Cadmiumatome mit Lösungsmittelmolekülen und dem einer vollständigen Koordination mit Thiolaten liegt. Entsprechende Ergebnisse sind von Untersuchungen an Cadmiumthiolat-Lösungen [65] bzw. Cadmium in verschiedenen schwefelhaltigen Koordinationssphären [66] bekannt. Schichten der Probe 2, die durch Schleuderbelackung aus konzentrierten Lösungen der Kristalle in DMF aufgebaut werden, weisen ein Absorptionsmaximum bei 260 nm auf (siehe Abb. 3.1-33). Dieses Absorptionssignal wird demnach verschiedenen Cadmiumthiolat-Aggregaten ohne spezifischen Clusteraufbau zugeordnet.

Für die Probe 1 liegt keine Röntgenstrukturanalyse der Kristalle vor. Es besteht aber aufgrund der Präparation sowie der Kristallform eine große Ähnlichkeit zur Probe 2. Es wird davon ausgegangen, daß es sich bei Probe 1 um eine analoge Verbindung mit einem anderen Stabilisator handelt. Ebenso wird angenommen, daß es sich bei Lösungen dieser Probe 1 in DMF um Cadmiumthiolat ohne Clusteraufbau handelt.

Die Kristallstrukturen der Übergitter werden bei den Untersuchungen an den Clusterkristallen in Kap. 3.1.3 gezeigt.

Pulverproben

Die Proben, die nicht in kristallinen Überstrukturen präparierbar sind, können nicht mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Daher kann keine stöchiometrische Formel für die einzelnen Cluster angegeben werden. Um trotzdem Angaben über die Größen der Cluster machen zu können, wurden Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop und mit der Pulver-Röntgendiffraktometrie durchgeführt [16, 59]. Aus den Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop erhält man genaue Informationen über die innere Struktur, sowie die Morphologie einzelner Teilchen. Bei sehr kleinen Teilchen treten jedoch Probleme mit schwachem Kontrast und somit der Empfindlichkeit der Methode auf. Auch kann immer nur ein kleiner Teil der Probe berücksichtigt werden, der als repräsentativ für die gesamte Probe angesehen werden muß. Im Gegensatz dazu wird bei der Pulver-Röntgendiffraktometrie das gesamte Probenvolumen untersucht. Bei dieser Methode können Informationen über die Teilchengröße aus der Verbreiterung der Beugungssignale (Debye-Scherrer-Analyse) und über die Auswertung des Nahordnungsreflexes, der die Periodizität in der Nahordnung der Cluster zueinander berücksichtigt, gewonnen werden. Es handelt sich also um sich ergänzende Methoden zur Charakterisierung kleiner Teilchen im Nanometermaßstab.

Die Tab. 2.2-5 faßt diese ermittelten Clustergrößen zusammen, wobei teilweise Mittelwerte aus den Resultaten der verschiedener Meßmethoden angegeben sind [16, 40, 41, 57, 59]. Wie oben erwähnt, handelt es sich bei Lösungen der Proben 1 und 2 in DMF um Cadmium-Thiolate ohne Clusteraufbau. Das Cadmium-Thiolat absorbiert bei etwa 260 nm und die entsprechende Bande wird vom Lösungsmittel überdeckt. Demzufolge ist weder ein Lösungsspektren gezeigt, noch eine Bandlücke in Tab. 2.2-5 angegeben.

Probe	ø [nm]	E_G [nm]	E_G [eV]
Stabilisator: 2-Mercaptoethanol R = SCH ₂ CH ₂ OH			
Cd₁₇S₄(SR)₂₆	1,4	293	4,2
Stabilisator: 1-Mercapto-2-propanol R = SCH ₂ CH(OH)CH ₃			
Cd₁₇S₄(SR)₂₆	1,4	293	4,2
Cd₃₂S₁₄(SR)₃₆	1,8	327	3,8
Probe 1	-	-	-
Stabilisator: 1-Thioglycerin R = SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH			
Probe 2	1,3	-	-
Probe 3	1,3	256	4,8
Probe 4	1,4	293	4,2
Probe 5	1,9	335	3,7
Probe 6	2,3	375	3,3
Probe 7	4,1	406	3,1

Tab. 2.2-5: Übersicht über die verwendeten Proben mit Clustergrößen ø und der Bandlücken E_G

Auffällig ist, daß verschiedene Cluster bei gleicher Größe, aber mit unterschiedlichen Stabilisatoren gleiche Bandlücken besitzen [67, 68]. So zeigen die Cluster der Größe $\varnothing = 1,4$ nm und der Stöchiometrie $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SR})_{26}$ mit unterschiedlichen Stabilisatoren eine Bandlücke von 293 nm (4,2 eV). Gleiches gilt für die Cluster der Größe $\varnothing = 1,8$ bzw. 1,9 nm ($E_G = 3,8$ bzw. 3,7 eV). Es wird davon ausgegangen, daß diese Cluster identische Strukturen im Kern besitzen, einzig die aliphatischen Reste der Stabilisatorhüllen sind unterschiedlich. Die Stabilisatoren haben einen sehr entscheidenden Einfluß auf die chemischen Eigenschaften der Cluster, was deutlich in der unterschiedlichen Tendenz, kristalline Überstrukturen zu bilden, oder dem unterschiedlichen Lösungsverhalten zu erkennen ist [68]. Sie haben aber keinen Einfluß auf die elektronischen Übergänge im Cluster-Kern. Sofern im folgenden die Eigenschaften der Halbleiter-Kerne untersucht werden, werden zur Übersichtlichkeit Kurzbezeichnungen wie z. B. Cd₁₇-Cluster für Cluster der Stöchiometrie $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SR})_{26}$ und der Größe $\varnothing = 1,4$ nm verwendet. Analog wird für die Cluster der Größe $\varnothing = 1,8$ nm die Kurzbezeichnung Cd₃₂-Cluster eingeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Untersuchungen zum ersten elektronischen Übergang

Nach der Überführung der Nanocluster aus dem gelösten Zustand in kompakte Schichten mittels Schleuderbeschichtung zeigen die Absorptionsspektren eine deutliche Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs [16, 40, 58]. Dieses von Voßmeyer [16] vorgestellte Phänomen ist in Abb. 3.1-1 gezeigt.

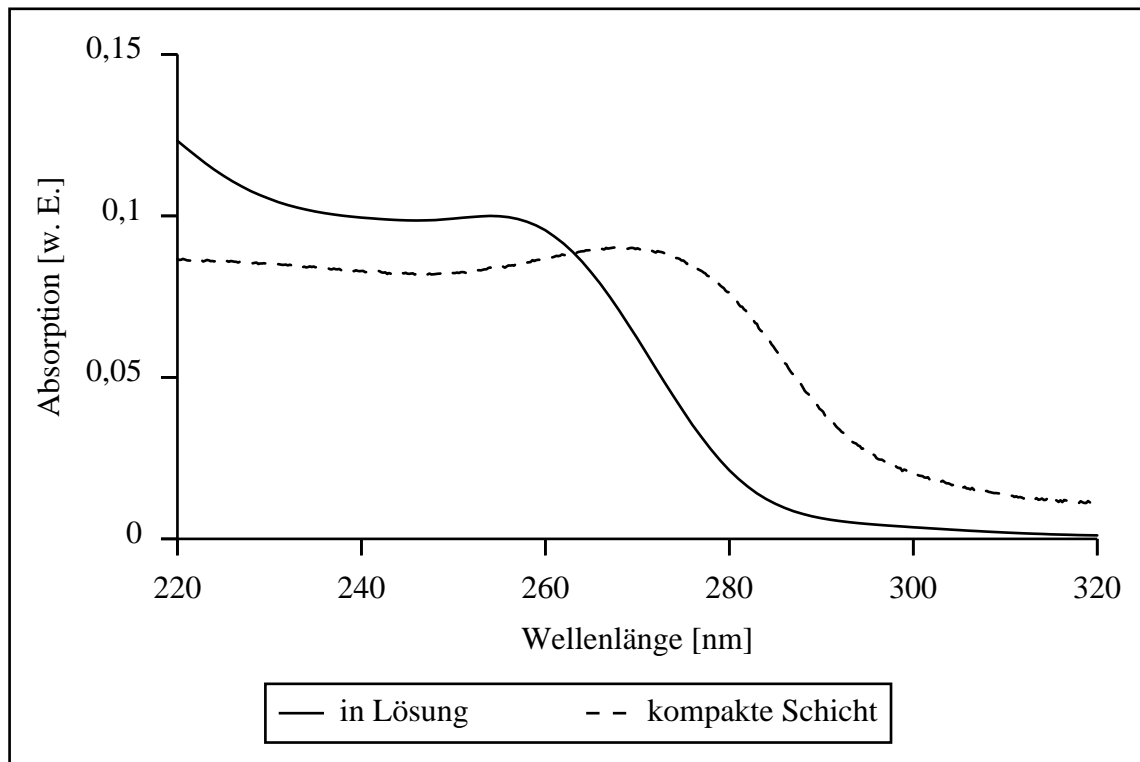


Abb. 3.1-1: Transmissionsspektren von Probe 3 in Lösung und als kompakte Schicht auf Quarz

Das Zentrum der längstwelligen Absorptionsbande liegt für die Lösung bei 256 nm (4842 meV) und für die kompakte Schicht bei 270 nm (4591 meV). Somit zeigen die Spektren der Festkörper eine Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs gegenüber denen der Lösung von etwa 250 meV.

Zur näheren Betrachtung dieses Phänomens wurden Lösungen, kompakte Schichten und kristalline Überstrukturen von verschiedenen Clustermaterialien untersucht.

Um in der Absorptionsspektroskopie eventuelle Artefakte durch Streuphänomene auszuschließen, die ebenfalls zur Abschwächung der Lichtintensität führen und somit Absorption vortäuschen, verwendet man die sogenannte Ulbricht-Kugel. Diese Kugel ist von innen mattweiß beschichtet und dient als Probenkammer. Die Geometrie dieser Kammer ist so angelegt, daß die Streustrahlung, die sphärisch in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird, die Kammer nicht

verlassen kann und auf den Detektor reflektiert wird. Die Ulbricht-Kugel wird zur Untersuchung von streuenden Proben, wie z. B. Schichten oder leicht trüben Lösungen, eingesetzt.

3.1.1 Untersuchungen an Clusterlösungen

Konzentrationsabhängigkeit des ersten elektronischen Übergangs

Zur Untersuchung des ersten elektronischen Übergangs der Cluster in Lösung wurden konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen durchgeführt. Abb. 3.1-1 zeigt exemplarisch zwei Spektren des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei verschiedenen Konzentrationen.

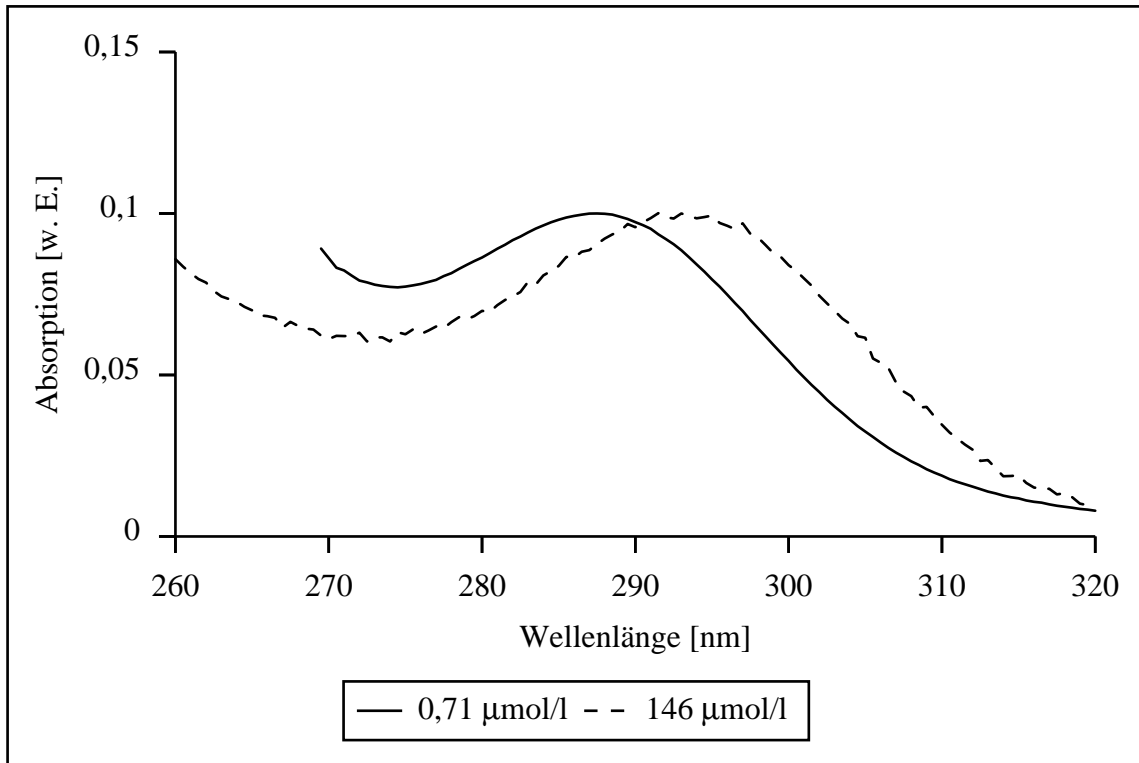


Abb. 3.1-1: Absorptionsspektren von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ in Lösung (DMF) bei verschiedenen Konzentrationen

Das Maximum der längstwelligeren Absorptionsbande der höher konzentrierten Lösung liegt deutlich rotverschoben gegenüber dem der niedrigeren Konzentration (293,4 nm gegenüber 287,2 nm). Die Bande zeigt dabei keine Verbreiterung, wohl aber einen deutlich veränderten Untergrund. Um Meßartefakte auszuschließen, wurden bei diesen konzentrationsabhängigen Messungen verschiedene Parameter variiert. So wurden einerseits Messungen in Transmission und in der Ulbricht-Kugel durchgeführt, andererseits die Schichtdicke der Küvetten variiert.

Abb. 3.1-2 zeigt die Lage des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung ebenfalls für das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$.

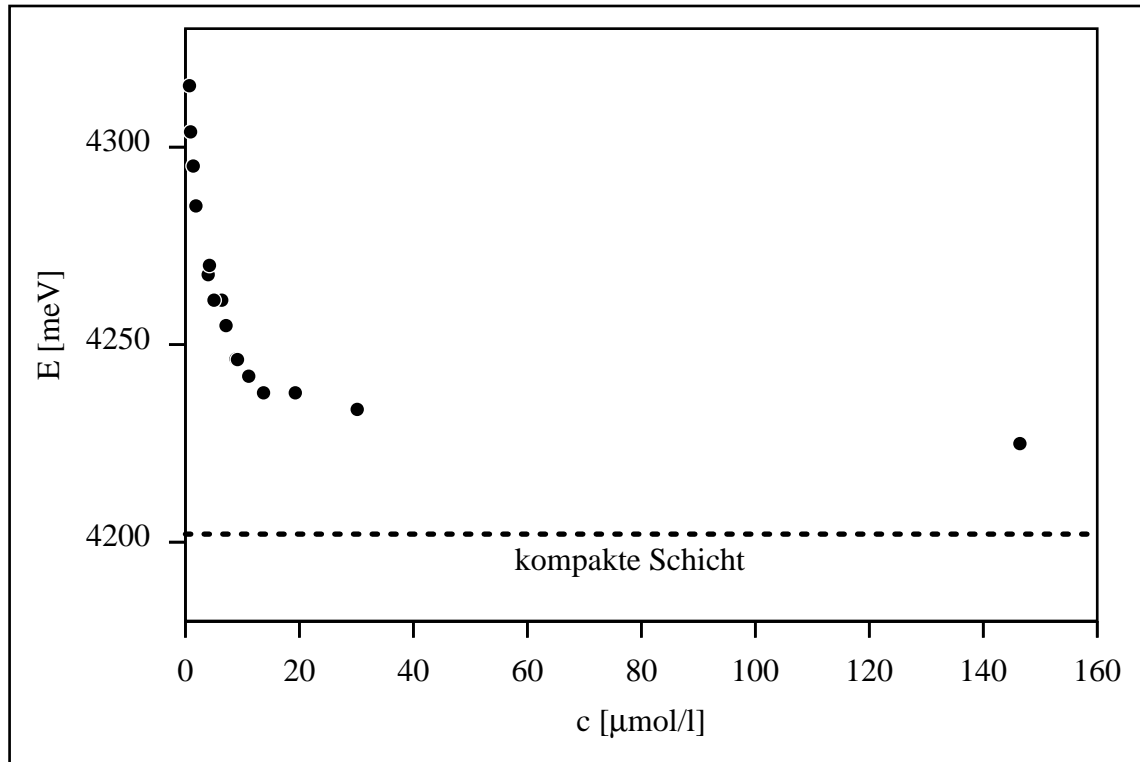


Abb. 3.1-2: Energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung (DMF) für das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$

Die Variation der Küvettenlänge und Messungen in Transmissionsgeometrie oder in der Ulbricht-Kugel haben keinen Einfluß auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbande; alle Meßpunkte fügen sich in eine resultierende Kurve. Zusätzlich zu den Werten der konzentrationsabhängigen Messungen ist in Abb. 3.1-2 auch der des entsprechenden elektronischen Übergangs der kompakten Schicht als gestrichelte Linie eingezeichnet (4202 meV, siehe Kap. 3.1.2). Die Meßpunkte für die verschiedenen Konzentrationen nähern sich bei hohen Konzentrationen dem Wert für die kompakte Schicht an.

Aus den Konzentrationen lassen sich über ein (kubisch) einfaches Rechenmodell die Abstände zwischen den Clustern ermitteln. Für den Abstand ergab sich:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{c [\text{mol/l}] \cdot N_A}} \text{ m}^3$$

Für die kompakte Schicht wurde unter Kenntnis der Dichte (ρ) und des Molekulargewichts (M) mit $N = \rho/M$ auf die Teilchendichte geschlossen. Aus Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an Kristallen der Cluster $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ [40] wurden jeweils die Werte für das Molekulargewicht eines Clusters ($M = 4044,3 \text{ g/mol}$) und für die Dichte der Über-

struktur ($\rho = 2,106 \text{ g/cm}^3$) übernommen. Somit gingen zwei Näherungen in die Abschätzung der Teilchendichte ein: Zum einen wurde für die Dichte der kompakten Schicht der Wert der kristallinen Überstruktur angenommen, zum anderen wurde vernachlässigt, daß die eingesetzten Werte für das Molekulargewicht und die Dichte aus einem System stammen, bei dem die Cluster mit einem anderen Stabilisator bedeckt sind. Mit Hilfe dieser Näherungen konnte für die kompakte Schicht eine Teilchendichte abgeschätzt werden: Sie ergab sich zu $0,52 \text{ mol/l}$. Für den Vergleich zwischen kompakten Schichten und Lösungen der Cluster wurde die Teilchendichte der kompakten Schicht einer Konzentration gleichgesetzt. Analog zu den Lösungen wurde auch hieraus der Abstand der Cluster in der kompakten Schicht ermittelt, der aus geometrischen Betrachtungen dem Durchmesser des Teilchens entsprechen sollte. Es ergab sich für den Durchmesser $1,5 \text{ nm}$. Dieser Wert stimmt mit der ermittelten Teilchengröße für die Cd_{17} -Cluster gut überein ($1,4 \text{ nm}$, siehe Kap. 2.2). In Abb. 3.1-3 sind dieselben Werte der konzentrationsabhängigen Messung wie in Abb. 3.1-2 dargestellt, wobei diesmal die Konzentrationen, wie beschrieben, in Clusterabstände umgerechnet wurden. Auch der Wert für die kompakte Schicht ist mit seinem Clusterabstand (Kern-Kern) eingezeichnet.

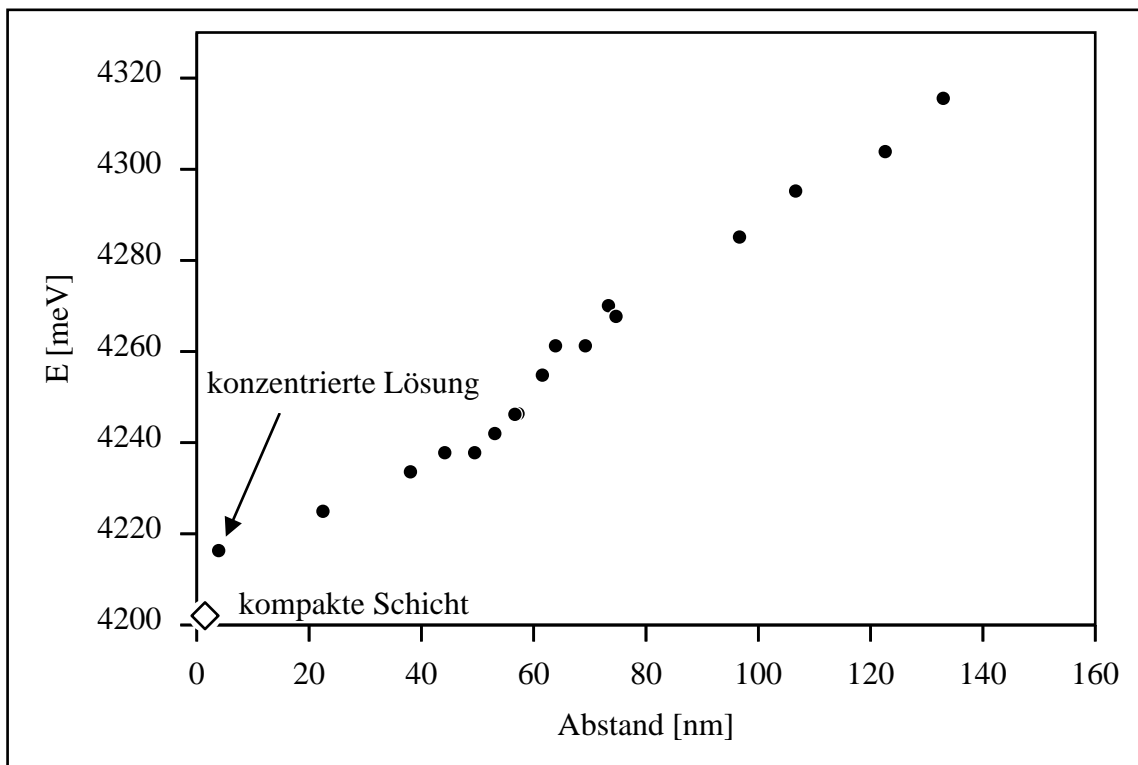


Abb. 3.1-3: Energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Teilchen in Lösung (DMF) für das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$

Zum einen ist der deutlich lineare Verlauf der Energie des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Teilchen auch über große Abstände hinweg auffällig, zum anderen überrascht die Kontinuität der Linearität sogar beim Vergleich der Lösung zur kompakten Schicht.

Um höhere Konzentrationen untersuchen zu können, wurden Lösungen in dünnen Filmen vermessen. Hierfür wurde jeweils ein Tropfen der Lösung zwischen zwei Quarzplättchen gebracht und gegen einen Tropfen des Lösungsmittels (DMF) in analoger Weise als Referenz vermessen. So konnten Lösungen bis zu einer Konzentration von 28 mmol/l untersucht werden, woraus ein mittlerer Teilchenabstand von 3,9 nm resultierte. Das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande lag bei 294 nm (4216 meV). Auch diese Werte für die konzentrierte Lösung sind in Abb. 3.1-3 mit dargestellt.

Analoge konzentrationsabhängige Messungen wurden auch mit einem größeren Cluster durchgeführt ($\phi = 1,8$ nm). Die Ergebnisse sind in Abb. 3.1-4 dargestellt.

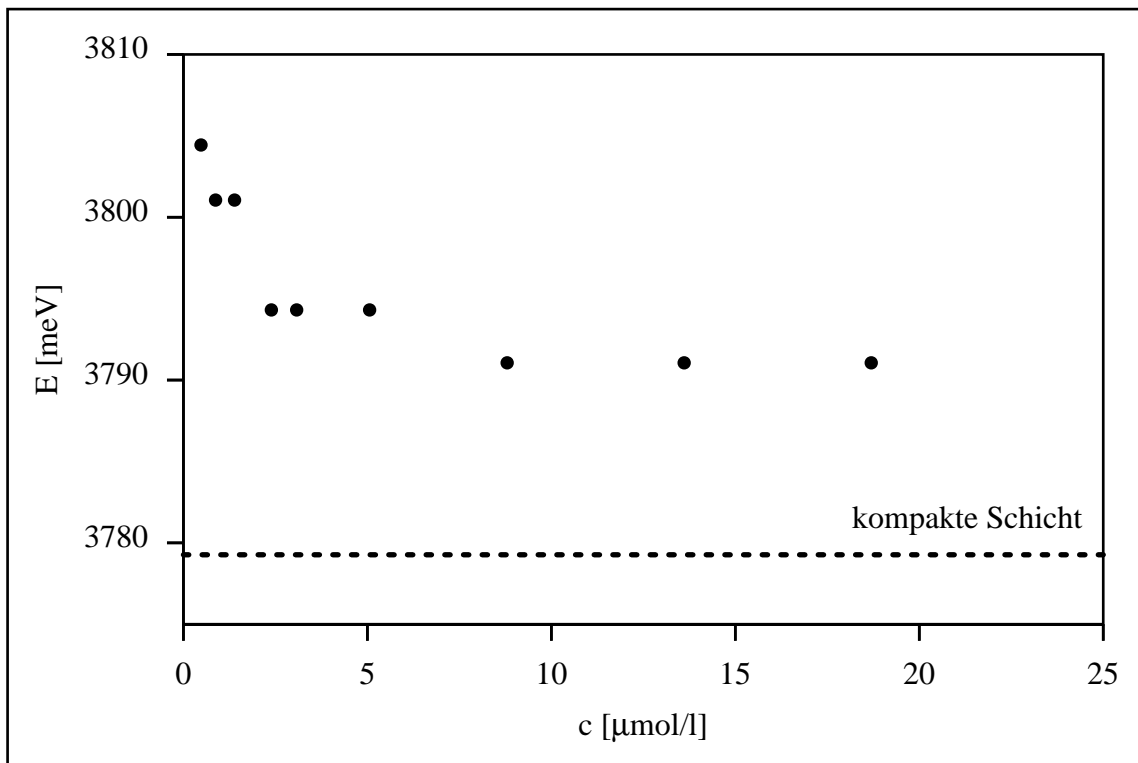


Abb. 3.1-4: Energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung (DMF) für das System $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$

Auch für dieses System wurde der Wert für die kompakte Schicht als gestrichelte Linie mit eingezeichnet. Für die Umrechnung der Konzentration der Lösung in den Clusterabstand konnte erneut auf Ergebnisse aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an Überstrukturen dieser Cluster zurückgegriffen werden ($\rho = 2,096$ g/cm³, $M = 8101,9$ g/mol [41]). Hieraus ergab sich für die Teilchendichte der Cluster in der kompakten Schicht $N = 0,26$ mol/l und somit ein Abstand bzw. Durchmesser von 1,9 nm. Auch dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Teilchengröße für die Cd_{32} -Cluster (1,8 nm, siehe Kap. 2.2).

Die graphische Darstellung der Energie des ersten elektronischen Übergangs als Funktion des Teilchenabstands ist in Abb. 3.1-5 gezeigt.

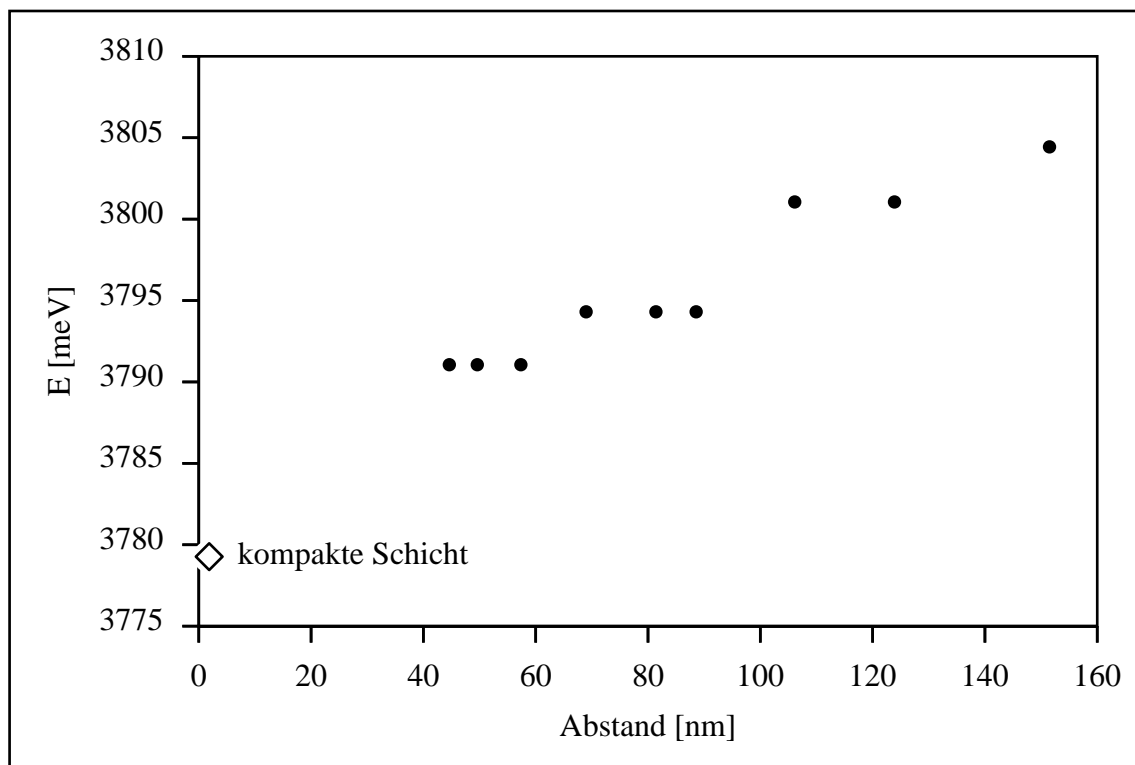


Abb. 3.1-5: Energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Teilchen in Lösung (DMF) für das System $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$

Auch für den Cd_{32} -Cluster ist die lineare Abhängigkeit der energetischen Lage des ersten elektronischen Übergangs vom Abstand der Teilchen deutlich zu sehen. Erneut liegt der Wert für die kompakte Schicht ebenfalls in dieser Linearität.

Um die Abhängigkeit der energetischen Lage des ersten elektronischen Übergangs von der Konzentration der untersuchten Lösungen zu erklären, schien eine Diskussion von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen über einen Abstand hinweg, der dem hundertfachen des Teilchendurchmessers entspricht, nicht sinnvoll. Hingegen würde die Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs bei hoher Verdünnung gemäß dem Größenquantisierungseffekt einer reduzierten Teilchengröße entsprechen. Zur Klärung wurden daher an Lösungen verschiedener Teilchenkonzentration mit der analytischen Ultrazentrifuge die jeweiligen Teilchengrößen ermittelt.

Konzentrationsabhängigkeit der Teilchengröße

Die Analytische Ultrazentrifugation (AUZ) ist eine Methode zur Bestimmung physikalischer, thermodynamischer und struktureller Eigenschaften kleiner Teilchen [69-71]. In der Regel wird die AUZ zur Untersuchung des Sedimentationsverhaltens gelöster oder dispergierter Teilchen verwendet. Aufgrund des über die Drehzahl einstellbaren Zentrifugalfeldes erfolgt eine Sedimentation der Teilchen in radialer Richtung. Teilchenmischungen können somit über ihr unterschiedliches Sedimentationsverhalten charakterisiert werden.

Analytische Ultrazentrifugen können Rotationsgeschwindigkeiten von 60 000 U/min erreichen, es herrscht dann am Ort der Meßzelle etwa die 240 000fache Erdbeschleunigung. Derart hohe Felder können eine Sedimentation von Teilchen mit einer Größe von weniger als 1 nm oder molaren Massen von unter 1000 g/mol erzwingen. Die Meßzellen sind mit Quarz- oder Saphirfenstern versehen, die eine spektroskopische Beobachtung der Sedimentation erlauben. Zur Untersuchung der radialen Konzentrationsverteilung können Methoden eingesetzt werden, die Änderungen des Brechungsindex oder Änderungen der Lichtabsorption bei einer definierten Wellenlänge über die Zelle detektieren.

Da die AUZ in dieser Arbeit zur Bestimmung von Teilchengrößen mittels Sedimentation genutzt wurde, wird im folgenden die Auswertung hinsichtlich dieser Meßgröße beschrieben. Es wird ein hohes Sedimentationsfeld angelegt, so daß die gelösten oder dispergierten Partikel schnell sedimentieren. In vorgegebenen Zeitintervallen wird die Konzentrationsverteilung über den Zellradius registriert. Die Messung erfolgt mit der Absorptionsoptik bei fester Wellenlänge gegen eine Referenz-Zelle. Abb. 3.1-6 zeigt eine Reihe solcher Konzentrationsverläufe.

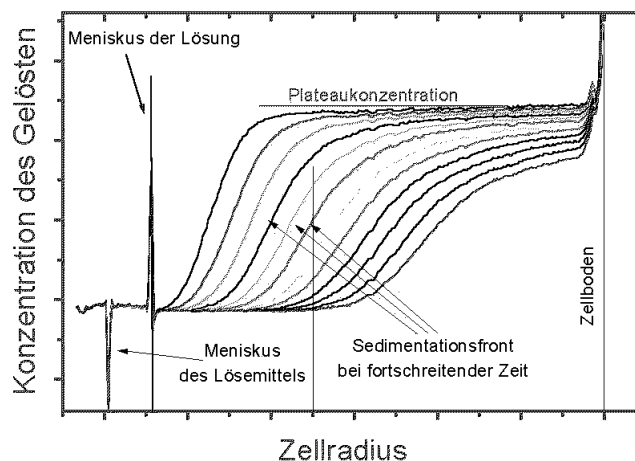


Abb. 3.1-6: Zeitabhängige Bewegung der Sedimentationsfront. In einer Doppelsektorzelle wurde die Absorption der Probe gegen reines Lösungsmittel gemessen.

Anfangs befindet sich die Sedimentationsfront noch in der Nähe des Meniskus der Lösung, bei fortschreitender Sedimentation bewegt sie sich zum Zellboden hin, an dem sich das Material in einer dünnen Schicht sammelt.

Bei jeder einzelnen Messung läßt sich direkt aus der Lage der Sedimentationsfront der Sedimentationskoeffizient s (in Svedberg $S = 10^{-13} \text{ s}$) ermitteln:

$$s \text{ [S]} = \frac{\ln(r / r_m)}{\omega^2 t} \cdot 10^{13}$$

mit: r - Meßradius (Entfernung der Sedimentationsfront von der Rotationsachse)

r_m - Radius des Meniskus der Lösung

$\omega^2 t$ - Laufzeitintegral (aus Winkelgeschwindigkeit und Zeit)

= von der AUZ registriertes Maß für die Beschleunigung,
der das Partikel bis zur Zeit t ausgesetzt war.

Der Sedimentationskoeffizient hängt wiederum von der Teilchengröße, -masse, -dichte und -form ab. Es gilt die sogenannte Svedberg-Gleichung:

$$m_p = \frac{s R T}{(1 - \bar{v} \rho_D) \cdot D}$$

mit: m_p - Masse der Partikel

\bar{v} - partielles spezifisches Volumen der Partikel

ρ_D - Dichte des Dispersionsmittels

D - Diffusionskoeffizient

Für kompakte, sphärische Teilchen, die eine zulässige Näherung für die zu vermessenden Cluster darstellen, gilt für den Teilchendurchmesser:

$$\phi \text{ [nm]} = \sqrt{\frac{180 \cdot \eta \cdot s}{(\rho_p - \rho_D)}}$$

mit: η - Viskosität des Dispersionsmittels

ρ_p - Dichte der Partikel

ρ_D - Dichte des Dispersionsmittels

Jeder einzelne Konzentrationsgradient enthält die vollständige Information über den Sedimentationskoeffizienten und somit über die Teilchengröße. Ergeben die Auswertungen der einzelnen Konzentrationsgradienten nicht identische Teilchengrößen, so liegen weitere Prozesse vor, wie z.B. Aggregation oder chemische Umsetzung, welche auf diese Weise zugänglich werden. Die Diffusion verbreitert die Teilchengrößenverteilungen und läßt sich meßtechnisch nicht eliminieren. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind nicht um diese Diffusionsverbreiterung korrigiert worden. Somit ist die tatsächliche Teilchengrößenverteilung stets enger als die hier angegebene. Im weiteren soll nur auf die Lage des Maximums dieser Verteilung eingegangen werden.

Mit Hilfe der Analytischen Ultrazentrifuge wurden die hydrodynamischen Teilchengrößen der Cluster bei verschiedenen Konzentrationen (1, 10 und 150 $\mu\text{mol/l}$) bestimmt. Abb. 3.1-7 zeigt die Teilchengrößenverteilung des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von 1 $\mu\text{mol/l}$ in DMF [72].

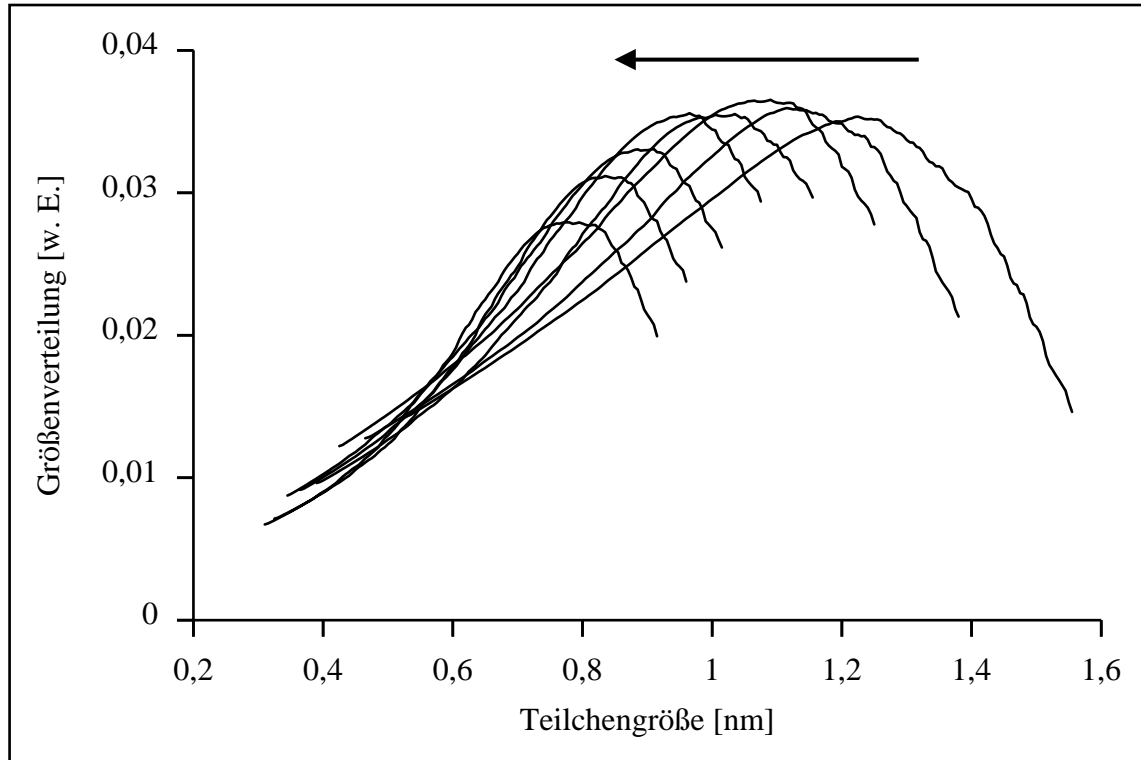


Abb. 3.1-7: Zeitabhängige Messungen der Teilchengröße des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von 1 $\mu\text{mol/l}$ in DMF. Die Meßkurven beginnen 100 Minuten nach dem Verdünnen und überstreichen einen Zeitraum von 90 Minuten. (100 min, 113 min, 126 min, 139 min, 151 min, 164 min, 176 min, 189 min)

Die einzelnen Messungen wurden aus zeitlich aufeinanderfolgenden Sedimentationsprofilen eines Experiments gewonnen. Der Pfeil verdeutlicht die zeitliche Abfolge der ermittelten Teilchengrößen. Es zeigt sich deutlich, daß sich die mittlere Teilchengröße während der Sedimentation ändert. Mit zunehmender Sedimentationsdauer nimmt die Teilchengröße kontinuierlich ab. Es ist also ein kontinuierlicher Zerfall der Teilchen über lange Zeiträume hinweg beobachtbar.

Abb. 3.1-8 zeigt das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von $10 \mu\text{mol/l}$.

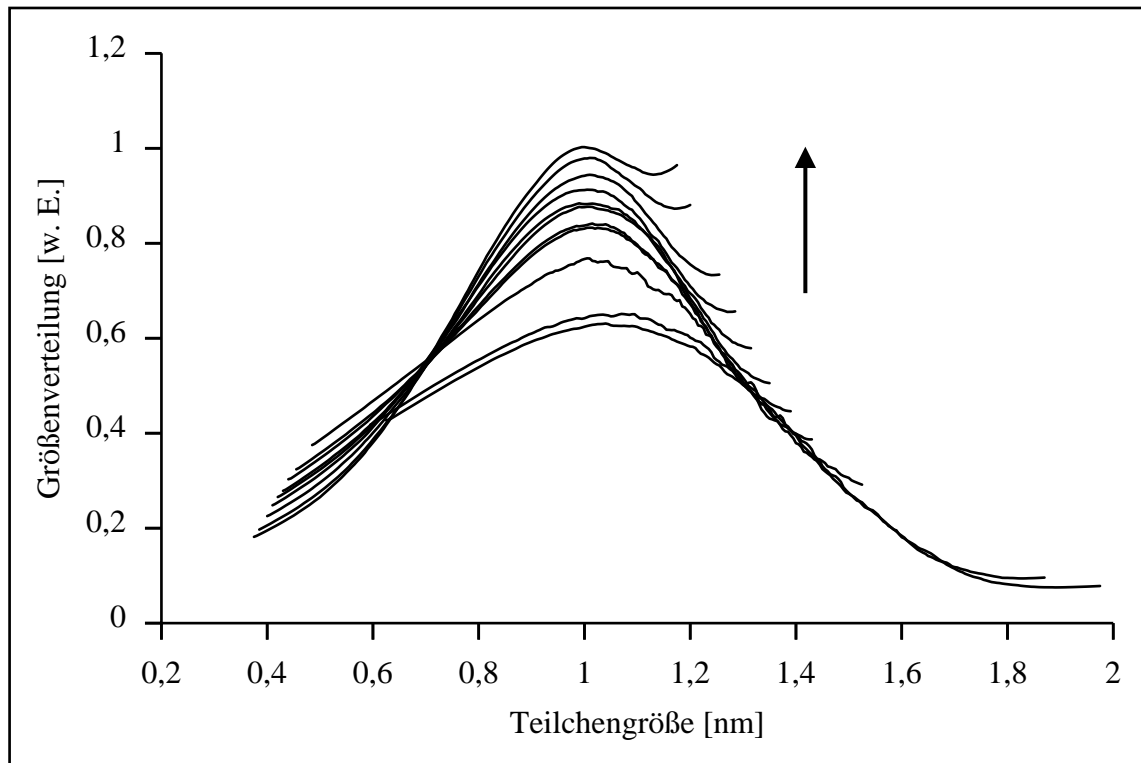


Abb. 3.1-8: Zeitabhängige Messungen der Teilchengröße des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von $10 \mu\text{mol/l}$ in DMF. Die Meßkurven beginnen 90 Minuten nach dem Verdünnen und überstreichen einen Zeitraum von 110 Minuten. (90 min, 97 min, 132 min, 146 min, 153 min, 160 min, 167 min, 174 min, 181 min, 195 min, 202 min)

Die einzelnen Messungen ergeben eine einheitliche mittlere Teilchengröße. Somit ist das System bei der Konzentration von $10 \mu\text{mol/l}$ über den gemessenen Zeitraum stabil. Man erhält eine mittlere hydrodynamische Teilchengröße von $1,0 \text{ nm}$.

Die entsprechenden Messungen bei einer Konzentration von 150 $\mu\text{mol/l}$ sind in Abb. 3.1-9 gezeigt.

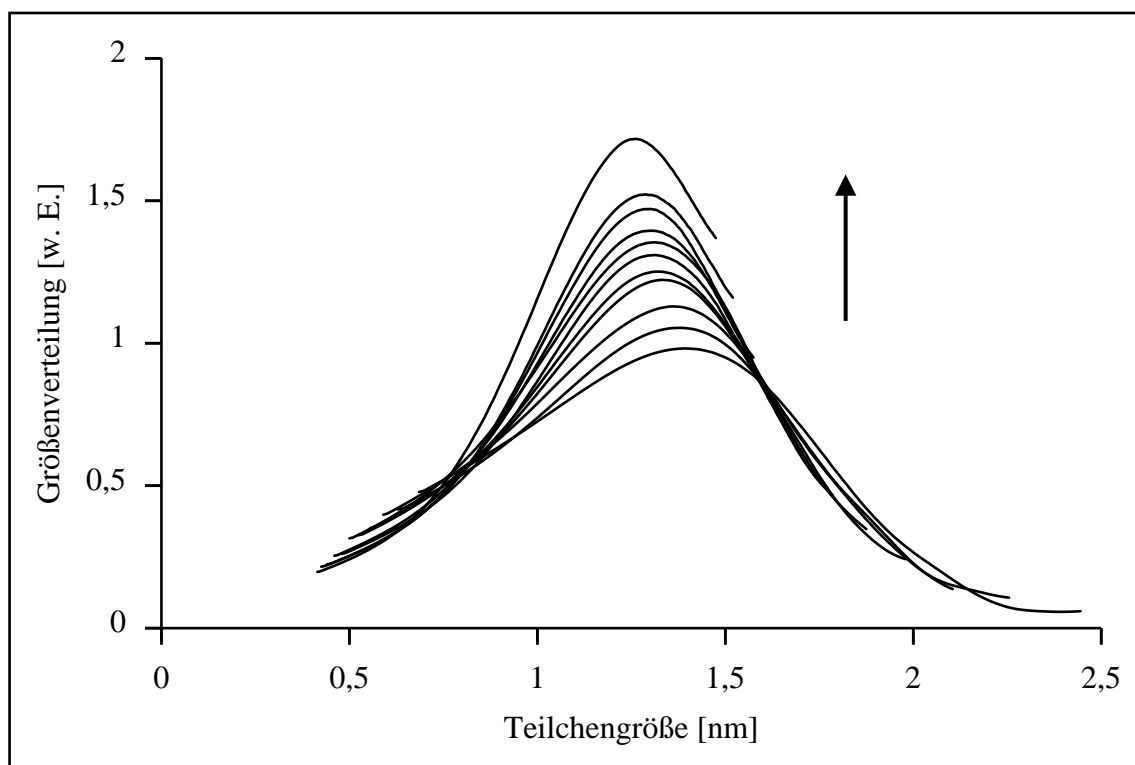


Abb. 3.1-9: Zeitabhängige Messungen der Teilchengröße des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von 150 $\mu\text{mol/l}$ in DMF. Die Meßkurven beginnen 70 Minuten nach dem Verdünnen und überstreichen einen Zeitraum von 70 Minuten. (68 min, 75 min, 82 min, 89 min, 96 min, 103 min, 110 min, 117 min, 124 min, 131 min, 138 min)

Es ergab sich für die höhere Konzentration von 150 $\mu\text{mol/l}$ eine größere mittlere Teilchengröße (1,3 nm).

Analoge Untersuchungen sind auch mit der nächstgrößeren Cluster-Spezies mit gleichem Stabilisator durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind im folgenden dargestellt:

mittlere Teilchengrößen für das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$:

10 $\mu\text{mol/l}$ - 1,0 nm

150 $\mu\text{mol/l}$ - 1,3 nm

mittlere Teilchengrößen für das System $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$:

10 $\mu\text{mol/l}$ - 1,1 nm

150 $\mu\text{mol/l}$ - 1,8 nm

Die mittleren Teilchengrößen bei der hohen Konzentration stimmen mit den früher ermittelten Werten für die Teilchengrößen der Cd_{17} - und Cd_{32} -Cluster gut überein (1,4 nm bzw. 1,8 nm, siehe Kap. 2.2). Bei hoher Verdünnung treten Zerfallserscheinungen auf, so daß sich die Teilchengröße reduziert.

Konzentrationsabhängigkeit der Stabilität der Cluster

Zur weiteren Abschätzung der Stabilität der Cluster wurden verschiedene Teilchenlösungen absorptionspektroskopisch über einen längeren Zeitraum beobachtet. Es wurden sowohl verschiedene Teilchengrößen, als auch verschiedene Konzentrationen der Cluster untersucht. Es wurde stets eine Lösung einer Konzentration von ungefähr $10 \mu\text{mol/l}$ angesetzt ($\text{OD} \approx 1$, $\epsilon(\text{Cd}_{17}\text{-Cluster}) = 84000 \text{ l}/(\text{cm}\cdot\text{mol})$ [40] bzw. $\epsilon(\text{Cd}_{32}\text{-Cluster}) = 123000 \text{ l}/(\text{cm}\cdot\text{mol})$ [41]). Diese wurde anschließend verdünnt und untersucht. Die gezeigten Spektren sind daraufhin in einem Zeitraum von ungefähr 20 Minuten nach der Verdünnung aufgenommen worden. Genaue Angaben hierzu sind in den Bildunterschriften zu finden [73]. Abb. 3.1-10 zeigt die Probe 3 bei einer Konzentration von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ in Wasser. Die Pfeile verdeutlichen die zeitliche Abfolge der aufgenommenen Spektren.

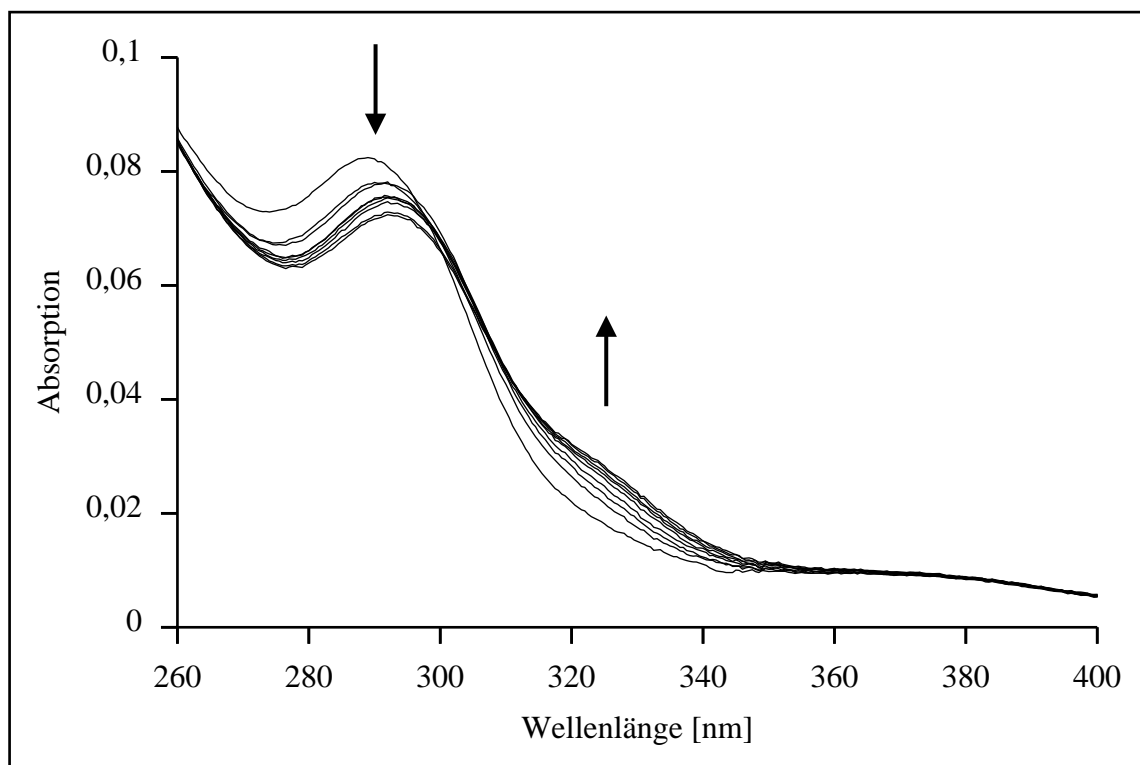


Abb. 3.1-10: Absorptionsspektren der Probe 3 bei einer Konzentration von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ in Wasser über einen Zeitraum von 20 Minuten seit dem Verdünnen. (0,5 min, 2 min, 3,5 min, 5 min, 8 min, 11 min, 14 min, 17 min, 20 min)

Es zeigt sich zunächst die oben erwähnte Blauverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande bei kleinerer Konzentration der Teilchen in Lösung ($288,8 \text{ nm}$ gegenüber $292,8 \text{ nm}$ bei der 10fachen Konzentration). Im Laufe der Zeit jedoch verschiebt sich das Maximum der Bande unter deutlichem Verlust an Signalthöhe wieder zu längeren Wellenlängen. Parallel dazu ist eine Zunahme an optischer Dichte bei etwa 325 nm beobachtbar.

Nach dem Größenquantisierungseffekt deutet diese Blauverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande auf das Vorliegen deutlich kleinerer Teilchen hin. Dieser Effekt ist durch die Desorption zumindest eines Teils der Stabilisatorhülle erklärbar. Diese „nackten“ Cluster sind nicht mehr effektiv stabilisiert, was ein Teilchen-Wachstum zur Folge hat. Das Auftreten größerer Nanoteil-

chen ist im Spektrum deutlich am Herauswachsen der Absorptionsbanden bei 325 nm und bei 360 nm sichtbar. Diese Banden gehören zu den nächstgrößeren Cluster-Homologen. Darüber, daß die größeren Teilchen auf Kosten der kleineren wachsen, ist auch die Abnahme der optischen Dichte der Bande bei 290 nm erklärbar. Die anschließende kontinuierliche Verschieben des Maximums der Bande bei 290 nm zu längeren Wellenlängen im beobachteten Zeitraum von 20 Minuten ist gegebenenfalls auf einen geänderten Untergrund aufgrund der Zunahme der Bande bei 325 nm zurückzuführen.

Abb. 3.1-11 zeigt Absorptionsspektren derselben Probe bei einer im Vergleich zur vorherigen Messung doppelt so hohen Konzentration an Clustern ($c = 2,4 \mu\text{mol/l}$).

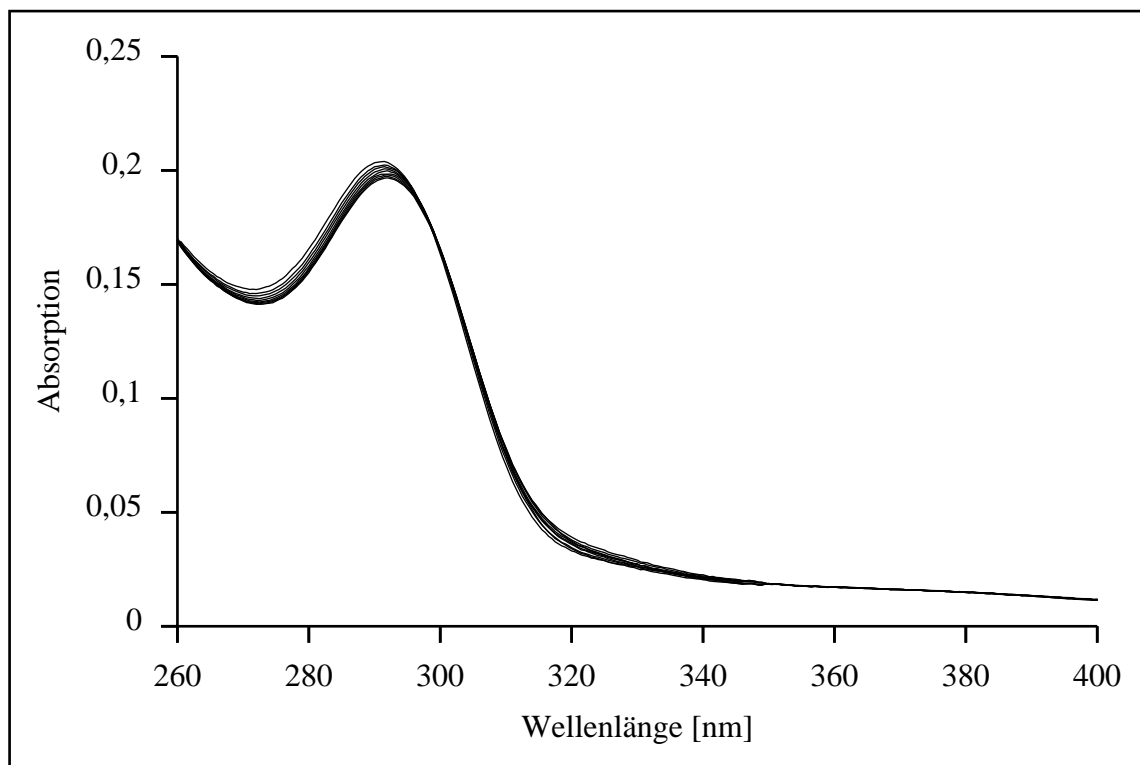


Abb. 3.1-11: Absorptionsspektren der Probe 3 bei einer Konzentration von etwa $2,4 \mu\text{mol/l}$ in Wasser über einen Zeitraum von 20 Minuten seit dem Verdünnen

Bei dieser kleineren Verdünnung fällt die anfängliche Blauverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande wesentlich schwächer aus (1. Spektrum bei 291,0 nm). Auch die übrigen oben diskutierten zeitabhängigen Veränderungen treten schwächer in Erscheinung.

Bei einer weiteren Messung bei wiederum doppelt so hoher Konzentration ($c \approx 4 \mu\text{mol/l}$) blieb die längstwellige Absorptionsbande trotz Verdünnung stabil bei 292 nm (Ergebnisse nicht gezeigt). Auch waren im Spektrum über 30 Minuten keine Zerfallserscheinungen beobachtbar. Eine höhere Konzentration an Clustern wirkt sich stabilisierend auf die Teilchen aus.

Um den Einfluß der Stabilisatoren auf den beobachteten Zerfall abzuschätzen, wurde die Clusterlösung in Gegenwart eines Überschusses des Stabilisators verdünnt. Die Menge des Stabilisators war so dimensioniert, daß ein 25-facher Überschuß an freiem Stabilisator gegenüber an Clustern gebundenem Stabilisator bei der Messung vorlag. Abb. 3.1-12 zeigt Absorptionsspektren der Probe 3 bei hoher Verdünnung in Gegenwart von freiem Stabilisator in der Lösung.

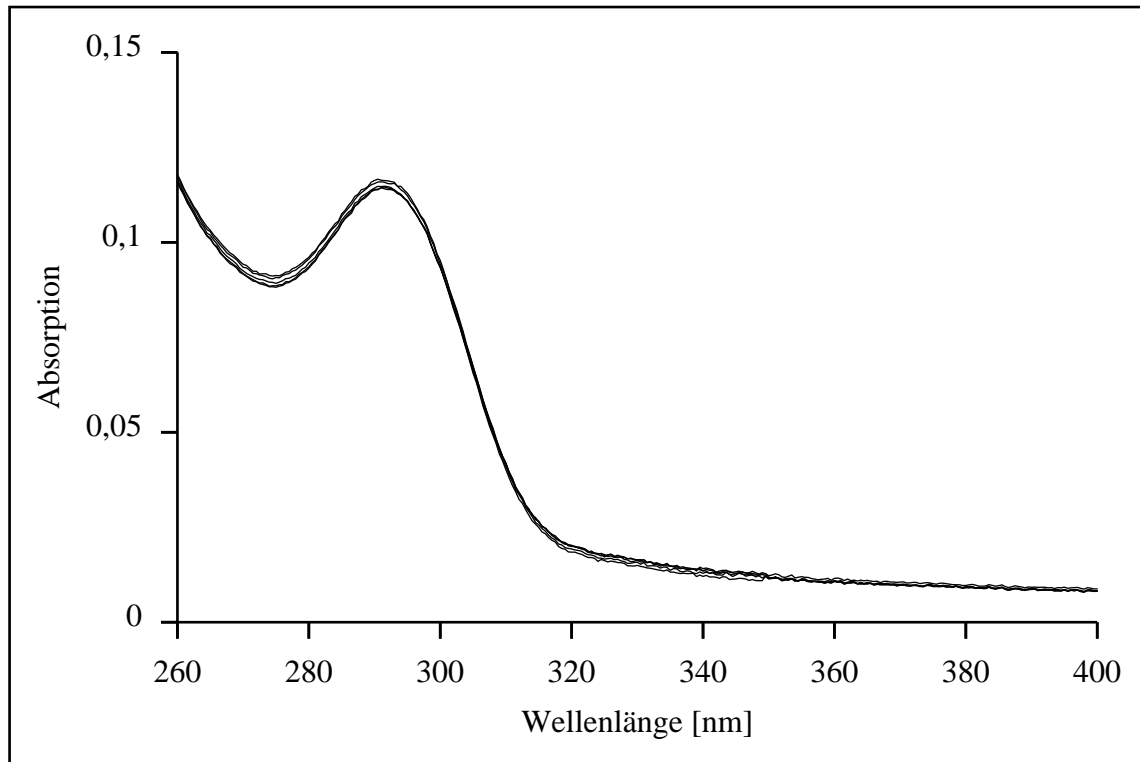


Abb. 3.1-12: Absorptionsspektren der Probe 3 bei einer Konzentration von etwa $1,4 \mu\text{mol/l}$ in Wasser mit einem Überschuß an Stabilisator über einen Zeitraum von 15 Minuten seit dem Verdünnen

Beim Vergleich mit der Meßreihe mit gleicher Konzentration an Teilchen aber in Abwesenheit des Stabilisator-Überschusses (vergleiche Abb. 3.1-10) zeigen sich keine der oben diskutierten Zerfallserscheinungen. Auch die anfängliche Blauverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande ist in Gegenwart des Stabilisators bei weitem nicht so ausgeprägt wie ohne diesen (Maximum der Bande bei $291,1 \text{ nm}$ gegenüber $288,8 \text{ nm}$). Die Gegenwart des Stabilisator-Überschusses scheint die Teilchen nicht nur während der Präparation, sondern auch in angesetzten Lösungen zu schützen. Bei hoher Verdünnung der Cluster drängt der Stabilisator-Überschuß die Desorption der Stabilisatormoleküle von der Oberfläche zurück.

Um den Einfluß des Lösungsmittels abzuschätzen, wurde auch ein anderes System mit gleicher Teilchengröße, aber mit anderem Stabilisator in analoger Weise untersucht. Das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ mit dem Stabilisator 1-Mercapto-2-propanol ist nicht in Wasser, sehr gut jedoch in DMF löslich. Abb. 3.1-13 zeigt Absorptionsspektren dieses Systems in DMF bei hoher Verdünnung.

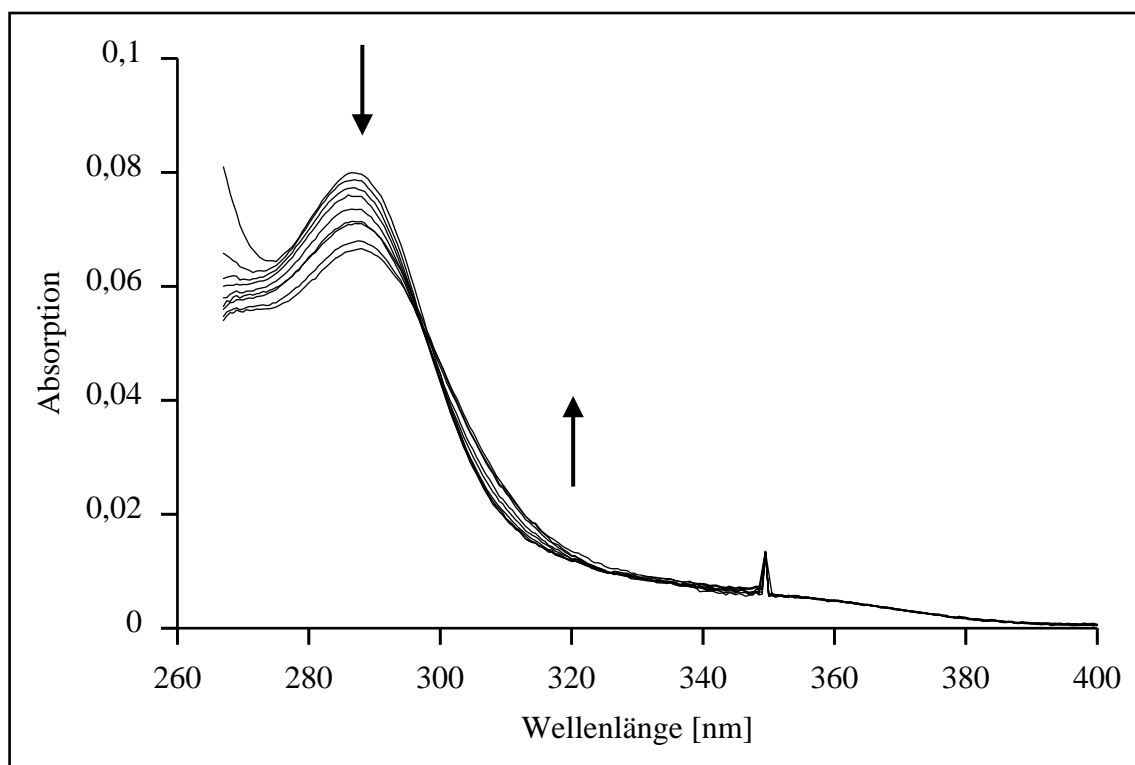


Abb. 3.1-13: Absorptionsspektren des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ in DMF über einen Zeitraum von 35 Minuten seit dem Verdünnen. (0,5 min, 3,5 min, 6,5 min, 9,5 min, 14,5 min, 19,5 min, 24,5 min, 29,5 min, 34,5 min)

Das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ zeigt dieselben Zerfallserscheinungen wie das analoge System mit anderem Stabilisator. Jedoch sind hier trotz der hohen Verdünnung die Zerfallsmerkmale weniger stark ausgeprägt. Auffällig ist der sich innerhalb der Meßreihe stark ändernde Untergrund vor allem im hochenergetischen Bereich bei Wellenlängen $< 280 \text{ nm}$. Die energetische Lage der längstwelligen Absorptionsbande lag nach der Verdünnung bei $286,9 \text{ nm}$. Dieser Wert entspricht dem der konzentrationsabhängigen Messung (4321 meV , siehe Abb. 3.1-2). Die anfängliche Blauverschiebung scheint bei diesem System stärker ausgeprägt zu sein als bei dem analogen thioglycerin-stabilisierten Teilchen. Das mag aber daran liegen, daß der der Verdünnung nachfolgende Zerfall bei dem thioglycerin-stabilisierten Teilchen in Wasser bei der ersten Messung schon weiter fortgeschritten war. Der große Unterschied der ersten beiden Spektren in Abb. 3.1-10 deutet auf diese Dynamik hin. Daß dieses System mit anderem Stabilisator und somit in anderem Lösungsmittel im Vergleich zum thioglycerin-stabilisierten Teilchen trotz hoher Verdünnung stabiler ist, könnte darin begründet sein, daß auch DMF als Lösungsmittel einen stark koordinierenden Effekt an der Oberfläche der „nackten“ Cluster zeigt. So könnte auch das Wachstum größerer Teilchen auf Kosten der kleineren zurückgedrängt sein.

Auch dieses System ist bei vergleichbarer Konzentration in Gegenwart des entsprechenden Stabilisators gemessen worden. Die entsprechenden Absorptionsspektren sind in Abb. 3.1-14 gezeigt.

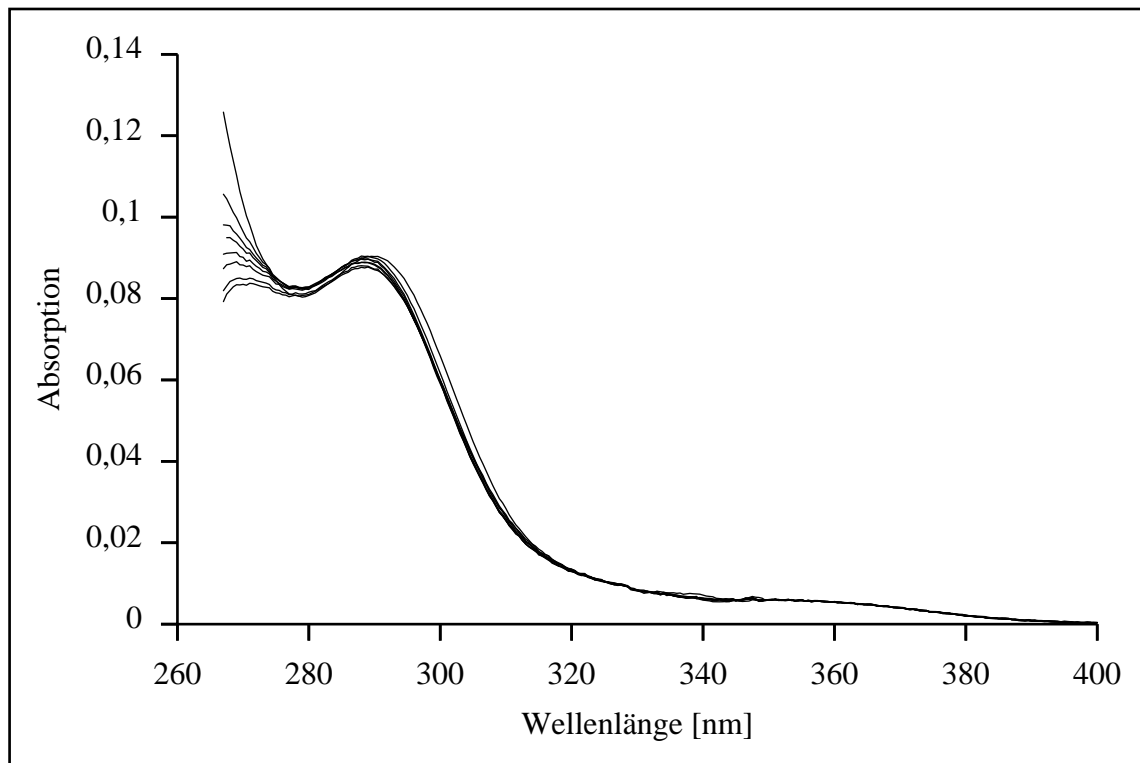


Abb. 3.1-14: Absorptionsspektren des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ bei einer Konzentration von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ in DMF mit einem Überschuß an Stabilisator über einen Zeitraum von 35 Minuten seit dem Verdünnen

Auch bei dem System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ in DMF drängt die Gegenwart des Stabilisators die Zerfallerscheinungen zurück, wobei jedoch die schwache Absorptionsbande bei 360 nm und der sich ändernde Untergrund bei Wellenlängen $< 280 \text{ nm}$ weiterhin beobachtbar sind.

Auch ein größerer Cluster ist entsprechend vermessen worden. Die Absorptionsspektren des Systems $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ sind in Abb. 3.1-15 gezeigt.

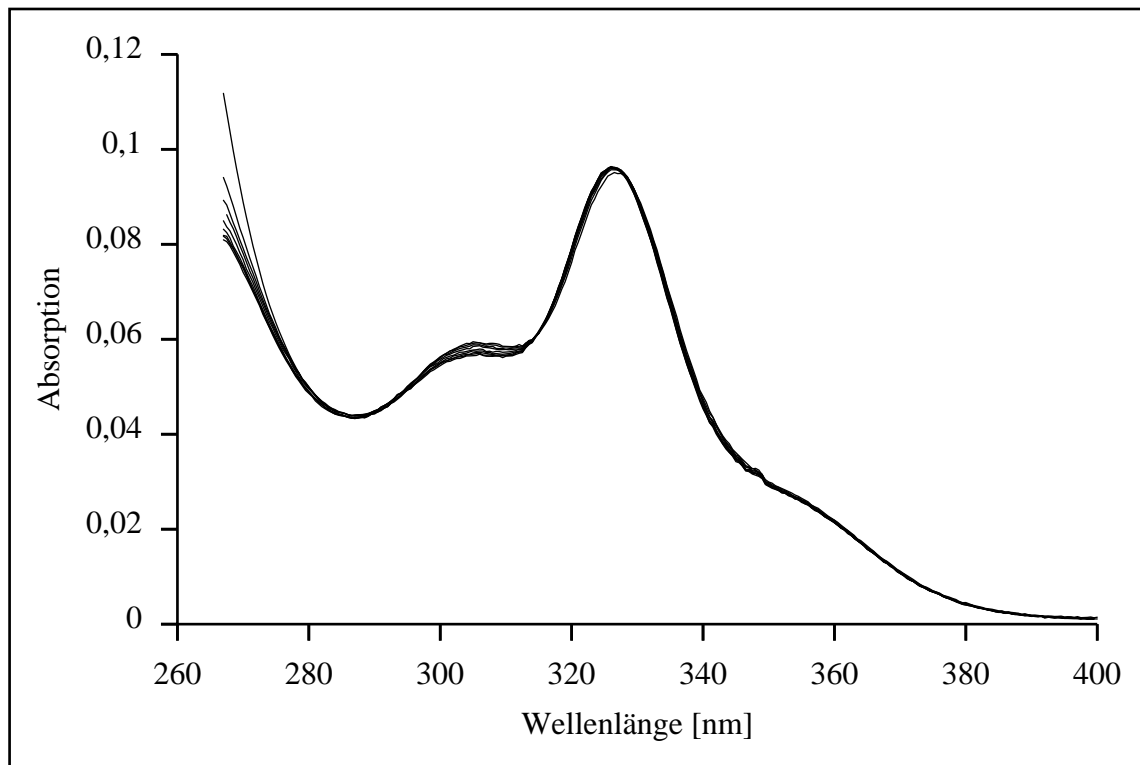


Abb. 3.1-15: Absorptionsspektren des Systems $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ bei einer Konzentration von etwa $1 \mu\text{mol/l}$ in DMF über einen Zeitraum von 35 Minuten seit dem Verdünnen

Größere Teilchen zeigen trotz der hohen Verdünnung und der Abwesenheit von überschüssigem Stabilisator die oben beobachteten Zerfallerscheinungen deutlich weniger ausgeprägt als kleinere Teilchen. Die Absorptionsbande des nächstgrößeren Homologen bei 360 nm ist hier zwar schon sehr deutlich zu sehen, doch ist für diese Meßreihe Material verwendet worden, das diese Verunreinigung schon aufwies. Die energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs bei dieser Konzentration entspricht erneut den konzentrationsabhängigen Messungen (326,4 nm, 3798 meV, siehe Abb. 3.1-4).

Zusammenfassung der Untersuchungen an Clusterlösungen

Die Cluster zeigen deutliche Zerfallserscheinungen, wenn sie verdünnt in Lösung vorliegen [58]. Dies gilt sowohl für Systeme, die in dem organischen Lösungsmittel DMF löslich sind, als auch für wasserlösliche Systeme. Auch gelten die Beobachtungen unabhängig von der Clustergröße.

So zeigen die Cluster eine deutliche Abhängigkeit der Lage des ersten elektronischen Übergangs von der Konzentration der Cluster in Lösung (siehe Abb. 3.1-2). Bei kleinen Konzentrationen beobachtet man eine Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs. Nach dem Größenquantisierungseffekt liegen demnach kleinere Teilchen bei kleineren Konzentrationen vor. Dieser Befund bestätigt sich direkt bei der Messung der Teilchengröße in der AUZ (siehe Abb. 3.1-8 und 3.1-9). Dort besitzen die Teilchen in Lösung bei einer Konzentration von 150 $\mu\text{mol/l}$ eine mittlere Teilchengröße, die der ermittelten Teilchengröße im Pulver entspricht. Bei einer Konzentration von 10 $\mu\text{mol/l}$ erscheinen sie deutlich kleiner.

Nach der Verdünnung zeigen die Cluster weitere Zerfallserscheinungen, die teilweise mit dem Herauswachsen der nächstgrößeren Cluster-Homologen einhergehen (siehe Abb. 3.1-7 und 3.1-10). Dieser kontinuierliche Zerfall läßt sich durch höhere Konzentrationen der Cluster (siehe Abb. 3.1-8 und 3.1-11) oder durch einen Überschuß an Stabilisator in der Lösung (siehe Abb. 3.1-12) zurückdrängen.

Durch Desorption von thiolischen Stabilisatoren von den Oberflächen der Cluster bei kleinen Konzentrationen der Cluster lassen sich die beschriebenen Phänomene erklären. Wenn man voraussetzt, daß der Bindungsbruch zwischen dem Kern und dem thiolischen Schwefel stattfindet, verkleinert sich der anorganische Kern durch die Desorption. Die Verkleinerung des optisch aktiven Kerns geht entsprechend dem Größenquantisierungseffekt mit einer Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs einher. Da die Schwefel-Atome der Stabilisatoren kovalent in die Kristallstruktur der anorganischen Clusterkerne eingebunden sind, wäre auch ein Bindungsbruch zwischen dem Schwefel und dem aliphatischen Rest innerhalb des Stabilisators vorstellbar. In dem Fall bliebe jedoch der optisch aktive, anorganische Kern unbeeinflusst, und eine Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs wäre bei dieser Art der Desorption nicht zu erwarten.

Die Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Blauverschiebung läßt sich mit der Dissoziation schwacher Elektrolyte vergleichen. Für eine Dissoziation eines schwachen Elektrolyten in zwei Ionen ergibt sich für den Dissoziationsgrad α_d die folgende Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration c_0 (Ostwaldsches Verdünnungsgesetz):

$$\alpha_d \approx (K_c / c_0)^{1/2}$$

Demnach ergibt sich ein größerer Dissoziationsgrad bei kleinerer Ausgangskonzentration. Übertragungen auf die Clusterlösungen läßt sich hieraus eine Zunahme der Desorption der Stabilisator-

Moleküle bei abnehmender Clusterkonzentration ableiten. Durch die Zugabe von freiem Stabilisator zu der Lösung läßt sich die Desorption der Stabilisatormoleküle von den Oberflächen entsprechend dem Massenwirkungsgesetz zurückdrängen. Da abhängig von der vermessenen Konzentration der Teilchen in Lösung keine Bandenverbreiterung auftrat, ist von einer Teilchengröße in Lösung auszugehen, die sich bei gegebener Teilchenkonzentration einstellt. Auch das deutet auf einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Desorption bei den verschiedenen Teilchenkonzentrationen hin.

Da die Oberflächen der Teilchen nach der Desorption zumindest eines Teils der Stabilisatoren nicht mehr effektiv stabilisiert werden, sind die Teilchen anfälliger für weitere Zerfallsprozesse und Teilchenwachstum. Die thermodynamisch begünstigten größeren Cluster-Homologen entstehen auf Kosten der kleineren Teilchen.

Die lineare Abhängigkeit der Übergangsenergie von dem Teilchenabstand in Lösung konnte nicht geklärt werden.

Im dieser Arbeit werden im folgenden kleine Konzentrationen an Clustern in Lösung vermieden werden, um Zerfall des Probenmaterials auszuschließen. Als Referenz für Lösungsspektren werden stets Spektren von unzerfallenen, „gesunden“ Clustern präsentiert werden.

3.1.2 Untersuchungen an kompakten Schichten

Zur Untersuchung der Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs bei Festkörpern aus Clustermaterial gegenüber den entsprechenden Lösungen wurden kompakte Schichten aus Clustern präpariert, charakterisiert und genauer untersucht.

Präparation der kompakten Schichten durch Schleuderbeschichtung

Um Quarzplättchen (2,5 cm × 2,5 cm bzw. 2,5 cm × 1 cm) mit Clustermaterial zu belegen, wurden die Cluster in verschiedenen Konzentrationen in DMF aufgenommen. Zum Beschichten wurde eine Anfertigung der Institutswerkstatt verwendet, die es erlaubte, ein mittels Vakuum fixiertes Plättchen rotieren zu lassen. Nach der Fixierung wurde das Plättchen mit 40 µl der Lösung belegt und anschließend bei 3000 U/min rotiert, wobei die überschüssige Lösung abgeschleudert wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieb eine kompakte Schicht des Cluster-Materials. Diese Plättchen sind absorptionsspektroskopisch untersucht worden.

Stabilität der Cluster beim Beschichten

Es wurden Schichten nach der Messung wieder mit DMF abgelöst und diese Lösungen erneut vermessen [60]. Das resultierende Spektrum entsprach dem einer frisch angesetzten Lösung. Somit kann ausgeschlossen werden, daß Umwandlungsprozesse wie z. B. Zerfall oder Fusion der Cluster selber in den Schichten auftreten.

Homogenität der Schichten

Zur punktförmigen Untersuchung, z. B. zur Kontrolle der Homogenität der kompakten Schichten, wurde ein Einstrahlspektrometer mit fokussierender Optik eingesetzt. Hierbei konnten Absorptionsspektren mit einer Ortsauflösung von etwa 1 mm aufgenommen werden. Abb. 3.1-16 zeigt Absorptionsspektren an fünf verschiedenen Positionen auf einem Plättchen.

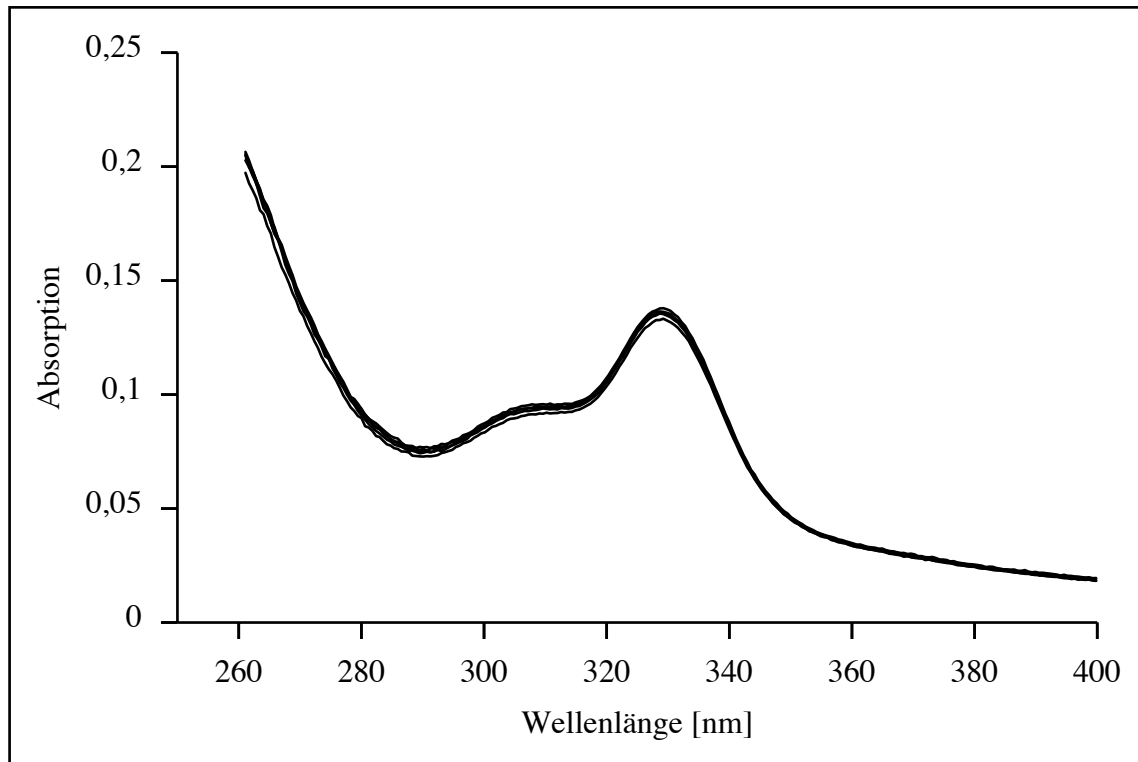


Abb. 3.1-16: Transmissionsspektren von $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$. Schleuderbeschichtung mit 30,5 mg/ml DMF- Lsg. an fünf verschiedenen Positionen vermessen (zentral und an den vier Ecken).

Die jeweiligen Spektren liegen gut übereinander, was auf eine homogene Belegung schließen läßt. In diesem Kapitel ist jeweils nur ein Spektrum stellvertretend für eine derartige Serie gezeigt. Um Meßartefakte aufgrund von Inhomogenitäten auszuschließen, sind jedoch stets mehrere Punkte vermessen worden. Wenn Inhomogenitäten auftraten, wurde das Plättchen verworfen und die Probe neu präpariert.

Zur Kontrolle der spektroskopischen Befunde sind diverse beschichtete Plättchen nicht nur mit dem Einstrahlspektrometer mit fokussierender Optik, sondern auch mit dem Zweistrahlenspektrometer untersucht worden [60]. Dieses Spektrometer durchleuchtet einen größeren Bereich des Plättchens parallel. Somit konnten eventuelle Meßartefakte bei dem Einstrahlspektrometer, die aus der Fokussierung oder aus Grenzflächeneffekten hätten resultieren können, ausgeschlossen werden. Die Unterschiede zwischen den mit den beiden Spektrometern aufgenommenen Spektren sind vernachlässigbar. Erst bei sehr dünnen Schichten ($\text{OD} \leq 0,02$) traten Abweichungen bezüglich der Lage des Absorptionsmaximums von maximal 1,5 nm auf. Dieser Abweichung ist nicht weiter nachgegangen worden.

Charakterisierung der kompakten Schichten mit der Rasterkraftmikroskopie (atomic-force microscopy, AFM)

Zur weiteren Charakterisierung der Clusterschichten, insbesondere auch der Oberflächenstruktur und der Schichtdicke, wurden diese auch mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung von Schicht-Morphologien ist die AFM [74, 75]. Sie erlaubt die topologische und laterale Untersuchung von Schichten im Nanometer-Maßstab. Generell wird eine Oberfläche dadurch abgerastert, daß die Kraft zwischen einer Spitze, die auf einer speziellen Feder montiert ist, und der Oberfläche orts aufgelöst über einen Bereich von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ gemessen wird. Die dabei auftretende Kraft kann durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, aber auch durch elektrostatische, magnetische oder direkte mechanische Wechselwirkungen entstehen. Im Gegensatz zu den Rastertunnelmikroskopen, bei denen ein Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Oberfläche gemessen wird, können mit dem AFM auch den elektrischen Strom nicht leitende Proben untersucht werden.

Die Spitze besteht aus einem Silizium-Kristall mit einer Punktweite von einigen Atomen. Diese Spitze wird von einer Art Blattfeder gehalten. Das Gebilde aus Spitze und Blattfeder wird im allgemeinen als Cantilever bezeichnet. Der Cantilever ist in einem Piezo-Dreifuß aufgehängt, mit dem er über die Probenoberfläche lateral geführt werden kann. Die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe bewirken eine Auslenkung des Cantilevers. Diese Auslenkung wird über einen am Cantilever reflektierten Laserstrahl detektiert.

Moderne AFM verfügen über zwei verschiedene Arbeitsmodi, den Kontaktmodus und den Nicht-Kontaktmodus.

Beim Kontaktmodus wird die Spitze soweit auf die Probe heruntergeführt, daß die Auslenkung des Cantilevers einen bestimmten Wert einnimmt. Beim Abrastern der Probe treten Änderungen in der Topologie auf. Dieses führt zu geänderter Auslenkung des Cantilevers. Über die Piezofüße wird die Höhe der Spitze so geändert, daß die Auslenkung des Cantilevers wieder seinen ursprünglichen Wert annimmt. Auf diese Art und Weise wird die Probe zeilenweise abgetastet und die Regelströme zur Steuerung der Höhe der Spitze gesammelt. Aus diesen Regelströmen läßt sich die ursprüngliche Topologie der Probe rekonstruieren. Der Vorteil dieses Modus liegt in seiner einfachen Funktionsweise und in der guten Auflösung. Nachteilig wirkt sich die Tendenz aus, Teilchen von der Probenoberfläche aufzusammeln, anstatt sie topographisch zu erfassen. Auch ist dieser Modus für weiche Oberflächen ungeeignet oder für solche, bei denen die wechselwirkenden Kräfte zu schwach sind. Hier würde die Spitze die Probe verletzen und somit die Topologie verändern.

Diese Nachteile werden beim Nicht-Kontaktmodus (tapping-mode) dadurch vermieden, daß die Spitze in einem bestimmten Abstand zur Probe geführt wird. Der Cantilever wird in Schwingung versetzt, und die Wechselwirkungen mit der Probe führen zu verschieden starken Dämpfungen

dieser Schwingung. Diese Dämpfungen sind abstandsabhängig. Durch Variation der Höhe des Cantilevers wird diese Dämpfung auf einem konstanten Wert gehalten. Analog zu dem Kontaktmodus werden wieder die Regelströme aufgezeichnet und somit die Topographie der Probe rekonstruiert.

Zur Bestimmung der Schichtdicken der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde eine Kante in die Schicht geätzt. Hierzu wurden etwa 5 mm des beschichteten Plättchens für 15 Sekunden in verdünnte Salzsäure getaucht und anschließend trockengetupft. Längeres Verbleiben in der Säure führte zu unscharfen Kanten. Ein Waschen nach der Säurebehandlung wurde wegen Instabilität des Probenmaterials gegenüber Wasser vermieden.

Abb. 3.1-17 zeigt die Topologie einer Probe beispielhaft anhand eines $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ Ausschnittes. Wie in der Legende beschrieben, kennzeichnen dunklere Färbungen tiefer liegende und analog hellere Färbungen höher liegende Bereiche [76]. Eine dreidimensionale Darstellung dieser Topologie ist in Abb. 3.1-18 zu finden.

In beiden Darstellungen ist die einheitliche Höhe der Oberfläche und somit die Homogenität der Beschichtung gut zu sehen. Die Präparation der scharfen Kante und das vollständige Freiätzen des Substrats in den entsprechenden Bereichen gelingt durch die beschriebene Methode sehr gut. Die vereinzelt auftretenden stehenden Nadeln wurden als Meßartefakte bezeichnet und werden nicht weiter diskutiert [77].

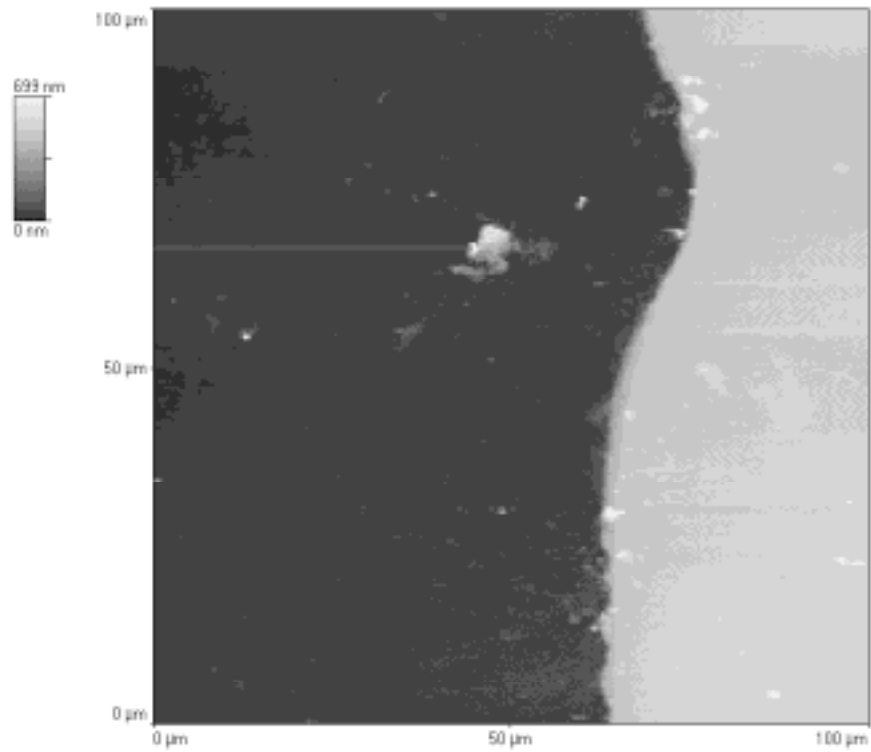


Abb. 3.1-17: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Kante einer kompakten Schicht von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$

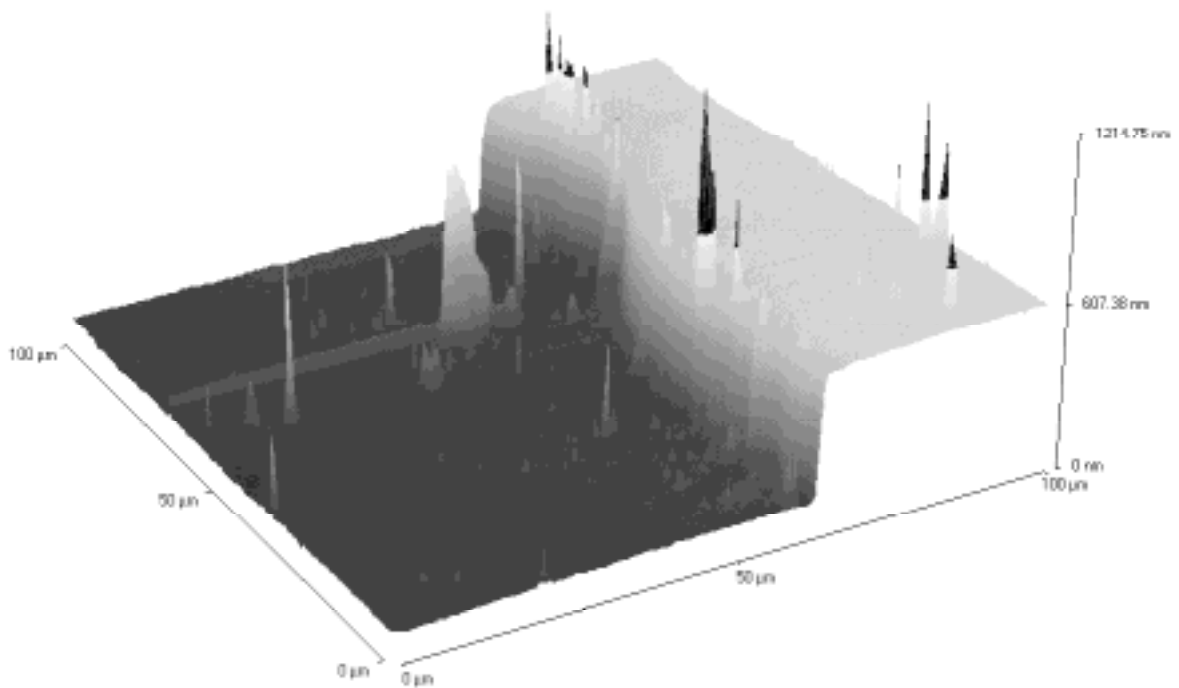


Abb. 3.1-18: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Kante einer kompakten Schicht von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$

Zur genaueren Bestimmung der Schichtdicke sind in Abb. 3.1-19 Höhenprofile quer zur präparierten Kante gezeigt. Den genauen Verlauf der Aufnahme dieser Höhenprofile zeigt das eingelegte Bild.

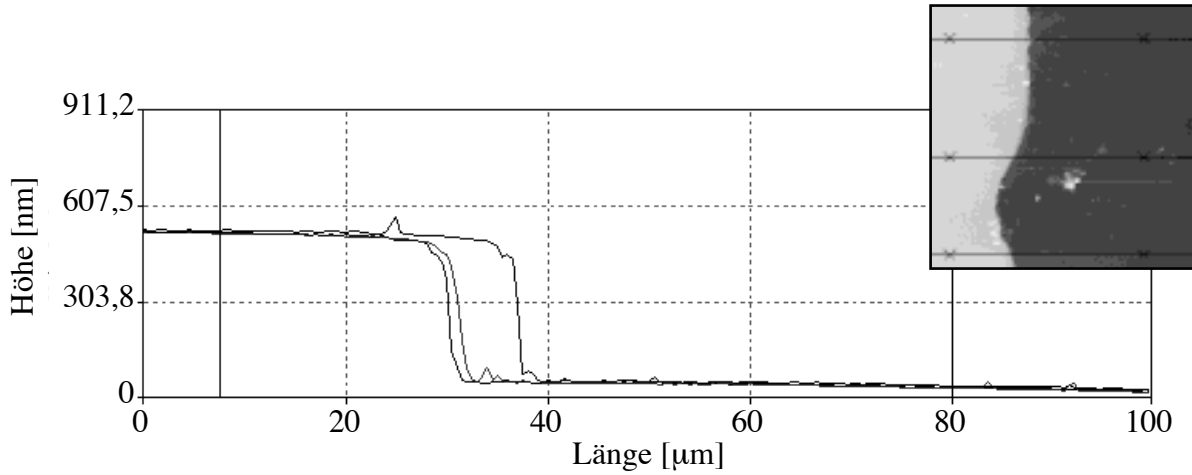


Abb. 3.1-19: Höhenprofile einer Kante einer kompakten Schicht von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$

Auch diese Höhenprofile zeigen eine gute Homogenität der Beschichtung und die Qualität der Präparation der Kante. Für die genaue Bestimmung der jeweiligen Schichtdicke wurden an den Profilen direkt die Höhendifferenzen gebildet (gekennzeichnet durch die Kreuze am eingelegten Bild und an den senkrechten Linien in den Höhenprofilen). Es ergaben sich für die gezeigte Schicht die Werte 500 nm, 495 nm und 490 nm.

Auch für sehr dünne Belegungen wurde eine homogene Bedeckung erzielt. Abb. 3.1-20 zeigt dies beispielhaft anhand von drei Höhenprofilen einer sehr dünnen Schicht des Clusters:

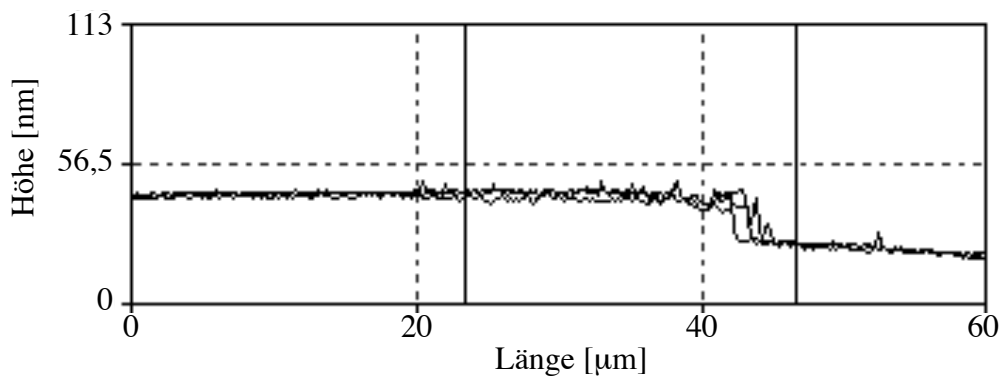


Abb. 3.1-20: Höhenprofile einer Kante einer kompakten Schicht von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$

Der gebogene Untergrund resultiert aus einem Driften während der Messung. Dieses Artefakt ist in der Rastersonden-Mikroskopie bekannt und wird nicht weiter diskutiert [77]. Aus der Differenz der Höhen von Schicht und Substrat ergaben sich für die Schichtdicke die Werte 18,9 nm, 21,0 nm und 17,2 nm.

Wie schon die ortsaufgelöste Absorptionsspektroskopie zeigt, bestätigt die Rastersonden-Mikroskopie, daß mit der Schleuderbeschichtung homogene Schichten mit glatten Oberflächen über einen großen Schichtdickenbereich präparierbar sind. Die ermittelten Schichtdicken korrelieren gut mit den entsprechenden Werten, bei denen aus der optischen Dichte über die Kenntnis der Absorptionskoeffizienten und der Dichte sowie der Molekulargewichte mit dem Lambert-Beerschen Gesetz auf die Schichtdicke geschlossen wurde.

Kontrolle des Lösungsmittel-Gehaltes in den Schichten

Da die dielektrische Umgebung einen Einfluß auf elektronische Übergänge haben kann, wurde überprüft, inwieweit eventuell bei der Präparation verbliebene Reste des Lösungsmittels in der Schicht die Spektren beeinflussen. Hierfür wurden Schichten verschiedener Schichtdicken mehrere Tage bei 10^{-7} mbar vollständig getrocknet (Siedepunkt von DMF bei Raumdruck: 110 °C). Spektroskopisch war keine Änderung der elektronischen Eigenschaften in den Schichten durch das Trocknen beobachtbar.

Langzeitstabilität der Schichten

Um die Stabilität der Schichten zu kontrollieren, sind über einen längeren Zeitraum Untersuchungen an zwei Schichten unterschiedlicher optischer Dichte durchgeführt worden [60]. Nach zwei Wochen zeigte das dünner belegte Plättchen eine deutliche Veränderung: Zum einen wies das anfangs homogene, frisch beschichtete Plättchen mit der Zeit eine wachsende Inhomogenität auf, zum anderen waren Verluste an Intensität und Veränderungen in der Spektrenform deutlich sichtbar. Diese Beobachtungen werden mit dem Zerfall der Clusterspezies erklärt. Das dicker belegte Plättchen zeigte ebenfalls diesen Effekt, jedoch war dieser bei weitem nicht so deutlich ausgeprägt. Hinsichtlich Homogenität sowie Intensität der Spektren waren die Änderungen vergleichsweise vernachlässigbar. Hieraus folgt, daß der Zerfall eher an der Oberfläche der Schicht als innerhalb stattfindet, so daß ein solcher Effekt bei einem dünner belegten Plättchen schneller erkennbar ist.

Beständigkeit der Schichten gegenüber Wasser

Um die Beständigkeit der präparierten Schichten gegenüber Wasser zu bestimmen, wurde ein mit $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ beschichtetes Plättchen für 30 Sekunden in Wasser gelegt und vor und nach der Behandlung spektroskopisch untersucht [60]. Nach dem Wässern war im Spektrum kaum noch Absorption zu beobachten. Es war nur noch ein schwaches unstrukturiertes Spektrum auszumachen. Das deponierte Material wurde vom Wasser abgelöst.

Obwohl das System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ aus wäßrigem Medium ausgefällt wird und somit in Wasser unlöslich sein sollte, zeigt eine daraus aufgebaute Schicht keine Beständigkeit gegenüber Wasser.

Steuerung der Schichtdicke

Durch Variation der Konzentration der für die Schleuderbeschichtung eingesetzten Lösung konnten unterschiedliche Schichtdicken aufgebaut werden [60]. Abb. 3.1-21 zeigt Absorptionsspektren von einigen Schichten, die aus Lösungen unterschiedlicher Konzentration präpariert wurden.

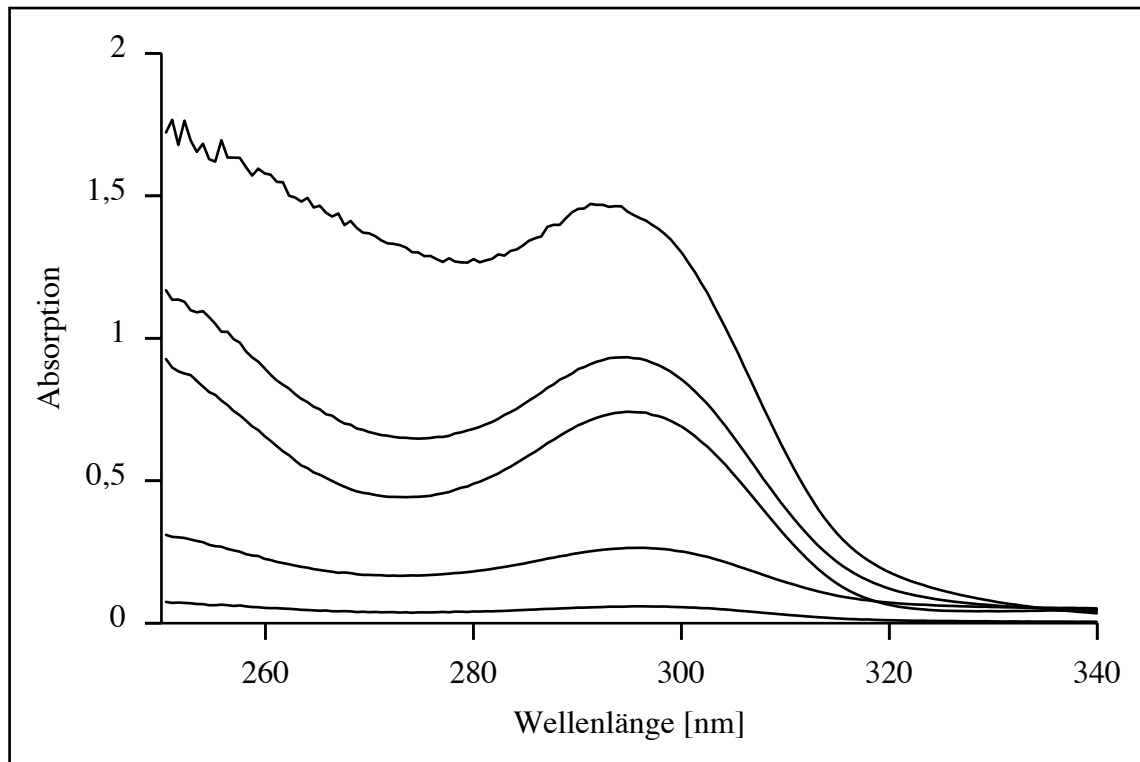


Abb. 3.1-21: Absorptionsspektren von $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$, wobei verschiedene Konzentrationen des Clustermaterials in DMF mittels Schleuderbeschichtung deponiert wurden. Die Abnahme der optischen Dichte korreliert mit der Abnahme der Konzentration der zum Beschichten eingesetzten Lösung: 375 mg/ml, 250 mg/ml, 170 mg/ml, 60 mg/ml, 10 mg/ml in DMF.

Die Spektren zeigen eine Abnahme der optischen Dichte bei abnehmender Konzentration der zum Beschichten eingesetzten Lösung. Vermutlich ist die Viskosität der Lösung für die Zunahme der Schichtdicke ausschlaggebend. Bei Halbierung der Konzentration der Lösung sinkt die optische Dichte der resultierenden Schicht auf annähernd die Hälfte.

Untersuchung des Streuuntergrundes bei der Spektroskopie an kompakten Schichten

Bei der Absorptionsspektroskopie, die in Transmissions-Geometrie durchgeführt wird, kann es immer auch zu Verlusten in der Intensität des Probenstrahls kommen, die nicht auf Reflexionen an den Grenzflächen oder Absorption der elektronischen Systeme herrühren. Auch Streuverluste können optische Dichte vortäuschen. Obwohl die präparierten Schichten visuell transparent erscheinen, zeigen die Absorptionsspektren deutlich diesen Streuuntergrund (siehe z. B. Abb. 3.1-16). Um diese Streuverluste experimentell zu vermeiden, wurden die Plättchen in der Ulbricht-Kugel vermessen, in der auch die sphärisch abgestrahlte Streustrahlung vom Detektor erfaßt wird. Abb. 3.1-22 zeigt Absorptionsspektren eines beschichteten Plättchens sowohl in Transmissions-Geometrie als auch in der Ulbricht-Kugel.

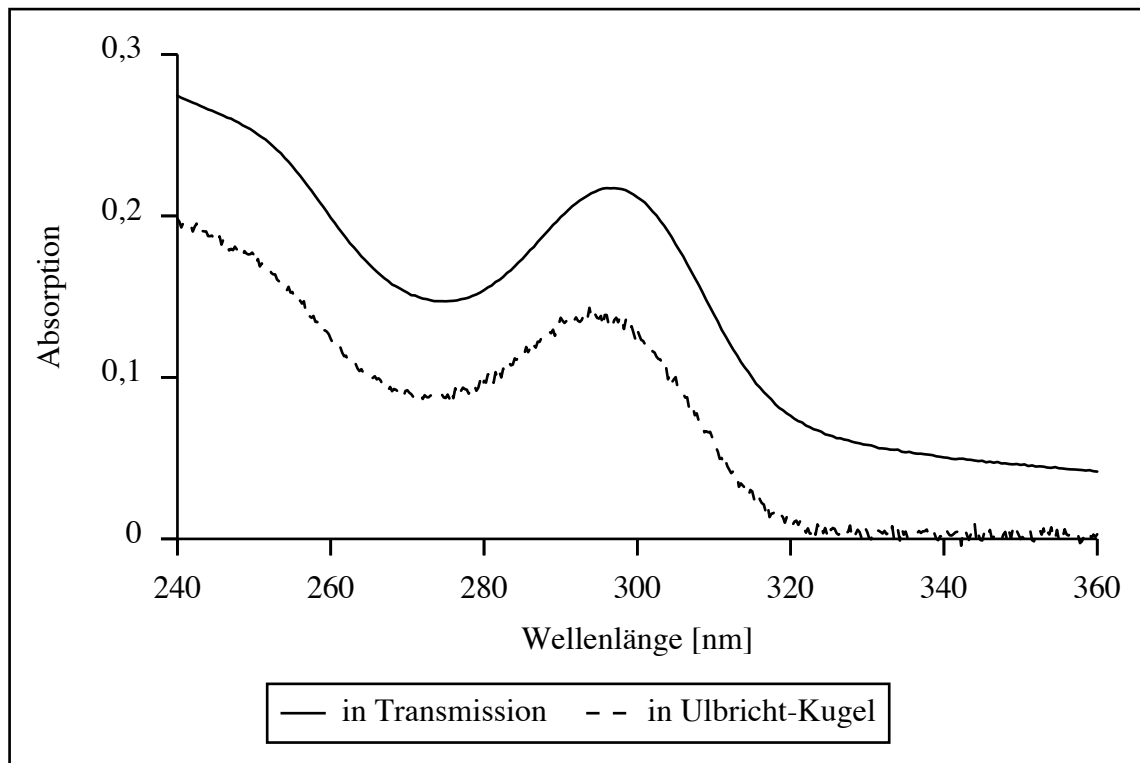


Abb. 3.1-22: Absorptionsspektren einer kompakten Schicht des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$. Gemessen wurde in Transmissions-Geometrie und in der Ulbricht-Kugel.

Es ist deutlich zu sehen, daß die Streuverluste, die bei Messungen in Transmissions-Geometrie auftreten, in der Ulbricht-Kugel wirkungsvoll unterdrückt werden.

Für verschiedene Systeme und wiederum verschiedene Schichtdicken wurde die Lage des Maximums der längstwelligigen Absorptionsbande bestimmt. Abb. 3.1-23 zeigt die aus den Absorptionsspektren ermittelten Werte dieser Maxima als Funktion der optischen Dichte der Schicht am Maximum der Absorptionsbande. Dargestellt sind die entsprechenden Meßwerte aus Messungen in Transmissions-Geometrie und in der Ulbricht-Kugel für den identischen Satz an beschichteten Plättchen am Beispiel des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$.

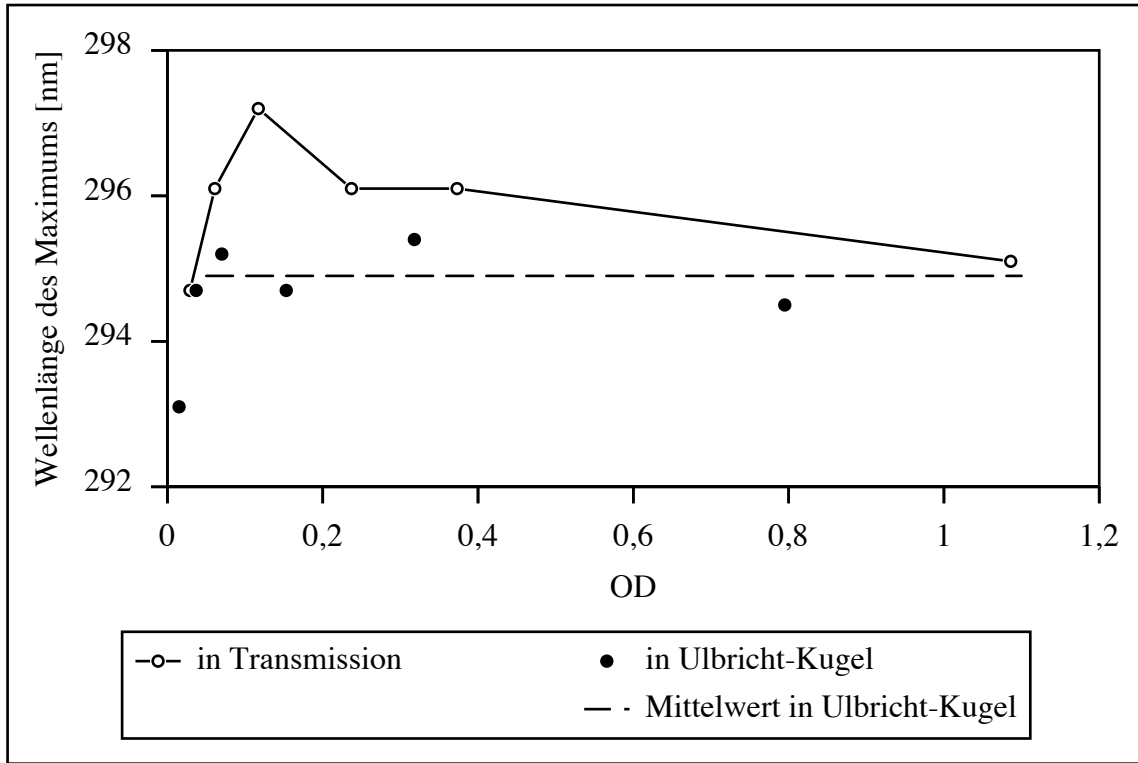


Abb. 3.1-23: Kompakte Schichten mit verschiedenen Schichtdicken des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$. Graphische Darstellung der energetischen Lage des Maximums der längstwelligsten Absorptionsbande als Funktion der optischen Dichte am Maximum der Bande. Dargestellt sind die Meßwerte für die Messung in Transmissions-Geometrie und in der Ulbricht-Kugel.

Für alle untersuchten Systeme ergab sich in der Transmissions-Messung ein ähnlicher Verlauf der Meßpunkte. Man erhält zunächst bei Zunahme der optischen Dichte bis etwa 0,1 eine starke Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande, bei weiterer Zunahme der optischen Dichte wiederum einen deutlichen Rückgang dieser Rotverschiebung. Für alle untersuchten Systeme liegt die stärkste Rotverschiebung bei einer optischen Dichte von etwa 0,1. Auch das rechnerische Abtrennen des Streuuntergrundes brachte keine Änderung in der Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbande von der Schichtdicke. Erst durch die Verhinderung der Streuverluste durch den experimentellen Aufbau zeigt sich, daß die energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs in den Schichten nicht abhängig von der Schichtdicke ist, sondern um einen konstanten Wert pendelt. Für das hier gezeigte System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ liegt dieser Festkörper-Wert bei 295,0 nm (4202 meV). Der erste Meßwert bei einer optischen Dichte von 0,015 resultierte aus einer sehr dünnen Schicht. Über den molaren Extinktionskoeffizienten konnte die Dicke dieser Schicht auf ca. drei Cluster abgeschätzt werden. Es wurde angenommen, daß eher die Grenz- bzw. Oberflächen der Schicht die Umgebung der Cluster prägen, anstatt benachbarte Cluster wie im Fall von Clustern im Inneren von dicken Schichten. Dieser Meßwert wurde vernachlässigt.

Untersuchungen an Schichten aus Clustermaterial mit variierenden Abständen zwischen den Clustern

Es sollten Festkörper aus Clustermaterial mit variierenden Abständen zwischen den einzelnen Clustern aufgebaut werden. So wurden Präparationen der Schichten analog zur oben beschriebenen Methode durchgeführt. Jedoch wurde zusätzlich zu dem Clustermaterial auch ein Abstandhalter im DMF gelöst. Als Abstandhalter zwischen den Clustern wurde Polyethylenglykol (PEG) gewählt, da dieses Polymer einerseits in dem entsprechenden Spektralbereich keine Eigenabsorption zeigt, andererseits gut in DMF löslich ist. Letzteres war besonders wichtig, da die Festkörper aus Lösungen in DMF aufgebaut wurden. Die so hergestellten Schichten sollten nach Abdampfen des Lösungsmittel aus einem Polymerfilm bestehen, in der die Cluster gelöst (dispergiert) vorliegen. Bei dieser Präparation der Schichten sollte es durch Variation des Konzentrationsverhältnisses von Clustermaterial zu Polymer im DMF möglich sein, Filme aus Polymer mit verschiedenen Konzentrationen an Clustermaterial in dem Polymer aufzubauen. Die Dicke des Polymerfilms war durch die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel steuerbar, die resultierende Konzentration der Cluster im Polymer durch das Verhältnis von Clustermaterial zu Polymer. Man hat somit die Möglichkeit der Steuerung der Abstände zwischen den Clustern in fester Phase im Nanometerbereich.

Um für die Untersuchungen an diesen Festkörpern einzig den Abstand zwischen den Clustern zu variieren, wurde zur Messung die durchstrahlte Clustermenge pro Fläche konstant gehalten. Einzig die Konzentration der Cluster im Polymer wurde verändert. Das hatte zur Folge, daß sich bei gleicher Menge der Cluster im wesentlichen die Dicke des Polymerfilms und damit auch der Streuuntergrund änderte. Die Signalhöhe auf dem Streuuntergrund wiederum blieb konstant.

Abb. 3.1-24 zeigt beispielhaft Absorptionsspektren eines Polymerfilms mit dem System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ in Transmissions-Geometrie und in der Ulbricht-Kugel. Die Signalhöhe auf dem Streuuntergrund ließ sich zu etwa 0,1 - 0,2 abschätzen. So wurden Filme mit konstanter Signalhöhe, aber verschiedenen Abständen zwischen den Clustern präpariert. Die Meßwerte für die energetische Lage der ersten elektronischen Übergänge sind in Abb. 3.1-25 graphisch dargestellt, wobei als Abszisse nicht die Konzentration der Cluster im Polymer dargestellt ist, sondern der Abstand zwischen den Clustern. Dieser ergab sich durch ein (kubisch) einfaches Rechenmodell aus der Konzentration.

Zunächst ergibt sich bei der Messung in Transmissions-Geometrie eine deutliche Abhängigkeit der energetischen Lage des ersten elektronischen Übergangs vom Abstand zwischen den Clustern. Von der Lösung mit großen Abständen, über kleiner werdende Abstände in den Polymerfilmen, bis hin zur kompakten Schicht ohne einen Abstand zwischen den Clustern tritt eine kontinuierlich zunehmende Rotverschiebung der Absorptionsbande auf. Auch ein numerisches Anpassen der Daten, um die Lage der Bande ohne Streuuntergrund zu beurteilen, führte nicht zu einem generell anderen Verlauf der Meßpunkte. Diese Rotverschiebung der Absorptionsbande sollte somit auf eine abstandsabhängige Wechselwirkung zwischen den Clustern zurückzuführen sein.

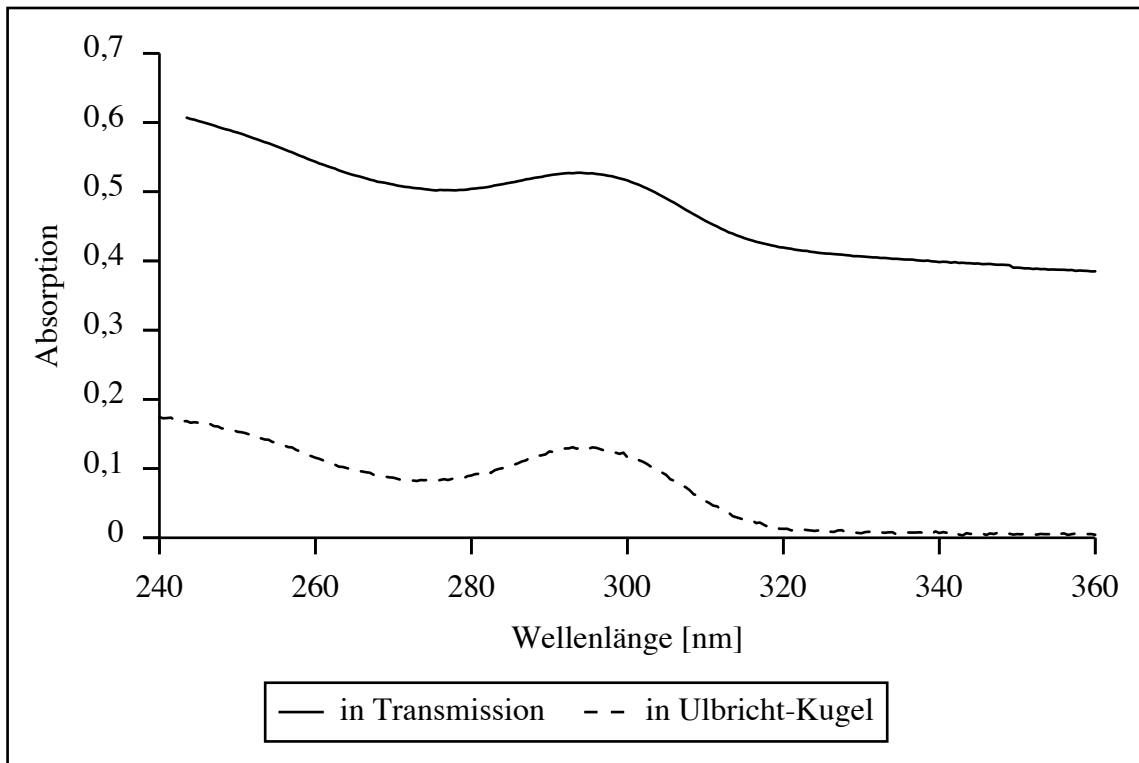


Abb. 3.1-24: Absorptionsspektren eines Polymerfilms mit dem System $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ in PEG. Gemessen wurde in Transmissions-Geometrie und in der Ulbricht-Kugel.

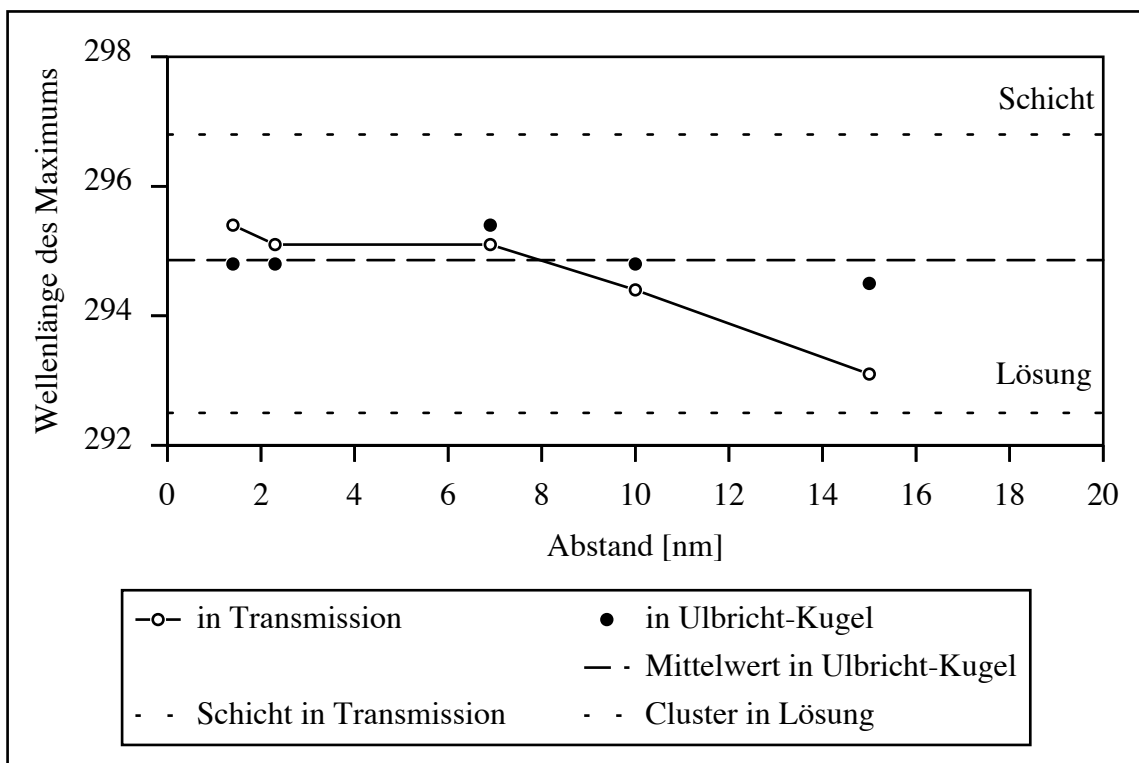


Abb. 3.1-25: Polymerfilme mit verschiedenen Schichtdicken des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ in PEG. Graphische Darstellung der energetischen Lage des Maximums der längstwelligsten Absorptionsbande als Funktion vom Abstand der Cluster. Dargestellt sind die Meßwerte für die Messung in Transmissions-Geometrie und in der Ulbricht-Kugel.

Werden die Streuverluste jedoch experimentell vermieden, indem in der Ulbricht-Kugel gemessen wird, so ändert sich der Verlauf der Meßpunkte drastisch. In Abb. 3.1-24 ist zusätzlich zu dem in Transmissions-Geometrie gemessenen Spektrum auch das Spektrum der gleichen Probe, welches jedoch in der Ulbricht-Kugel gemessen wurde, gezeigt. Bei dieser Messung entfällt der Streuuntergrund, während die Signalhöhe durchaus der in dem Spektrum entspricht, welches in Transmissions-Geometrie aufgenommen wurde. In Abb. 3.1-25 sind auch die entsprechenden Meßwerte für den identischen Satz an Polymerfilmen aus Messungen in der Ulbricht-Kugel gezeigt. Anstatt eine Abstandsabhängigkeit der energetischen Lage des entsprechenden Übergangs zu zeigen, pendeln die Werte um den Mittelwert von 294,9 nm. Dieser Wert entspricht erneut dem oben gefundenen Festkörper-Wert für die kompakten Schichten der Cd₁₇-Cluster (295 nm, siehe Abb. 3.1-23). Vorstellbar ist jedoch auch eine Aggregation der Teilchen im Polymer, so daß die tatsächlich vorherrschende Umgebung der einzelnen Teilchen im Polymerfilm identisch ist, mit der in den kompakten Schichten aus reinem Clustermaterial. Eine solche Aggregation wäre mit röntgendiffraktometrischen Untersuchungen anhand des Nahordnungsreflexes nachweisbar (siehe Kap. 2.2).

Analoge Experimente wurden mit Cadmiumselenid-Teilchen ähnlicher Teilchengröße durchgeführt [78, 79]. In diesen Arbeiten wurden die Schichten jedoch aus Lösungen der Teilchen in Pyridin auf Substraten eingetrocknet. Über die Homogenität dieser Proben wurden keine Angaben gemacht. An den Schichten, die nur aus Nanoteilchen aufgebaut waren, werden Absorptionsspektren erhalten, die keine für kleine Halbleiterteilchen charakteristische Absorptionsbanden im Spektrum aufweisen, sondern eher Ähnlichkeiten mit Festkörper-Spektren mit einer Absorptionskante zeigen. Dieses Phänomen wird mit delokalisierten elektronischen Zuständen über die Cluster Grenzen hinweg erklärt, wobei ein quantitativer Ansatz zur Beschreibung dieser „Subbänder“ präsentiert wird. Darüber hinaus wurden Filme präpariert, bei denen zusätzlich zu den Nanoteilchen PEG bzw. Polymethylmethacrylat als Abstandhalter zwischen den Teilchen mit eingetrocknet wurde. Zu den optischen Dichte der so erhaltenen Filme wurden keine Angaben gemacht. Mit zunehmendem Clusterabstand wird in den entsprechenden Absorptionsspektren ein Aufbrechen der Absorptionskante beobachtet, bei großen Abständen entsprechen die Spektren den zu erwartenden Spektralförmlichkeiten für kleine Halbleiterteilchen mit isolierten Absorptionsbanden. Es wird argumentiert, daß die oben erwähnten „Subbänder“ erst entstehen, wenn der Teilchenabstand klein genug ist, daß die Wellenfunktionen im Zwischenraum der Teilchen überlappen können. Diese Ergebnisse weichen deutlich von den in dieser Arbeit gezeigten Untersuchungen an kompakten Clusterschichten ab. Ein Vergleich mit Lösungsspektren wäre zur Interpretation der gezeigten Ergebnisse hilfreich. Darüber hinaus besitzen die gezeigten Absorptionsspektren einen deutlichen Streuuntergrund, was vermuten läßt, daß in Transmissionsgeometrie gemessen wurde. Zur weiteren Klärung wären Messungen dieser Schichten in der Ulbricht-Kugel wünschenswert.

Untersuchungen an kompakten Schichten anderer Clustergrößen

Neben den Erfahrungen mit Schichten aus Cd₁₇-Clustern ($\phi = 1,4$ nm) sind auch kompakte Schichten anderer Clustergrößen in der Ulbricht-Kugel vermessen worden:

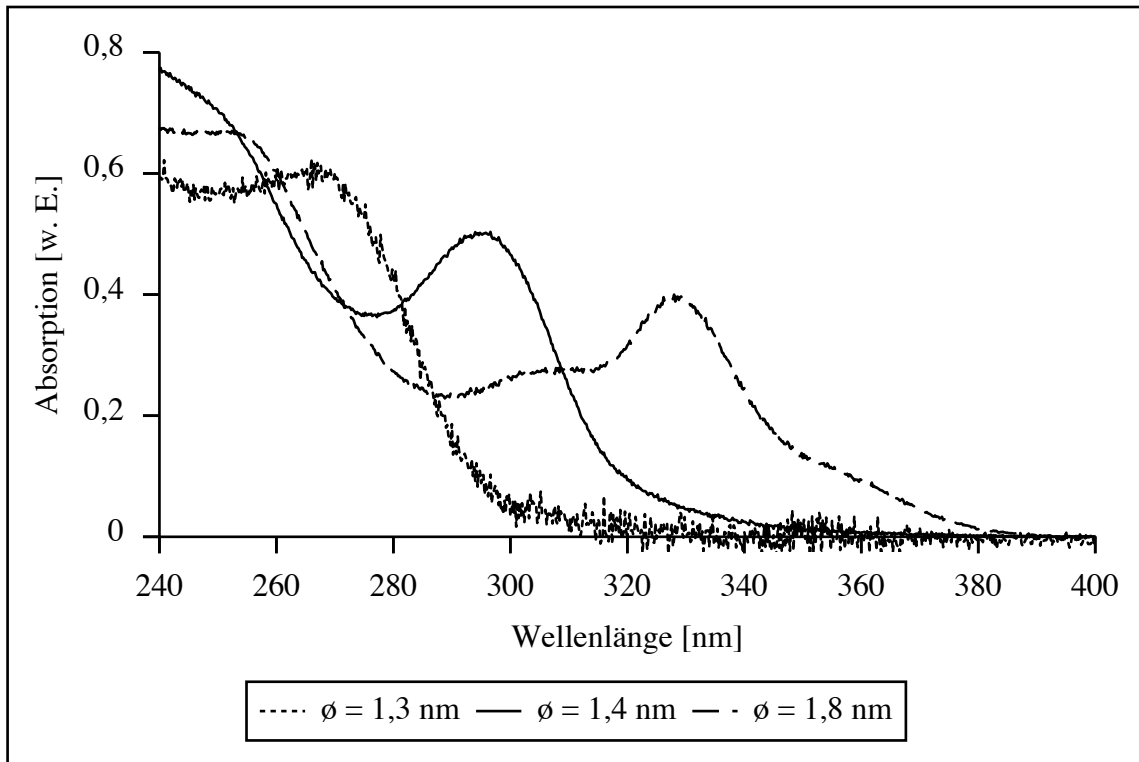


Abb. 3.1-26: Kompakte Schichten der Systeme Probe 3 ($\phi = 1,3$ nm), Cd₁₇S₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₂₆ ($\phi=1,4$ nm) und Cd₃₂S₁₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₃₆ ($\phi=1,8$ nm). Gemessen wurde in der Ulbricht-Kugel.

Es ergab sich für den Cd₃₂-Cluster ($\phi = 1,8$ nm) für die energetische Lage des ersten elektronischen Übergangs 328 nm (Cd₃₂S₁₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₃₆). Das entspricht einer Rotverschiebung gegenüber der Lösung von 12 meV. Für den kleineren Cluster ($\phi = 1,3$ nm) ergab sich 267 nm (Probe 3) und somit eine Rotverschiebung gegenüber der Lösung von 203 meV. Wie oben erwähnt ergab sich für den Cd₁₇-Cluster ($\phi = 1,4$ nm) 295 nm (Cd₁₇S₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₂₆). Das entspricht einer Rotverschiebung gegenüber der Lösung von 29 meV.

Die Absorptionsbanden sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden in Lösung kaum verbreitert:

- Cd₃₂-Cluster: 330 meV gegenüber 245 meV in Lösung
(verstärkte Verbreiterung ggf. aufgrund von Verunreinigung durch größeren Cluster-Homologen bei 360 nm),
- Cd₁₇-Cluster: 407 meV gegenüber 400 meV und
- Probe 3: 555 meV gegenüber 600 meV.

Untersuchungen an gemischten Schichten verschiedener Clustergrößen

Es wurden gemischte Schichten aus Clustern verschiedener Größe präpariert und vermessen. Abb. 3.1-27 zeigt die Absorptionsspektren der reinen Schichten der Cluster $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ ($\phi = 1,4 \text{ nm}$) und $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ ($\phi = 1,8 \text{ nm}$), sowie das der rechnerischen Summe der beiden Spektren und das der gemischten Schicht [80].

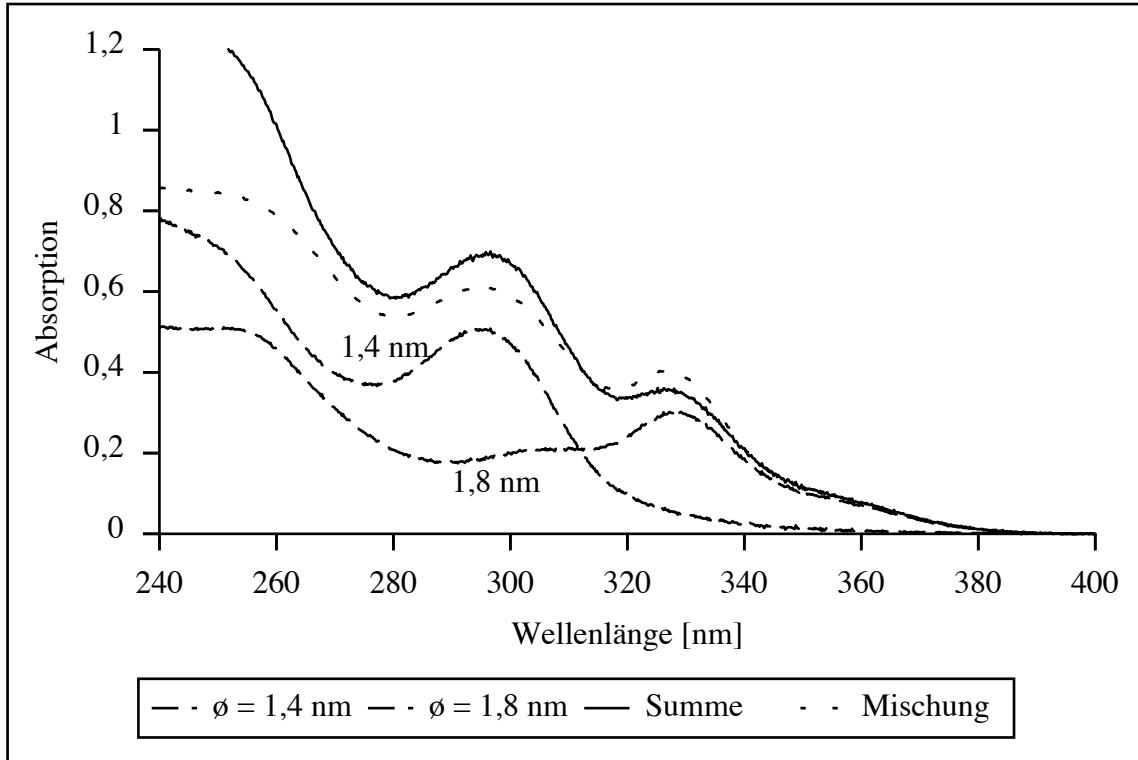


Abb. 3.1-27: Kompakte Schichten der Systeme $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$ ($\phi=1,4 \text{ nm}$) und $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ ($\phi=1,8 \text{ nm}$). Absorptionsspektren der reinen Schichten der jeweiligen Clusterspezies, der Summe dieser Spektren und der Schicht bestehend aus beiden Spezies. Gemessen wurde in der Ulbricht-Kugel.

Aus dem Vergleich der Summe der Spektren der reinen Schichten und dem Mischungsspektrum sind keine besonderen Wechselwirkungen zwischen den Systemen abzuleiten. Auffällig sind jedoch die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Banden vom Cd_{17} - und dem Cd_{32} -Cluster beim Vergleich des Mischungsspektrums mit dem der aufsummierten einzelnen Spektren. Ein eventueller Übertrag von Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Clustern wurde nicht weiter untersucht. Gegebenenfalls wird der größere Cluster auf Kosten des kleineren besser abgetrennt.

Neben dem Aufbau von Schichten aus Clustern verschiedener Teilchengröße bleibt eine Kombination von verschiedenen Materialien in einer Schicht interessant. Als erster Schritt wären neben Cadmiumsulfid die Materialien Cadmiumselenid oder Cadmiumtellurid vorstellbar. Gegebenenfalls müßten diese für intensiveren Kontakt untereinander kovalent verknüpft werden. Es gelang nicht, eine für die Beschichtung hinreichend konzentrierte Lösung mit entsprechenden Cadmiumtelluriden bereitzustellen. Eventuell können andere Präparationsmethoden für homogene Schichten gefunden werden, die geeignetere Lösungsmittel oder geringere Konzentrationen erfordern.

Zusammenfassung der Untersuchungen an kompakten Schichten

Über Schleuderbelackung aus Lösungen der Cluster in DMF lassen sich transparente, homogene Schichten mit glatten Oberflächen aufbauen. Dabei wird das Clustermaterial nicht zerstört, und die Schichten sind stabil. Es lassen sich nur schwach ausgeprägte Zerfallsprozesse an den Oberflächen der Schichten nach einigen Wochen nachweisen. Bei der Präparation verbleibt kein Lösungsmittel in den Schichten, zumindest hat es keinen Einfluß auf die absorptionspektroskopische Untersuchung. Die Dicke der Schicht läßt sich über die Konzentration der Cluster in der zum Beschichten eingesetzten Lösung kontrollieren.

Obwohl die kompakten Schichten (im sichtbaren Spektrum) transparent erscheinen, zeigen die Transmissionsspektren einen deutlichen Streuuntergrund. Wird dieser Streuuntergrund in der Messung des ersten elektronischen Übergangs nicht berücksichtigt, so zeigt sich sehr deutlich eine Rotverschiebung der längstwelligsten Absorptionsbanden bei kompakten Schichten gegenüber denen von Clustern in Lösungen: $\varnothing = 1,4 \text{ nm}$ - bis zu 60 meV (siehe Abb. 3.1-23), $\varnothing = 1,8 \text{ nm}$ - bis zu 23 meV (nicht gezeigt [60]) und $\varnothing = 1,3 \text{ nm}$ - bis zu 250 meV (siehe Abb. 3.1-1). Darüber hinaus ergeben sich Abhängigkeiten dieser Rotverschiebung von der Dicke der vermessenen Schicht.

Auch bei experimenteller Unterdrückung dieses Streuuntergrunds durch die Verwendung eines sphärisch integrierenden Meßaufbau (Ulbricht-Kugel) zeigt sich die Rotverschiebung der ersten elektronischen Übergänge bei den Schichten gegenüber denen von Clustern in Lösung. Diese Verschiebung fällt aber wesentlich geringer aus als bei der Messung in Transmissions-Geometrie. Tab. 3.1-28 zeigt die Energien der ersten elektronischen Übergänge (E_G) der Cluster in Lösung und in der kompakten Schicht sowie die resultierenden Verschiebungen (ΔE) für drei Clustergrößen.

Clustergröße	Lösung		kompakte Schicht		ΔE [meV]
	E_G [nm]	E_G [meV]	E_G [nm]	E_G [meV]	
$\varnothing = 1,8 \text{ nm}$	327	3791	328	3779	12
$\varnothing = 1,4 \text{ nm}$	293	4231	295	4202	29
$\varnothing = 1,3 \text{ nm}$	256	4842	267	4639	203

Tab. 3.1-28: Übersicht über die energetischen Lagen der ersten elektronischen Übergänge für Cluster verschiedener Teilchengrößen in Lösung und in kompakten Schichten.

Es zeigt sich keine Abhängigkeit dieser Festkörper-Werte von der Dicke der vermessenen Schicht. Des weiteren konnten keine Hinweise gefunden werden, die auf bestimmte Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Clusterspezies innerhalb einer Schicht hinweisen.

3.1.3 Untersuchungen an Clusterkristallen

Zusätzlich zu den kompakten Schichten wurden auch kristalline Überstrukturen untersucht. Wie in Kap. 2.2 erwähnt, konnten für einige Cluster-Spezies kristalline Überstrukturen gewonnen werden. Die jeweiligen Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse für den inneren Aufbau der einzelnen Cluster sind bereits dort gezeigt. An dieser Stelle soll kurz auf die Kristallstrukturen der Übergitter eingegangen werden.

Bei der Überstruktur des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ handelt es sich um ein kovalentes Gitter eckenverknüpfter Tetraeder [40]. Abb. 3.1-29 zeigt einen Ausschnitt aus der Überstruktur. Abgebildet sind zwei miteinander verknüpfte Cluster. Die kovalente Bindung zwischen den Clustern verläuft über das verbrückende Schwefelatom eines Stabilisatormoleküls.

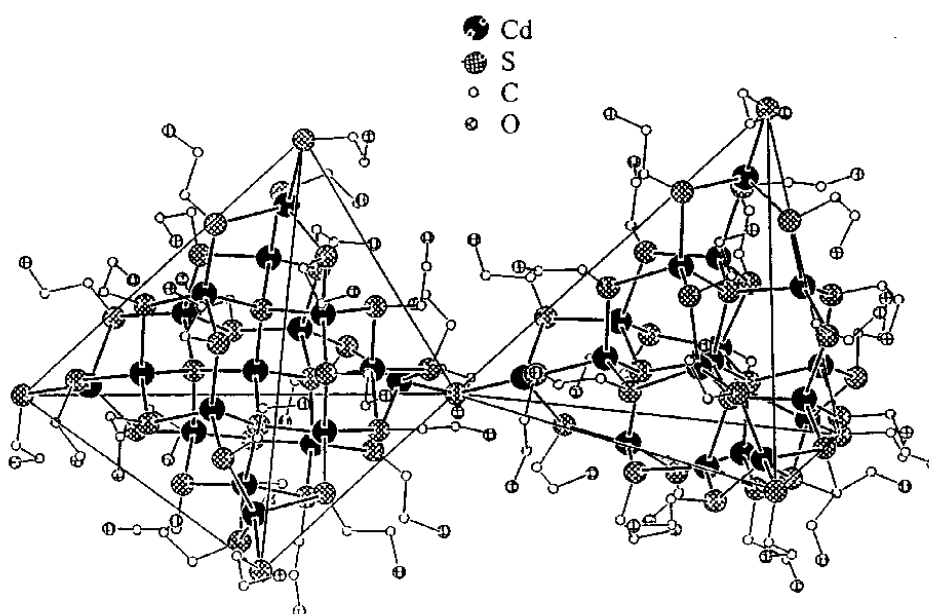


Abb. 3.1-29: Ausschnitt aus der Überstruktur des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$. Zu sehen sind zwei eckenverknüpfte Cluster in Form von Tetraedern. Die Verknüpfung erfolgt über ein verbrückendes Schwefelatom eines Stabilisatormoleküls. (Zur besseren Anschaulichkeit wurden die Wasserstoffatome der Liganden weggelassen.)

Die eckenverknüpften Cluster bilden ein diamantartiges dreidimensionales Über-Gitter. Da innerhalb dieses Gitters trotz chemischer Äquivalenz zwischen zwei Arten von Clustern differenziert werden kann, läßt sich die Überstruktur treffender als Zinkblende denn als Diamantgitter beschreiben.

Die Präparation des Clusters $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ führt zu rhombischen Kristallen, die mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden können [41]. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen diesem und dem $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ wurde in Kap. 2.2 gezeigt. Trotz dieser homologen Beziehung der einzelnen Cluster zueinander bilden sie gänzlich unterschiedliche Überstrukturen aus. Der Cd_{32} -Cluster baut aus den isolierten Clustern ein reines van-der-Waals-Gitter mit Doppelschichtstruktur auf. Es wurde an jeder der vier Ecken des Tetraeders

Sauerstoff koordiniert vorgefunden, welcher Wasser zugeordnet wurde [41]. In Lösungen dieser Cluster in dem koordinierenden Lösungsmittel DMF wird dieses Wasser durch ein DMF-Molekül ausgetauscht vorliegen, und ist in den obigen Kapiteln stets nicht erwähnt. Zur Übersichtlichkeit wird dieses koordinierte Wasser auch in diesem Kapitel weggelassen.

Die Probe 2 bildet Kristalle in tetragonal bipyramidaler Form aus [57]. Die Überstruktur in den Einkristallen besteht aus dreidimensional kovalent verknüpften $\text{Cd}_8(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_{16}$ -Einheiten. Sowohl der Aufbau der einzelnen Cluster-Einheiten, als auch die kovalente Verknüpfung dieser Einheiten ist in Abb. 2.2-4 gezeigt.

Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten der Clustermaterialien kann die Untersuchung des Absorptionsverhaltens an den kristallinen Überstrukturen in Transmission nur bei sehr dünnen Proben gelingen (100 - 200 nm). Verschiedene Techniken, solche Proben aus den Kristallen zu erhalten, führten nicht zum Erfolg (Schneiden der Kristalle, Ionenätzen mit beschleunigten Edelgas-Ionen oder Dispergieren von gemahlten Kristallen in einem Nicht-Lösungsmittel) [60]. Um trotzdem Erkenntnisse über die elektronische Struktur der Cluster in der kristallinen Umgebung zu erhalten, wurde die diffuse Reflexion an gemahlten, in Bariumsulfat hoch verdünnten Pulverproben gemessen.

Prinzip der Reflexionsspektroskopie

Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine Oberfläche, so treten auch Reflexionsphänomene auf [81]. An glatten Oberflächen kommt es zu spekularer Reflexion, die dem Reflexionsgesetz entsprechend gerichtet wieder zurückgestrahlt wird. Sie ist in dem Spektralbereich besonders intensiv, in dem das Material starke Absorption zeigt. Hierzu umgekehrt verhält sich die diffuse Reflexion: Das reflektierte Licht wird unabhängig von der Beleuchtungsrichtung in alle Richtungen abgestrahlt. Bei nicht glatten, porösen oder pulverigen Oberflächen tritt ausschließlich die diffuse Reflexion auf. Dabei dringt das Licht teilweise in den Körper ein, wird gestreut, durchdringt absorbierendes Material und wird schließlich wieder aus dem Körper diffus hinausgestreut. Es wird also in den Spektralbereichen, in denen das Material absorbiert, weniger Licht reflektiert.

Eine quantitative Beschreibung solcher Strahlungsflüsse, die sowohl aus Absorption und Streuung des Materials als auch aus Reflexionen an den Grenzschichten resultieren, mündet nach Einführung verschiedener Randbedingungen in die Kubelka-Munk-Formel [81]. Ein Spezialfall dieser Beschreibung ist eine hinreichend dicke Schicht, so daß Licht nicht die gesamte Probe durchstrahlt und somit die Reflexion an der Rückwand entfällt.

Die Schicht ist dann opak, und es ergibt sich für schwach absorbierende (aber stark streuende) Proben folgender Zusammenhang zwischen Reflexion, Absorption und Streuung:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\left(\frac{K}{S}\right)}$$

mit: R - Reflexion

I_R - Intensität der reflektierten Strahlung

I_0 - Intensität der Strahlung vor Eintritt in die Probe

K - Absorptionskoeffizient

S - Streukoeffizient

Um Unklarheiten in der Nomenklatur bezüglich der Koeffizienten für die Absorption und für die Streuung zu vermeiden, seien noch die dazugehörigen Formalismen erwähnt:

$$I_K = I_0 \cdot e^{-Kl} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c l} \quad \text{bzw.} \quad I_S = I_0 \cdot e^{-Sl}$$

mit: I_K - Intensität der Strahlung nach Absorptionsverlust

ε - Extinktionskoeffizient

I_S - Intensität der Strahlung nach Streuverlust

Es wird ersichtlich, daß bei sehr kleiner Absorption im Vergleich zur Streuung (kleines K/S) die Reflexion gegen 1 geht, und bei zunehmender Absorption der Probe die Reflexion kleiner 1 wird.

Um die Daten aus der Reflexions-Messung mit Absorptionsspektren vergleichen zu können, wird eine Umformung auf K/S dargestellt, wobei sich das gewonnene $F(R) = K/S$ proportional zum Absorptionskoeffizienten bzw. zur Konzentration der Probe verhält:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} = \frac{\varepsilon \cdot c}{S}$$

Probenpräparation für die Reflexionsspektroskopie

Die kristallinen Proben wurden zehn Minuten in einer Kugelmühle gemahlen, und dann, um schwach absorbierende Proben zu erhalten, in Konzentrationen von einigen Massen-Prozent in Bariumsulfat aufgenommen. Zur Homogenisierung wurde weitere zehn Minuten gemahlen und anschließend in einer 2 mm-Pulverküvette mit verschiedenen Auflösungen vermessen. Als Referenz wurde reines Bariumsulfat in analoger Weise vorbereitet und vermessen.

Durchführung der Reflexionsspektroskopie

Da, wie oben erwähnt, das diffuse Streulicht in alle Raumrichtungen abgestrahlt wird, wurde zur Daten-Aquirierung auch hier die in Kap. 3.1 vorgestellte Ulbricht-Kugel verwendet. Die Küvetten

konnten entweder in der Mitte der Kugel oder an der Rückwand positioniert werden. Die resultierenden Spektren unterschieden sich nicht. Die im folgenden gezeigten Spektren sind alle in der Mittenposition aufgenommen worden. Apparativ bestand die Möglichkeit, den spekularen Reflex auszublenden. Dieses kann wichtig werden, da, wie oben erwähnt, in den Spektralbereichen, in denen starke Absorption der Probe auftritt, die spekulare Reflexion intensiv und gleichzeitig die diffuse Reflexion schwach ist. Diese Effekte würden sich überlagern und ggf. auslöschen. Es wurden deshalb Kontrollspektren mit und ohne den spekularen Reflex aufgenommen. Auch diese Ergebnisse unterschieden sich nicht voneinander. Gerade die glatte Oberfläche der Quarzküvette jedoch sollte einen ausgeprägten spekularen Reflex ergeben; es sollte dieser einen deutlichen Einfluß auf das Reflexionsspektrum haben. Offensichtlich aber werden alle Grenzflächen-Effekte hinreichend durch die Referenz-Messung kompensiert.

Einfluß der Konzentration der Proben auf die Reflexionsspektren

Die Konzentration des gemahlene, kristallinen Materials im Bariumsulfat hatte einen deutlichen Einfluß auf die Struktur der resultierenden Spektren. Abb. 3.1-30 zeigt Spektren des Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ in verschiedenen Konzentrationen des Materials im Bariumsulfat.

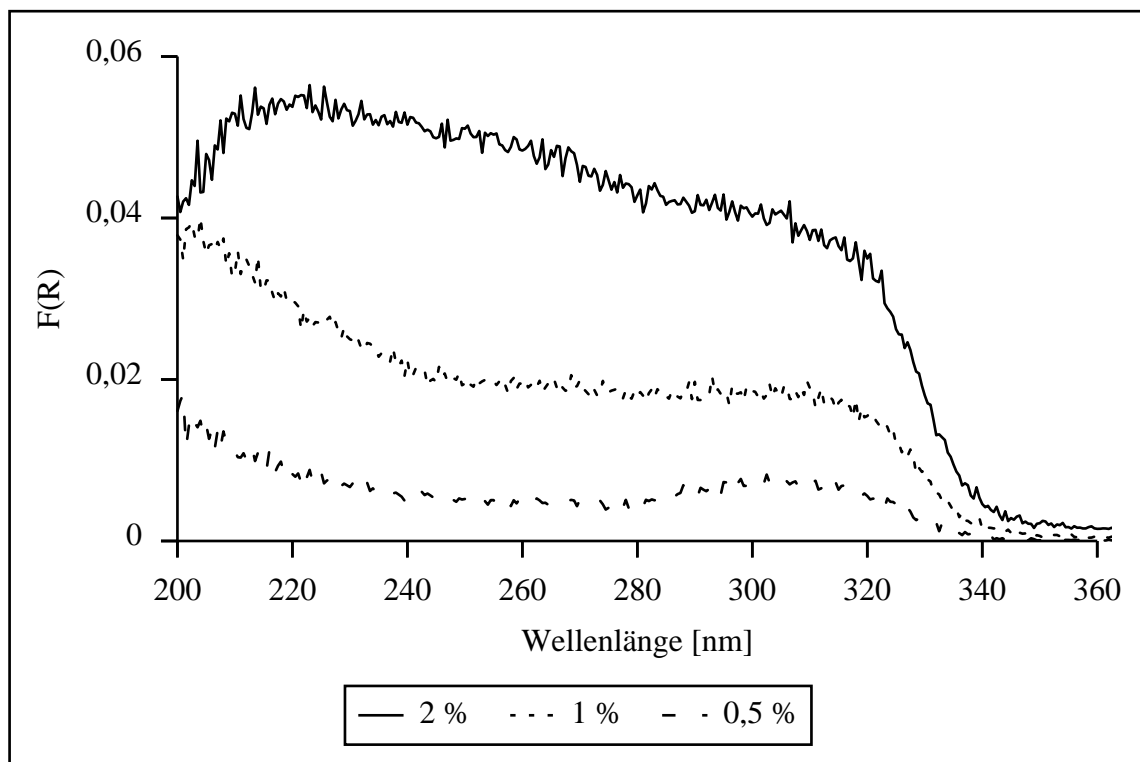


Abb. 3.1-30: Reflexionsspektren des kristallinen Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ in verschiedenen Konzentrationen in Bariumsulfat

Bei kleineren Konzentrationen zeigt sich eine deutlich zunehmende Strukturierung in den Reflexionsspektren. Gegebenenfalls spielen bei den höheren Konzentrationen des kristallinen Materials Effekte wie Reabsorption oder ähnliches eine störende Rolle.

Einfluß der Mahldauer auf die Reflexionsspektren

Um den Einfluß der Mahldauer auf die Reflexionseigenschaften abzuschätzen, wurden einige Proben extrem lange gemahlen. Die resultierenden Korngrößen wurden mikroskopisch bestimmt. Es ergaben sich nach zehnminütiger Mahldauer Korngrößen von etwa 2 µm, nach weiteren zehn Minuten etwa 1 µm. Weitere Mahlzeiten bis zu einer Stunde hatten keine weitere Verkleinerung der Korngröße zur Folge. Nach einstündiger Mahldauer zeigten die Spektren keine strukturelle Änderung gegenüber den Spektren nach 20-minütigem Mahlen. Einzig die Intensität des Signals nahm deutlich zu. Dieses Phänomen konnte nicht abschließend geklärt werden, gegebenenfalls wird die bekannte Instabilität der Kristalle an Luft über längere Zeiten der Probenvorbereitung relevant [40].

Ergebnisse und Diskussion der Reflexionsspektroskopie an Clusterkristallen

Um auszuschließen, daß bei der Probenpräparation oder bei der Messung die Cluster selber Schaden nehmen, wurden die pulverigen Proben nach der Messung in DMF aufgenommen und, nachdem sich das Bariumsulfat abgesetzt hatte, absorptionspektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten keine außergewöhnlichen Merkmale, die auf einen Zerfall oder andere Umwandlungen der Clustern selber schließen ließen. Die Abb. 3.1-31 bis 3.1-33 zeigen die Ergebnisse der Messungen der diffusen Reflexion an kristallinen Überstrukturen unterschiedlicher Clustergrößen. Sofern möglich, sind zum Vergleich jeweils auch entsprechende Absorptionsspektren der Cluster in Lösung dargestellt.

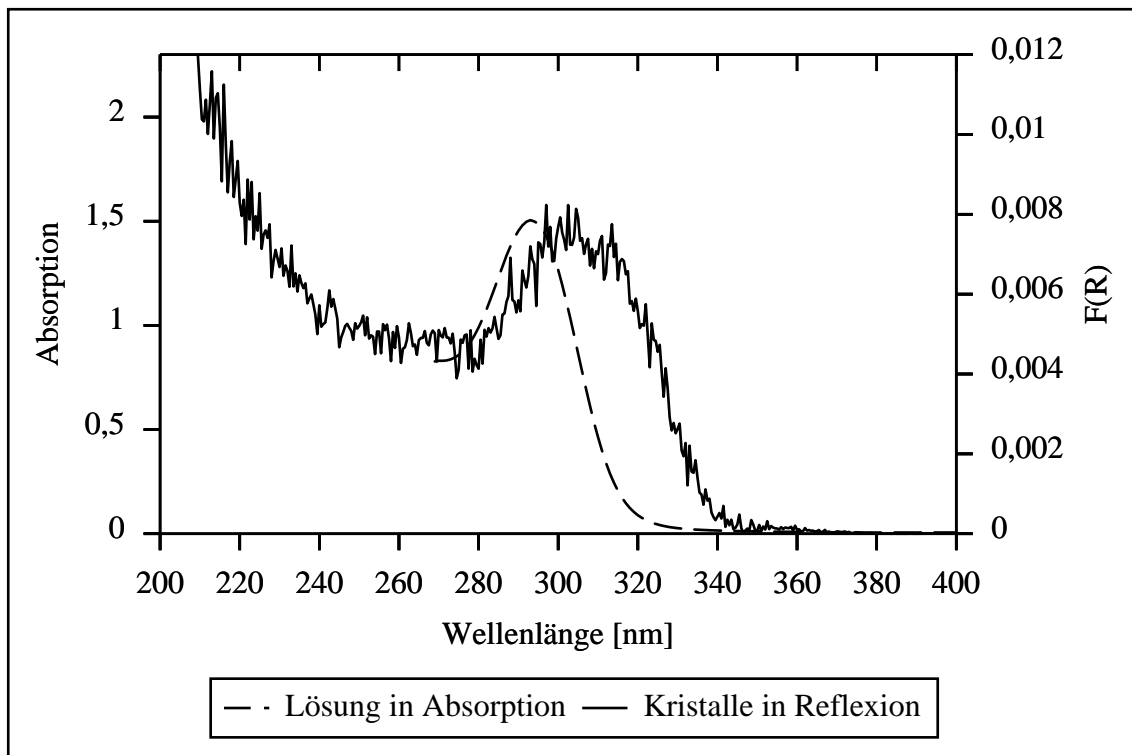


Abb. 3.1-31: Reflexionsspektrum des kristallinen Systems $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ im Vergleich zum entsprechenden Absorptionsspektrum in Lösung (DMF)

Im Vergleich zum Absorptionsspektrum der Lösung erscheint die entsprechende Bande für den ersten elektronischen Übergang im Reflexionsspektrum in analoger Form. Sie ist energetisch um etwa 150 meV (293 nm - 304 nm) rotverschoben und leicht verbreitert ($\text{FWHM}_{\text{Lösung}} = 386 \text{ meV}$, $\text{FWHM}_{\text{Kristalle}} = 520 \text{ meV}$).

Als nächstgrößere Cluster-Spezies wurde das System $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ vermessen.

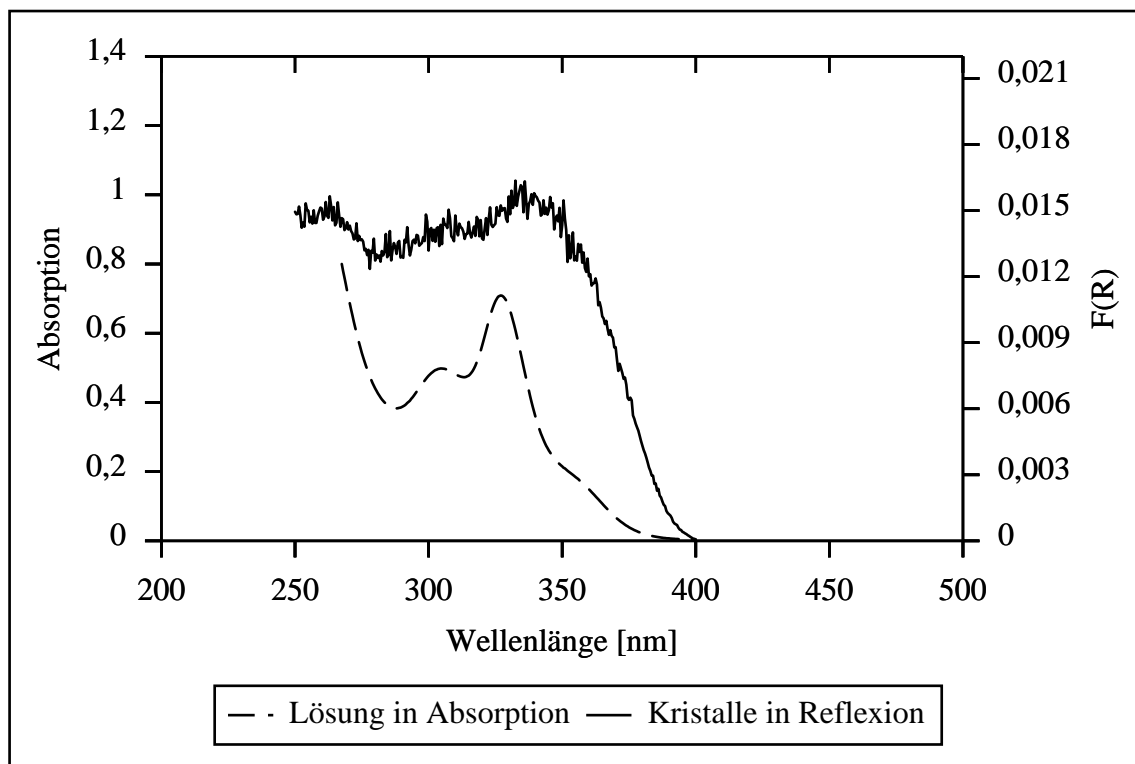


Abb. 3.1-32: Reflexionsspektrum des kristallinen Systems $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ im Vergleich zum entsprechenden Absorptionsspektrum in Lösung (DMF)

Für das System $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$ konnte kein deutlich strukturiertes Reflexionsspektrum gewonnen werden. Beim Lösungsspektrum tritt eine Schulter bei 360 nm auf. Diese ist auf Verunreinigungen des Probenmaterials mit größeren Cluster-Spezies zurückzuführen. Da für die Reflexionsmessung dasselbe Material verwendet wurde, läßt sich die entsprechende Schulter im Reflexionsspektrum ebenfalls darüber erklären. Eine dem ersten elektronischen Übergang bei etwa 330 nm entsprechende Bande des Cd_{32} -Cluster könnte im Reflexionsspektrum gegebenenfalls in dem Plateau verborgen liegen. Es gelang trotz höherer Verdünnung nicht, ein strukturierteres Reflexionsspektrum aufzunehmen. Es blieben Schwierigkeiten in der Meßtechnik bestehen, die nicht beherrscht wurden. Es zeichnet sich jedoch eine schwache Struktur in dem Reflexionssignal ab, die der Form des Absorptionsspektrums der Lösung folgt. So könnte man gegebenenfalls eine Bande für den ersten elektronischen Übergang im Reflexionsspektrum bei 340 nm finden. Das entspräche einer energetischen Rotverschiebung gegenüber der Lösung von etwa 145 meV (327 nm - 340 nm geschätzt). Eine Abschätzung der Verbreiterung der Bande erschien nicht sinnvoll.

Als kleinere Cluster-Spezies sollten die Kristalle der Probe 2 vermessen werden. Dieses System ist in der Hitze gut in DMF löslich. Das Lösungsspektrum wäre jedoch durch die Absorption des Lösungsmittels verdeckt. Daher wird an dieser Stelle zum Vergleich ein Spektrum einer durch Schleuderbeschichtung mit konzentrierter Lösung aufgebauten Schicht gezeigt.

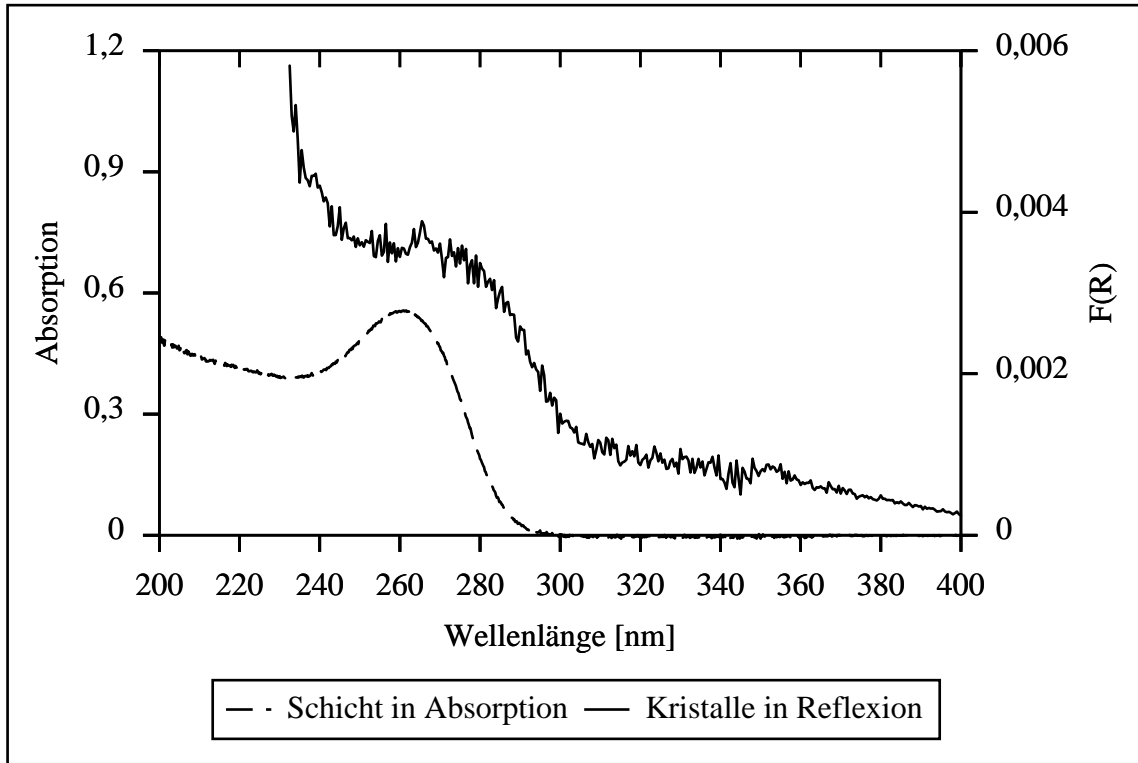


Abb. 3.1-33: Reflexionsspektrum der kristallinen Probe 2 im Vergleich zum Absorptionsspektrum einer Schicht der Probe. Gemessen wurde in der Ulbricht-Kugel.

Auch bei dieser Probe konnte kein deutlich strukturiertes Reflexionsspektrum aufgenommen werden. Besonders im höherenergetischen Bereich folgt das Spektrum nicht der Struktur des Absorptionsspektrums der Schicht. So ist keine Bande im Reflexionsspektrum zu finden, wohl aber eine Schulter bei etwa 279 nm. Somit wäre das Spektrum des kristallinen Materials gegenüber dem der Schicht um etwa 300 meV rotverschoben (261 nm - 279 nm geschätzt).

Zusammenfassung der Untersuchungen an Clusterkristallen

Mit der Untersuchung der diffusen Reflexion ergibt sich die Möglichkeit, auch solche Materialien auf ihr Absorptionsverhalten hin zu untersuchen, die aufgrund ihrer großen Absorptionskoeffizienten für eine Untersuchung in Transmissionsgeometrie nicht geeignet sind. Somit konnten auch die kristallinen Überstrukturen der Cluster untersucht werden. Die Meßtechnik wird noch nicht in dem Maße beherrscht, wie es wünschenswert wäre, um ähnlich präzise Aussagen treffen zu können, wie es in der Transmissionspektroskopie möglich ist. Jedoch eignet sich die Methode dazu, teilchengrößenabhängige Trends bezüglich der energetischen Lage und der Breite des ersten elektronischen Übergangs abzuschätzen. Zur weiteren Optimierung dieser Methode wären Messungen mit Modellsubstanzen mit bekannten Reflexionseigenschaften wünschenswert.

Die resultierenden Reflexionsspektren der kristallinen Systeme der Nanocluster entsprechen im UV/Vis-Bereich in ihrer Form den Spektren der Cluster in Lösung. Es tritt eine deutliche Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs auf, der bei kleineren Teilchen stärker ausgeprägt ist als bei größeren.

Clustergröße	Lösung		Kristalle		
	E_G [nm]	E_G [meV]	E_G [nm]	E_G [meV]	ΔE [meV]
$\varnothing = 1,8 \text{ nm}$	327	3791	340	3646	145
$\varnothing = 1,4 \text{ nm}$	293	4231	304	4078	153

Probe 2	Schicht		Kristalle		
	E_G [nm]	E_G [meV]	E_G [nm]	E_G [meV]	ΔE [meV]
	Cadmium-Thiolat		$\text{Cd}_8(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_{16}$		
	261	4749	279	4443	306

Tab. 3.1-34: Übersicht über die energetischen Lagen der ersten elektronischen Übergänge für Cluster verschiedener Teilchengrößen in Lösung und in kristallinen Überstrukturen, bzw. in kompakter Schicht und in kristalliner Überstruktur (Probe 2).

Beim Vergleich mit dem Lösungsspektrum fällt beim Reflexionsspektrum der kristallinen Überstruktur der Cd_{17} -Cluster ($\varnothing = 1,4 \text{ nm}$) neben der Rotverschiebung eine Verbreiterung der Bande des ersten elektronischen Übergangs auf:

$$\text{FWHM}_{\text{Lösung}} = 386 \text{ meV}, \text{FWHM}_{\text{Kristalle}} = 520 \text{ meV}.$$

Für die übrigen kristallinen Systeme konnte die Halbwertsbreite nicht bestimmt werden.

3.1.4 Theoretische Betrachtungen

In den obigen Kapiteln wurde der erste elektronische Übergang an Cadmiumsulfid-Nanokristallen in verschiedenen Umgebungen gemessen. So wurden die energetischen Lagen dieser Banden in Lösungen, kompakten Schichten und kristallinen Überstrukturen bestimmt. Hierbei war eine Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs beim Vergleich der Spektren von den Clustern in Festkörper-Umgebung mit denen der Cluster in Lösungsmittel-Umgebung zu beobachten. Zur Klärung dieses Phänomens werden verschiedene Ansätze präsentiert. Dabei werden im wesentlichen Änderungen der dielektrischen Eigenschaften der umgebenden Medien sowie mögliche elektronische und polare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Clustern berücksichtigt.

3.1.4.1 Kastenpotentiale mit endlichen Potentialbarrieren

Der quantenmechanische Ansatz zur Beschreibung der bei einem optischen Übergang generierten Ladungsträger läßt die Möglichkeit zu, den Einfluß der dielektrischen Eigenschaften der Umgebung auf die Übergangsenergie abzuschätzen.

Wird ein Photon von Halbleiter-Materie absorbiert, so werden Ladungsträger (Elektron und Loch) generiert, sofern die Photonen-Energie größer als die Bandlücke des Halbleiters ist. Diese Ladungsträger sind dann frei im Kristall beweglich, allerdings aufgrund der entgegengesetzten Ladungen aneinander gebunden. Dieser gebundene Zustand aus Elektron und Loch läßt sich mit dem Elektron und dem Proton im Wasserstoffatom vergleichen und wird in der Festkörperphysik als Exziton bezeichnet [82]. Es ergibt sich für den Grundzustand dieses Exzitons im Cadmiumsulfid die Bindungsenergie bzw. der Bohrsche Radius:

$$E_{\text{bind}} = h c \cdot R_H \cdot \frac{\mu^*}{\epsilon^2} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{\mu^*}{\epsilon^2} = 13,6 \text{ eV} \cdot \frac{\mu^*}{\epsilon^2} \approx 70 \text{ meV}$$

und

$$a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{e^2 \pi m_e} \cdot \frac{\epsilon}{\mu^*} = 0,53 \text{ \AA} \cdot \frac{\epsilon}{\mu^*} \approx 20 \text{ \AA}$$

Es mußten ausgehend von den Werten für das Wasserstoffatom ($E_{\text{bind}} = 13,6 \text{ eV}$ und $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$) die Werte für die Dielektrizitätskonstante bei optischen Frequenzen ($\epsilon = 5,5$) und die reduzierte effektive Masse des Ladungsträgerpaars ($m^*(\text{Elektron})$ bzw. $m^*(\text{Loch}) = 0,2$ bzw. $0,7$ und somit $\mu^* = 0,16$) für das Cadmiumsulfid ergänzt werden [83]. Literaturwerte (hexagonal) liegen bei $E_{\text{bind}} = 27 \text{ meV}$ [83] und $a_0 = 30 \text{ \AA}$ [84]. Die Abweichung der Rechnung im besonderen für die Bindungsenergie des Exzitons konnte nicht geklärt werden.

Bei Abnahme der Teilchengröße vom Festkörper kommend auf einige Nanometer entspricht die Ausdehnung des gesamten Kristalliten der Größenordnung des erzeugten Ladungsträgerpaars. Dieses führt dazu, daß sich das Ladungsträgerpaar nicht nur nicht mehr frei im Kristall bewegen

kann, sondern auch in seiner Ausdehnung nicht mehr in den zur Verfügung stehenden Raum hineinpaßt. Ein Anheben des elektronischen Zustands des Elektrons bzw. ein Absinken des Zustands des Lochs ist die Folge. So nimmt die Übergangsenergie bei kleiner werdenden Teilchen immer weiter zu, bis ad extremum molekulare Übergänge in Cadmiumsulfid-Molekülen die Situation besser beschreiben, und man von HOMO-LUMO-Übergängen sprechen muß. Dieses Aufweiten der Bandlücke bei kleiner werdenden Teilchen ist spektroskopisch gut in der Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs von 2,5 eV beim Festkörper bis zu 4,8 eV bei molekularen Spezies zu beobachten und wird, wie in der Einleitung erwähnt, als Größenquantisierungseffekt bezeichnet.

„Teilchen-im-Kasten“ mit unendlichen Potentialbarrieren

Das „Teilchen-im-Kasten“-Modell greift zur Beschreibung dieses Phänomens die oben erwähnte Einengung der Ladungsträger auf und liefert ein geeignetes Instrument zur quantitativen Abschätzung von Übergangsenergien in diesem Regime kleiner Größen. Das „Teilchen-im-Kasten“ ist das quantenmechanische Standard-Modell zur Beschreibung von Translationsbewegungen kleiner Teilchen. Die Bewegung im Kristall entweder der einzelnen Ladungsträger, Elektron und Loch, oder des gebundenen Exzitons läßt sich als Translationsbewegung eines quantenmechanischen Teilchens in einem begrenzten Raum beschreiben. Das „Teilchen-im-Kasten“-Modell ist somit durchaus anwendbar, und die Energien von Elektron und Loch müssen der allgemeinen Form der Energien vom „Teilchen-im-Kasten“ folgen. In dem Teilchengrößenbereich, in dem der Radius des Teilchens zwischen den Größen der Bohrschen Radien für das Elektron und das Loch liegt ($a_e \approx 15 \text{ \AA}$, $a_h \approx 4 \text{ \AA}$; medium confinement [84]), muß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern berücksichtigt werden. Erst bei sehr kleinen Teilchen ($r < a_h$; strong confinement) kann der Coulomb-Term vernachlässigt werden, da dieser mit $1/r$ skaliert, während die kinetische Energie mit $1/r^2$ ansteigt (s. u.). Hier bewegen sich die Ladungsträger dann innerhalb der räumlichen Begrenzung unabhängig voneinander. Die Übergangsenergie setzt sich folglich für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Teilchengrößen mit Radien zwischen sechs und neun Ångström (medium confinement) aus der Bandlücke des makroskopischen Festkörpers (E_G), den Termen der kinetischen Energie von Elektron und Loch aus dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell ($E_{1s}(\text{Elektron})$ und $E_{1s}(\text{Loch})$) und schließlich dem Coulomb-Term (E_C) zusammen:

$$E = E_G + E_{1s}(\text{Elektron}) + E_{1s}(\text{Loch}) + E_C$$

Schon in einer der ersten Arbeiten zum Größenquantisierungseffekt ist dieser Ausdruck für die Energie des ersten elektronischen Übergangs in Abhängigkeit von dem Teilchenradius für sphärische Teilchen basierend auf dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell mit unendlichen Potentialbarrieren gezeigt [21, 22]:

$$E = E_G + \frac{h^2}{8 m_e r^2} \left(\frac{1}{m^*(e^-)} + \frac{1}{m^*(h^+)} \right) - \frac{1,8 \cdot e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r}$$

Der errechnete Verlauf der Bandlücke nach diesem Zusammenhang von Brus ist in Abb. 3.1-36 gezeigt.

„Teilchen-im-Kasten“ mit endlichen Potentialbarrieren

Besondere Aufmerksamkeit wurde in der vorliegenden Arbeit auf den Einfluß der Umgebung der Teilchen gelegt, und gerade diesem Einfluß trägt das Modell mit unendlichen Potentialbarrieren keine Rechnung. Erst endliche Barrieren lassen ein Heraustunneln der Ladungsträger und damit eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron und das Loch außerhalb des Nanoteilchens zu. Dies wiederum führt zu erniedrigten Quantisierungsenergien. Abb. 3.1-35 zeigt schematisch den Verlauf der Wellenfunktion eines Ladungsträgers in einem Kastenpotential mit endlichen Potentialbarrieren.

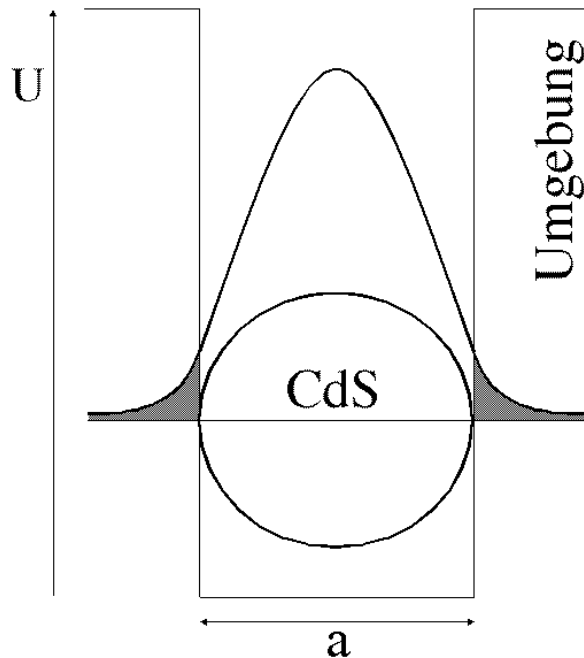


Abb. 3.1-35: Schematischer Verlauf der Wellenfunktion eines Teilchens im Kasten der Länge a mit endlichen Potentialwänden der Höhe U

Der in der Abbildung grau unterlegte Teil stellt das Heraustunneln der Wellenfunktion in die Umgebung dar. Die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung haben nun also einen Einfluß auf die Wellenfunktionen der Ladungsträger, die Energien der Zustände und somit auf die Übergangsenergie der Teilchen. Die erste Sphäre um den optisch aktiven, anorganischen Kristalliten stellt die Stabilisatorhülle dar. Auffällig ist, daß bei Teilchen gleicher Größe, aber unterschiedlichen Liganden die Übergangsenergien unverändert bleiben. Offensichtlich sind die dielektrischen Eigenschaften dieser kurzen, aliphatischen Ketten so ähnlich, daß das Tunneln der Wellenfunktion unbeeinflusst bleibt (siehe auch Kap. 2.2). Im Gegensatz dazu sei ein Beispiel aus der Literatur erwähnt, wo ein geänderter Stabilisator einen deutlichen Einfluß auf die Übergangsenergie hat [37]. Es wurde ein Cluster isoliert, der aus einem anorganischen Kern der Zusammensetzung $\text{Cd}_{32}\text{S}_{50}$ bestand und mit einem aromatischen Thiol (Thiophenol) stabilisiert war. Der erste elektronische Übergang lag bei 366 nm, wobei der analoge Cluster mit aliphatischem Thiol als Stabilisator

(1-Mercapto-2-propanol) bei 327 nm absorbiert (Cd_{32} -Cluster). Die energetische Verschiebung ist in diesem Fall nicht in der in Kap. 3.1.1 beschriebenen Konzentrations-Abhängigkeit, sondern in dem aromatischen System in Nachbarschaft zum anorganischen Kern zu suchen. Entweder stellt das aromatische System ein deutlich anderes Dielektrikum dar, oder das elektronische System tritt in einer Art Konjugation mit dem elektronischen System des Kerns in Wechselwirkung. Beide Effekte sollten einen deutlichen Einfluß auf die Übergangsenergie haben.

Mit einem bei Schooss et al. vorgestellten Algorithmus lassen sich die Übergangsenergien mit endlichen Potentialbarrieren und somit mit den Einflüssen einer geänderten Umgebung auf die Übergangsenergie des Teilchen simulieren [85]. Es wird erneut auf der Grundlage der Effektiv-Massen-Näherung gerechnet. Zur Abschätzung des Einflusses der Umgebung wurde zunächst Lösungsmittel als Umgebung angenommen. Als Standard-Lösungsmittel wurde Wasser mit einer Dielektrizitätskonstante von 1,78 eingesetzt. Die Dielektrizitätskonstanten der anderen verwendeten Lösungsmittel unterscheiden sich nicht wesentlich von der des Wassers (DMSO: 2,18 bzw. DMF: 2,04) [86]. Auch experimentell ergeben sich für einen Cluster in unterschiedlichen Lösungsmittel-Umgebungen keine Änderung in der energetischen Lage des ersten elektronischen Übergangs [60]. Abb. 3.1-36 zeigt den Verlauf der gerechneten Bandlücke in Abhängigkeit von der Teilchengröße nach dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell mit unendlichen und endlichen Potentialbarrieren.

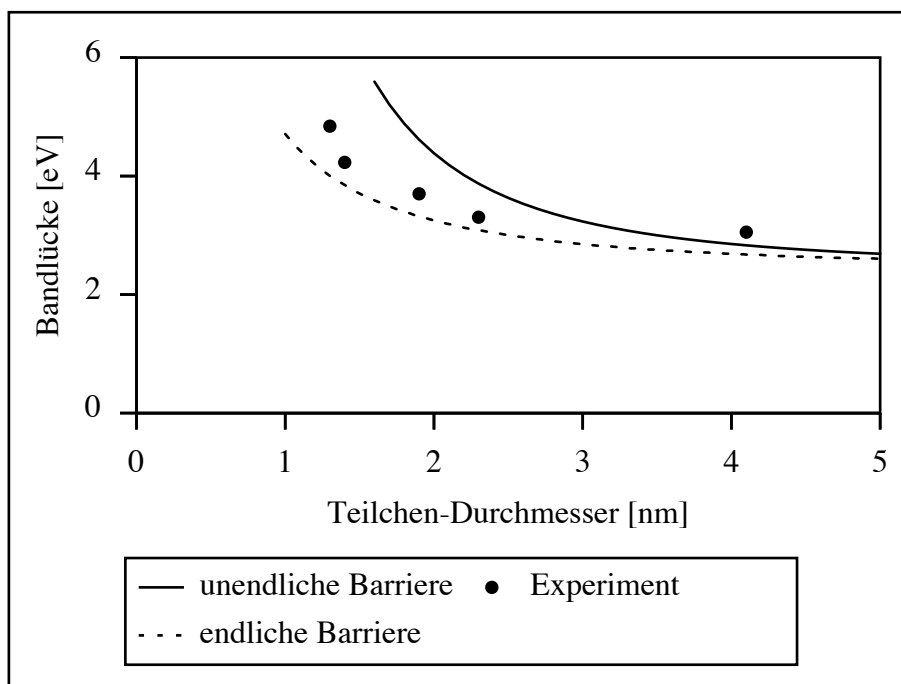


Abb. 3.1-36: Bandlücken von CdS-Nanokristallen in Abhängigkeit von der Teilchengröße nach dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell mit unendlichen und endlichen Potentialbarrieren. Zum Vergleich sind experimentelle Daten aus Lösung zugefügt.

Folgende Werte wurden für die Berechnung eingesetzt [83, 87, 88]:

Festkörper-Bandlücke:	$E_G = 2,5 \text{ eV}$
Dielektrizitätskonstanten:	$\epsilon(\text{CdS}) = 5,5$ bzw. $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 1,78$
Effektive Massen:	$m^*_e(\text{CdS}) = 0,2$, $m^*_h(\text{CdS}) = 0,7$ bzw. $m^*_e(\text{H}_2\text{O}) = m^*_h(\text{H}_2\text{O}) = 1,0$
Potentialbarrieren:	$U_e(\text{H}_2\text{O}) = 2,7 \text{ eV}$, $U_h(\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ eV}$

Die Abb. 3.1-36 zeigt, daß das „Teilchen-im-Kasten“-Modell mit unendlichen Potentialbarrieren die Bandlücken im Teilchengrößenbereich einiger Nanometer gut beschreibt. Mit abnehmender Teilchengröße ergibt sich ein Aufweiten der Bandlücke. Jedoch wird die Bandlücke über den gesamten dargestellten Bereich überschätzt. Hingegen bleiben bei der Rechnung mit endlichen Potentialbarrieren und Lösungsumgebung die Werte für die Bandlücken unterhalb der experimentellen Daten. Die Abweichungen können einerseits in der Verwendung von Festkörper-Daten für die effektiven Massen und für die Dielektrizitätskonstanten zur Berechnung kleiner Teilchen begründet sein, andererseits wird die Ligandensphäre mit seinen dielektrischen Eigenschaften in der Rechnung nicht berücksichtigt. Weiterhin sind die tatsächlichen Größen der optisch aktiven Teilchenkerne und die Einflüsse der Oberfläche und der Morphologie der Teilchen schwer abzuschätzen.

Die Rechnungen gingen zunächst davon aus, daß sich die Teilchen in Wasser befinden. Diese Umgebung wurde durch die Dielektrizitätskonstante von 1,78 und die effektiven Massen der Ladungsträger von 1 simuliert. Um einen Einfluß des umgebenden Mediums auf die Übergangenergien der Cluster in Festkörpern im Vergleich zu denen der Cluster in Lösung abzuschätzen, wurde nun für die Umgebung der Teilchen erstmals Cadmiumsulfid angenommen. Hierbei wurde der Teilchencharakter der umgebenden Cluster vernachlässigt und die Umgebung als homogene Cadmiumsulfid-Matrix simuliert. Es wurde für die Umgebung die Dielektrizitätskonstante und die effektiven Massen der Ladungsträger von makrokristallinem Cadmiumsulfid eingesetzt. Die betrachteten Cluster behielten dadurch ihren Teilchencharakter, daß die Potentialstufen an der Teilchenoberfläche nicht geändert und bei 2,7 eV bzw. 2,8 eV belassen wurden.

Abb. 3.1–37 zeigt den errechneten Verlauf der Bandlücken in Abhängigkeit von der Teilchengröße für die beiden Umgebungen der Teilchen, Lösung und Festkörper. Im Vergleich des Einflusses der geänderten dielektrischen Eigenschaften in der Umgebung zeigt die Festkörper-Umgebung im errechneten Teilchengrößenbereich stets größere Bandlücken als die Lösungsmittel-Umgebung.

Zur Untersuchung der Ursache hierfür wurden die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektron und Loch außerhalb vom Teilchen abhängig von der Teilchengröße für beide Umgebungen errechnet. Diese Ergebnisse sind in Abb. 3.1-38 gezeigt.

Um den Einfluß der Parameter Dielektrizitätskonstante und effektive Massen auf die Übergangsennergien abzuschätzen, wurden zusätzlich zu den beiden bereits präsentierten Rechnungen für die Lösungs- und die Festkörper-Umgebung

$$\begin{aligned} 1.) \quad & \varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \quad m^*_e(\text{H}_2\text{O}) = m^*_h(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \quad \text{und} \\ 2.) \quad & \varepsilon(\text{CdS}) = 5,5 \quad m^*_e(\text{CdS}) = 0,2 \quad m^*_h(\text{CdS}) = 0,7 \end{aligned}$$

auch Berechnungen der Bandlücken und der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger außerhalb der Teilchen mit

$$\begin{aligned} 3.) \quad & \varepsilon(\text{CdS}) = 5,5 \quad m^*_e(\text{H}_2\text{O}) = m^*_h(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \quad \text{und} \\ 4.) \quad & \varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \quad m^*_e(\text{CdS}) = 0,2 \quad m^*_h(\text{CdS}) = 0,7 \end{aligned}$$

durchgeführt. Die Ergebnisse der Rechnungen 3 und 4 sind nicht gezeigt.

Die jeweilige Änderung der Dielektrizitätskonstanten in der Umgebung der Teilchen zeigte bei der Berechnung weder der Bandlücken noch der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger außerhalb der Teilchen einen Einfluß auf die Ergebnisse (Vergleich der Rechnungen 1 und 3 bzw. Rechnungen 2 und 4). Die unterschiedlichen Resultate für die verschiedenen Umgebungen der Teilchen waren in diesem Algorithmus ausschließlich auf die geänderten effektiven Massen der Ladungsträger in der Umgebung der Teilchen zurückzuführen.

Es wird deutlich, daß im Vergleich zur Lösung die kleineren effektiven Massen von Cadmiumsulfid in der Umgebung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons außerhalb der Teilchen erhöht. Folglich „spürt“ die Wellenfunktion des Elektrons in der Festkörper-Umgebung weniger räumliche Begrenzung, und ein Absenken der Energie des Ladungsträgers und somit eine verkleinerte Bandlücke sollte die Folge sein. Eine anschauliche Erklärung der Ursache der größeren Bandlücke in der Festkörper-Umgebung innerhalb dieses Rechen-Ansatzes konnte noch nicht gefunden werden und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Da im Experiment die Bandlücken der Nanoteilchen sowohl in kompakten Schichten als auch in kristallinen Umgebungen stets kleiner sind als die der Teilchen in Lösung, kann der Einfluß der geänderten Dielektrizitätskonstanten und der effektiven Massen der Ladungsträger in der Umgebung der Teilchen nach diesem Modell als Ursache der beobachteten Rotverschiebung ausgeschlossen werden.

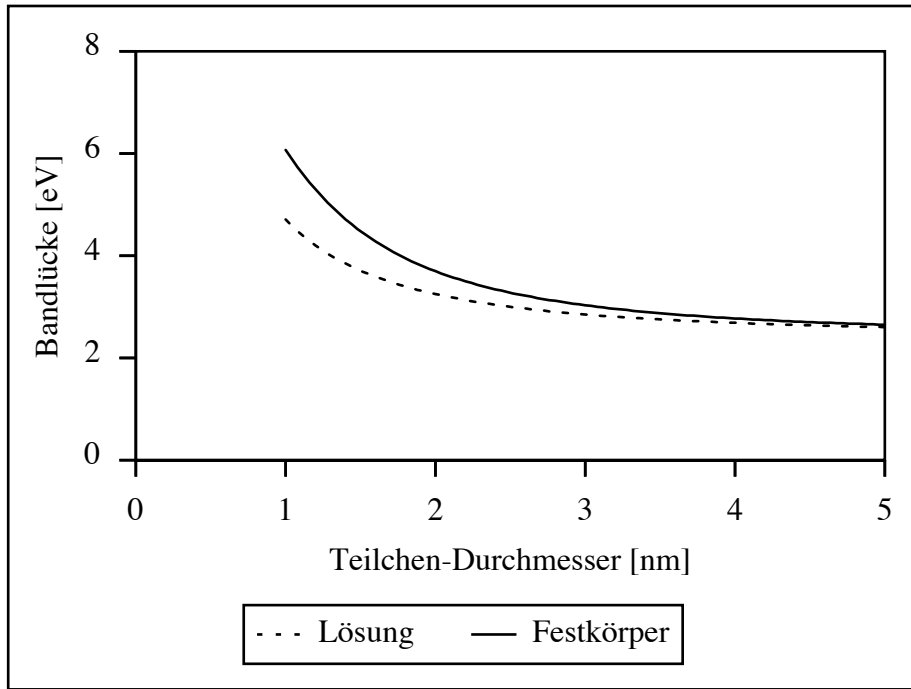


Abb. 3.1-37: Bandlücken von CdS-Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße nach dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell mit endlichen Potentialbarrieren. Es sind die Bandlücken für die verschiedenen Umgebungen der Teilchen in Lösung und im Festkörper gezeigt.

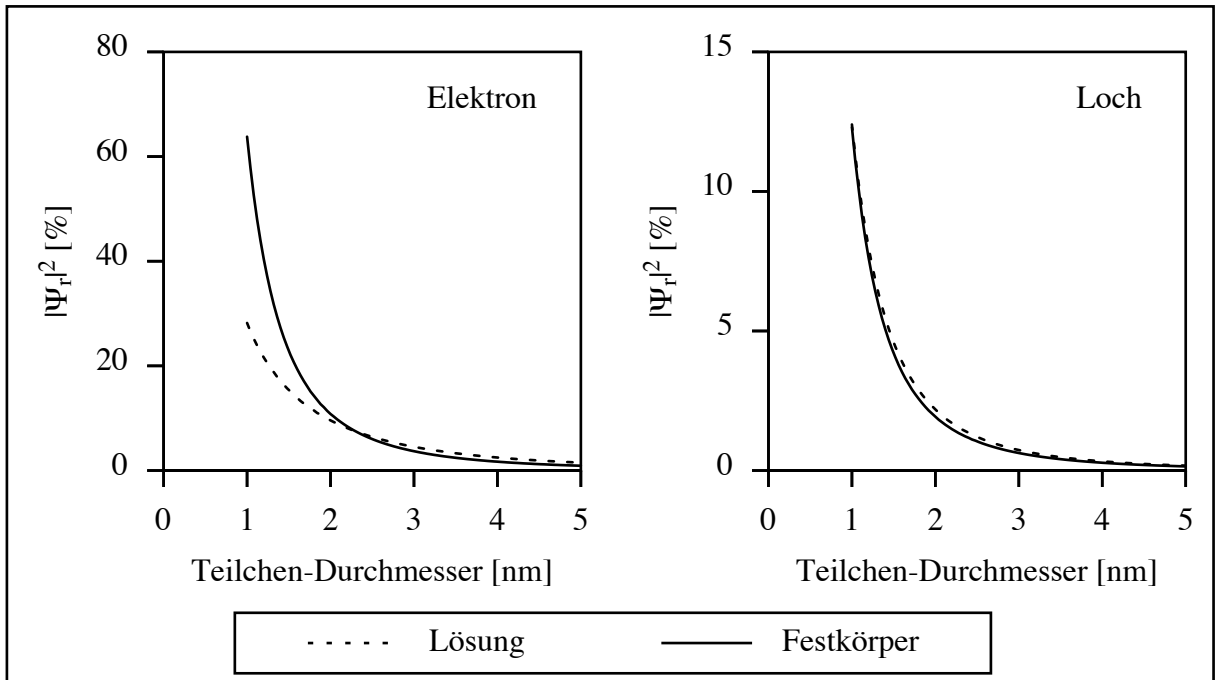


Abb. 3.1-38: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Elektron und Loch außerhalb vom Teilchen nach dem „Teilchen-im-Kasten“-Modell mit endlichen Potentialbarrieren. Es ist sowohl die Lösungsmittel- als auch die Festkörper-Umgebung gezeigt.

3.1.4.2 Elektronische Wechselwirkung zwischen den Clustern

Eine andere Betrachtungsweise für die Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen stellt die elektronische Wechselwirkung aufgrund von überlappenden Wellenfunktionen der Ladungsträger im Zwischenraum der Teilchen dar. Wie oben gezeigt, gibt es eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Ladungsträger außerhalb der Teilchen. Bei kleinem Abstand zweier Teilchen kommt es zur Überlappung der Wellenfunktionen zwischen den Teilchen. Diese Überlappung führt gemäß dem Modell der Linearkombination von Molekülorbitalen zur Aufspaltung in zwei Energieniveaus, einem bindenden und einem antibindenden. Bei organischen Chromophoren entstehen die ausgedehnten, delokalisierten π -Elektronensysteme aus entsprechenden Wechselwirkungen der einzelnen π -Bindungen. Die elektronischen Übergänge zwischen den resultierenden Molekülorbitalen können spektroskopisch aufgelöst werden, und der niederenergetischste elektronische Übergang tritt zu größeren Wellenlängen verschoben auf, je größer das delokalisierte π -Elektronensystem ist. In Abb. 3.1-39 sind Tetraazaporphin-Derivate gezeigt, die sich durch die Anzahl ankondensierter, aromatischer Ringsysteme unterscheiden.

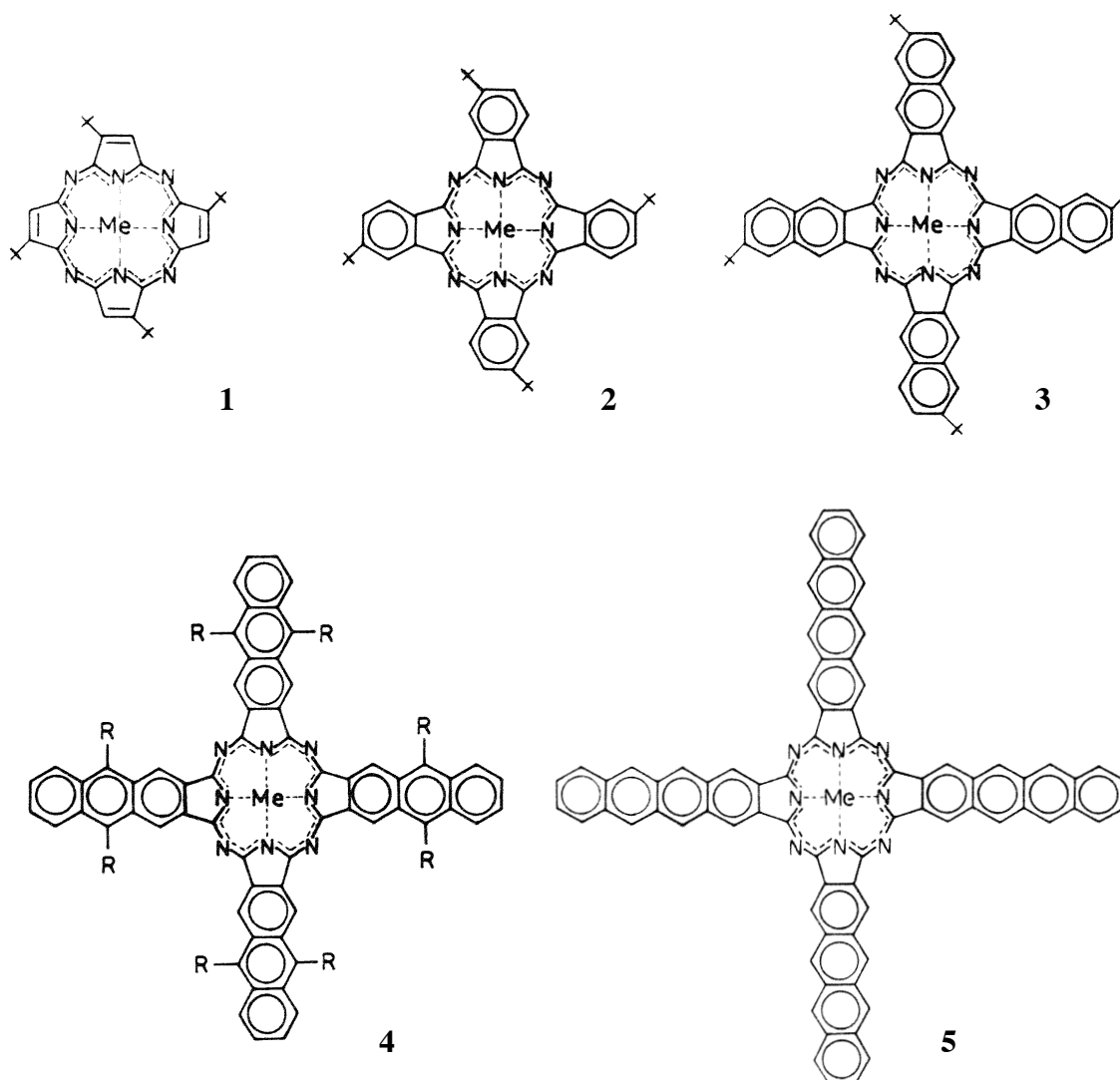


Abb. 3.1-39: Strukturen unterschiedlich substituierter Tetraazaporphin-Derivate [89]. Die Verbindungen 1 bis 5 unterscheiden sich durch die Anzahl ankondensierter Aromaten.

Die Abb. 3.1-39 zeigt die zu den Verbindungen 1 bis 5 gehörenden Absorptionsspektren [89].

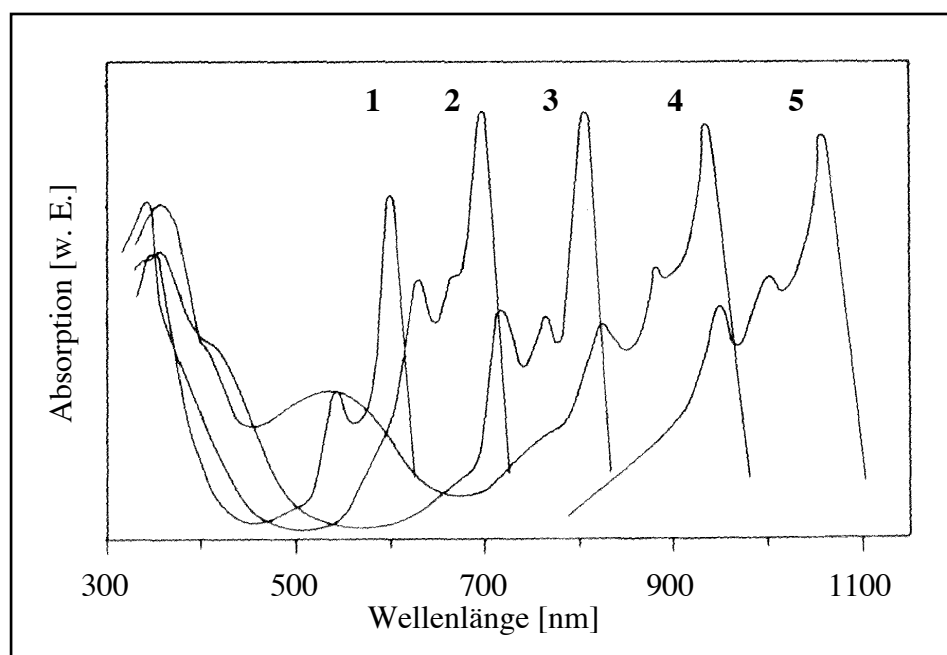


Abb. 3.1-40: Absorptionsspektren der in Abb. 3.1-39 gezeigten Verbindungen 1 bis 5 [89]
(Die Strukturen 1 bis 4 wurden synthetisiert und vermessen,
für die Struktur 5 wurde das Spektrum gerechnet.)

Anhand der Absorptionsspektren der Strukturen 1 bis 5 wird die Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs bei zunehmender Größe der π -Elektronensysteme deutlich.

Im Extremfall unendlich vieler wechselwirkender Molekülorbitale ergibt sich ein kontinuierliches Energieband. Für die nachfolgende Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Halbleiterteilchen wird zur Unterscheidung von den Zuständen der einzelnen isolierten Teilchen von der Generierung eines Subbandes der Überstruktur gesprochen. Diese Subband-Bildung führt im Absorptionsspektrum zunächst zu einer Verbreiterung der Bande. Zusätzlich tritt aber auch ein Absinken des Schwerpunktes des Bandes gegenüber den isolierten Energieniveaus auf [90]. Dieses Absinken des Energiebandes zeigt sich im Spektrum durch eine Rotverschiebung der Absorptionsbande. Beide Effekte sind deutlich abstandsabhängig, bei abnehmendem Abstand zwischen den Teilchen kommen die beschriebenen Phänomene deutlicher zum Vorschein.

Eine derartige Wechselwirkung ist zur Erklärung von Ergebnissen aus Photolumineszenz-Untersuchungen an zwei gekoppelten Quanten-Punkten postuliert worden [91]. Dort wurde bei kleinem Abstand zwischen den Quantenpunkten eine Aufspaltung in zwei Signale beobachtet (bis zu 400 μeV bei einem Abstand von 15 nm und einer Potentialbarriere von ca. 5 meV). Bei der elektronischen Wechselwirkung zwischen Nanoteilchen könnten sich in analoger Weise Subbänder aus den Energieniveaus der isolierten Teilchen bilden. Die bei einer derartigen Wechselwirkung zu erwartende Größe der aufgespannten Subbänder und die energetische Verschiebung werden im folgenden abgeschätzt.

Um diese Wechselwirkung quantitativ zu fassen, wurde erneut auf den Ansatz von Brus zurückgegriffen, wonach sich die Übergangsenergie aus der Bandlücke des Festkörpers, der kinetischen Energie der Ladungsträger und der elektrostatischen Energie zwischen den Ladungsträgern zusammensetzt. Für die Bestimmung der kinetischen Energie der Ladungsträger wurde bisher das quantenmechanische „Teilchen-im-Kasten“-Modell sowohl mit unendlichen als auch endlichen Potentialbarrieren diskutiert. Hierbei wurde für den Potentialverlauf der isolierten Teilchen ein Kasten-Potential angenommen. Zur Abschätzung der Wechselwirkung vieler Teilchen untereinander wird ein Potentialverlauf mit mehreren Kastenpotentials in Nachbarschaft benötigt. Abb. 3.1–41 zeigt das verwendete periodisches Kastenpotential mit der nach Kronig und Penney resultierenden Energie E [92]. Bei der Übertragung auf die Cluster-Umgebung entspricht diese ermittelte Energie der kinetischen Energie der Ladungsträger bei der Wechselwirkung unendlich vieler Nanoteilchen.

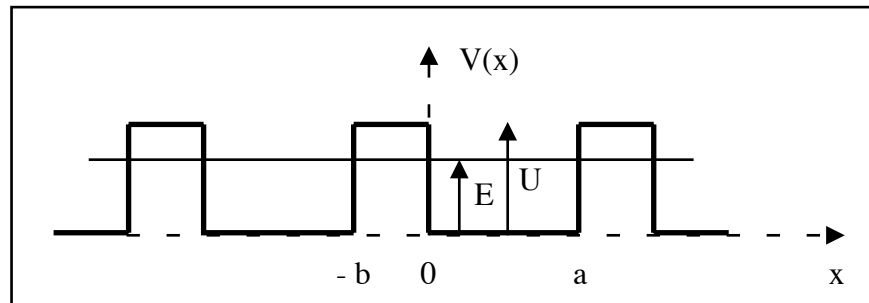


Abb. 3.1-41: Periodisches Kastenpotential mit der Kastenhöhe U , der Kastenbreite a und den Zwischenräumen b

Unter Vernachlässigung der Periodizität ergibt sich zunächst für den Bereich von $-b$ bis a die folgende Funktion, die der Eigenwertgleichung für den Hamilton-Operator genügt:

$$u(x) = A_1 e^{\kappa x} + B_1 e^{-\kappa x} \quad \text{für } -b \leq x \leq 0 \quad (\text{außerhalb der Kästen})$$

$$u(x) = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} \quad \text{für } 0 \leq x \leq a \quad (\text{innerhalb der Kästen})$$

$$\text{mit } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad \text{und} \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E)$$

Mit Einführung der Periodenlänge $l = a + b$ erhält man Ausdrücke für die Wellenfunktion, die nicht nur für den ersten Kasten, sondern allgemein gelten. Diese Wellenfunktion muß an den Grenzen 0 und a (bzw. l und $l + a$ für die allgemeine Form) die Anschlußbedingungen erfüllen, das heißt, die Funktion und die erste Ableitung müssen an den Grenzen stetig ineinander übergehen. Mit den zwei Grenzen und den zwei Funktionen (Funktion und erste Ableitung) entsteht ein homogenes, lineares Gleichungssystem aus vier Gleichungen. Für eine nicht-triviale Lösung muß die Determinante gleich null werden, und man erhält mit einigen Umformungen folgenden Ausdruck:

$$\cos(Kl) = \cos(ka) \cosh(\kappa b) + \frac{\kappa^2 - k^2}{2\kappa k} \sin(ka) \sinh(\kappa b)$$

Unter Vorgabe von diversen Konstanten (m , U , a und b) läßt sich $\cos(Kl)$ als Funktion von E darstellen ($f(E)$). Hierbei steht K für den durch die Randbedingungen des periodischen Gitterpoten-

tials zugelassenen Wellenvektor. Da die Kosinus-Funktion nur Werte zwischen 1 und -1 annehmen kann, sind nur die Werte für E zulässig, bei denen die Bedingung $|\cos(Kl)| \leq 1$ erfüllt ist. Diese zulässigen Bereiche für E entsprechen den erlaubten Zuständen für die Energie und somit den resultierenden Energie-Bändern. Abb. 3.1-42 zeigt ein numerisches Beispiel für eine vorgegebene Potentialform.

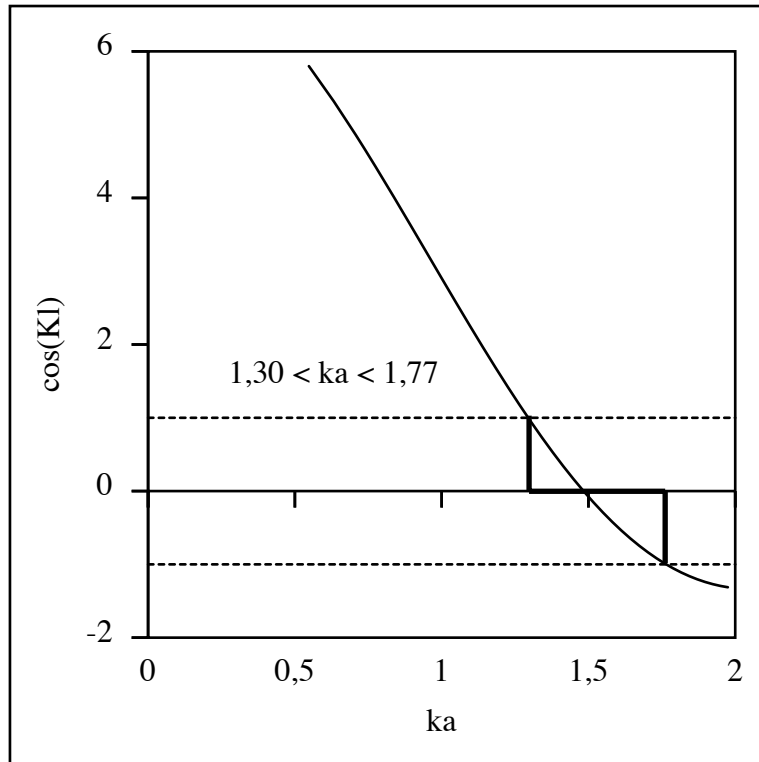


Abb. 3.1-42: Numerisches Beispiel zur Berechnung des ersten Energiebandes für eine Potentialform mit folgenden Vorgaben:

$$a = b \quad \text{und} \quad U = 4 \cdot \frac{\hbar^2}{2 m a^2}$$

Es ergibt sich für das numerische Beispiel das erste Energieband zwischen den Werten $1,30 < ka < 1,77$.

Wie oben erwähnt, werden die Potentiale in den isolierten Nanoteilchen durch einzelne Kastenpotentiale simuliert, die Festkörper aus Nanoteilchen entsprechend durch die periodische Anordnung vieler Kastenpotentiale. Somit entsprechen diese errechneten Energiebänder den kinetischen Energien für die Ladungsträger in den Subbändern der Überstrukturen ($E_{1s, \text{Elektron}}$ bzw. $E_{1s, \text{Loch}}$). Um die Übergangsenergie zu erhalten, müssen nach der Brussin Formel noch die Festkörper-Bandlücke und die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Da bei den obigen Betrachtungen stets nur eine Dimension berücksichtigt wurde, wurde für die drei Raumrichtungen der Wert für die kinetische Energie mit dem Faktor drei multipliziert. Die sphärische Geometrie wurde somit durch einen Würfel simuliert. Eine weitere Näherung steckt in der Vernachlässigung der geänderten effektiven Massen beim Übergang vom Teilchen in die Zwischenräume. Es wurden die gleichen effektiven Massen, nämlich die der Ladungsträger im Halbleiter, über den gesamten Bereich angenommen.

Es wurden die gleichen Werte zur Berechnung herangezogen, wie für die Berechnung des isolierten Kastenpotentials mit endlichen Potentialbarrieren:

Festkörper-Bandlücke:	$E_G = 2,5 \text{ eV}$
Dielektrizitätskonstante:	$\epsilon(\text{CdS}) = 5,5$
Effektive Massen:	$m^*(\text{Elektron}) = 0,2$, $m^*(\text{Loch}) = 0,7$
Potentialbarriere:	$U = 3 \text{ eV}$
Teilchengrößen:	1,4 nm für Cd ₁₇ -Cluster, 1,8 nm für Cd ₃₂ -Cluster
Abstände:	20 nm für die Situation in Lösung und 0,7 nm für die Situation in den Festkörpern (0,1 nm zum Abschätzen des Effektes)

Cd₁₇ -Cluster

Abstand	Elektron (1-dim.)		Loch (1-dim.)		Übergangsenergie	
	E_{1s} [meV]	Band [meV]	E_{1s} [meV]	Band [meV]	[eV]	[nm]
20 nm	508	0	191	0	3,92	316
0,7 nm	508	75	191	1,5	3,92	316
0,1 nm	502	665	179	118	3,87	320

Cd₃₂ -Cluster

20 nm	349	0	124	0	3,40	365
0,7 nm	349	41	124	0,7	3,40	365

Betrachtet man zunächst die Werte für die Lösungen (Abstand: 20 nm), so ist die Größenabhängigkeit der Übergangsenergie richtig abgeschätzt: Kleinere Teilchen haben größere Übergangsenergien als größere Teilchen. Die Werte für die Übergangsenergien liegen erneut zu niedrig (ca. 0,4 eV), und sie entsprechen somit den Ergebnissen für die isolierten Kastenpotentiale mit endlichen Potentialbarrieren. Der Übergang der Teilchen von solchen in Lösung mit großen Teilchenabständen zu denen mit kleinen, wie sie in Festkörpern vorliegen, wurde in der Rechnung durch Variation der Kastenabstände simuliert (20 nm gegenüber 0,7 nm). Der letztere Wert von 0,7 nm soll als grobe Abschätzung für die Dicke der Stabilisatorhüllen gelten, die die Halbleiterkerne voneinander trennen. Diese Annahme ignoriert gegebenenfalls die Situation in den Kristallen des Systems Cd₁₇S₄(SCH₂CH₂OH)₂₆, wo die optisch aktiven Kerne sogar kovalent miteinander verknüpft sind. Für den Cd₁₇-Cluster ergab sich bei kleinem Clusterabstand für beide Ladungsträger ein Subband (Elektron: 75 meV, Loch: 1,5 meV), wobei die (arithmetischen) Mittelpunkte dieser Bänder gegenüber den Werten für große Abstände nicht abgesenkt sind. Im Vergleich zum Elektron spannt das Loch aufgrund der vielfach höheren effektiven Masse ein wesentlich schmaleres Band auf. Um die Abstandsabhängigkeit dieser Subband-Bildung besser abschätzen zu können, wurde die Rechnung auch mit einem Abstand von 0,1 nm durchgeführt. Die Bildung der Subbänder ist für diesen hypothetischen Abstand noch deutlicher ausgeprägt (Elektron: 665 meV, Loch 118 meV). Mit der Subband-Bildung einher geht ein Absenken der Mittelpunkte dieser Bänder (Elektron: -6,5 meV, Loch: -12 meV) und somit eine Absenkung der Übergangsenergie um ca. 50 meV. Dieser Abschätzung zufolge sollte aufgrund der Kopplung der

elektronischen Systeme im Absorptionsspektrum im wesentlichen eine Verbreiterung der Banden zu erwarten sein, wenn der Abstand zwischen den Teilchen sehr klein wird. Ein Absenken der Übergangsenergien tritt zwar auf, ist aber wesentlich schwächer ausgebildet als die Verbreiterung der Banden. Bis zu einem Abstand von 0,7 nm tritt kein Absenken der Bande auf. Die Verbreiterung beträgt ca. 70 meV. Für den Cd₃₂-Cluster gilt ähnliches: Die Breite der Bänder der Ladungsträger fallen kleiner aus (ca. 40 meV bzw. 0,7 meV) als bei dem kleineren Teilchen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Ladungsträger innerhalb der größeren Teilchen weniger Einschränkung spüren, und somit weniger Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Teilchen besitzen. Dadurch verringert sich die Überlappung der Wellenfunktionen und somit die elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

Über den gesamten Bereich inner- sowie außerhalb der Potentialtöpfe sind unverändert die effektiven Massen der Ladungsträger von Cadmiumsulfid angenommen worden. Tatsächlich befindet sich aber kein Halbleitermaterial zwischen den Teilchen, sodaß in diesem Bereich mit zu kleinen effektiven Massen gerechnet wurde. Kleinere effektive Massen begünstigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger außerhalb der Teilchen und somit eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Die Wechselwirkung zwischen den elektronischen Systemen der Teilchen wird in dieser Rechnung folglich zu groß abgeschätzt.

Da experimentell eine Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs beim Transfer der Cluster aus der Lösung in einen Festkörper und keine Verbreiterung der Bande zu beobachten ist, scheint die quantenmechanische, elektronische Wechselwirkung zwischen den Teilchen keine geeignete Beschreibung der beobachteten Phänomene zu sein.

3.1.4.3 Wechselwirkende Dipole

Um klassische, polare Wechselwirkungen zwischen Clustern in Lösung mit Wechselwirkungen zwischen Clustern in Festkörpern vergleichen zu können, werden zunächst die Eigenschaften der optisch aktiven Cluster selbst und die der benachbarten Cluster betrachtet.

Polare Eigenschaften der optisch aktiven Cluster

Ein elektronischer Übergang geht mit einer bestimmten Oszillatorstärke und somit mit einem bestimmten Übergangsdipolmoment einher. Dieses Übergangsdipolmoment μ_{tr} ergibt sich aus der Oszillatorstärke f wie folgt [93]:

$$\mu_{tr} = \sqrt{\frac{3 h e^2}{8 \pi^2 m_e \nu_{max}}} \cdot f = \sqrt{2,15 \cdot 10^6 \cdot \frac{f}{\bar{\nu} [1/cm]}}$$

Die Oszillatorstärke f läßt sich aus dem Integral über die gemessene Absorptionsbande ermitteln. Mit der Annahme einer symmetrischen Glockenkurve für die Absorptionsbande erhält man [94]:

$$f = 4,3 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\bar{\nu} \approx 4,3 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{max} \cdot FWHM$$

Beispielhaft seien diese Rechnungen für die Oszillatorstärke und das Übergangsdipolmoment für einen Cluster mit einem Durchmesser von 1,4 nm (z.B. $Cd_{17}S_4(SCH_2CH(OH)CH_3)_{26}$) ausgeführt.

Bei diesem Cluster ergab sich für den ersten elektronischen Übergang aus der entsprechenden Absorptionsbande bei 293 nm ($\bar{\nu} = 34.123 \text{ 1/cm}$) mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{max} = 84.000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ [40] und einer Halbwertsbreite von 3229 cm^{-1} eine Oszillatorstärke $f = 1,17$. Ein Wert für die Oszillatorstärke größer 1 ist physikalisch nicht sinnvoll, besser als vollständig kann eine Überlappung von Wellenfunktionen nicht sein. Der Fehler liegt gegebenenfalls in der Näherung für die Integration der Absorptionsbande oder in der Vernachlässigung des Untergrundes unter der Absorptionsbande begründet. Für die weitere Rechnung wurde eine Oszillatorstärke von 1 eingesetzt. Die Oszillatorstärke nahe 1 bestätigt die Hypothese der erzwungenen, optimalen Überlappung der Wellenfunktionen der Ladungsträger aufgrund der räumlichen Begrenzung in den kleinen Halbleiterteilchen. Somit ergab sich für das Übergangsdipolmoment $\mu_{tr} = 7,9 \text{ D}$.

Für drei verschiedene Clustergrößen ergaben sich folgenden Werte für die Oszillatorstärken und die Dipolmomente:

	$\phi = 1,3 \text{ nm}$	$\phi = 1,4 \text{ nm}$	$\phi = 1,8 \text{ nm}$
Oszillatorstärke:	$f = 1$	$f = 1 (1,17)$	$f = 1 (1,18)$
Übergangsdipolmoment:	$\mu_{tr} = 7,4 \text{ D}$	$\mu_{tr} = 7,9 \text{ D}$	$\mu_{tr} = 8,4 \text{ D}$

Gemessene Dipolmomente von Nanoteilchen

Es wurden in verschiedenen Arbeitsgruppen an Halbleiter-Nanoteilchen Dipolmomente gemessen. In der Gruppe von Alivisatos wurde das Absorptionsverhalten an Ensembles von Cadmiumselenid-Teilchen mit und ohne Einfluß von elektrischen Feldern untersucht [95, 96]. Es wurde ein unpolarer Grundzustand angenommen. Im angeregten Zustand befinden sich die generierten Ladungsträger teilweise in lokalisierten Oberflächenzuständen, was zu einem Dipolmoment im angeregten Zustand führt. Eine Ausrichtung der Dipole der Teilchen mit dem E-Feld führt zu einer Absenkung, eine Ausrichtung gegen das E-Feld zu einer Anhebung der Übergangsenergie. Bei dem Teilchenensemble können die Dipole der Teilchen alle Orientierungen zum angelegten E-Feld haben, und eine Verbreiterung der Absorptionsbande ist die Folge. Über die Verbreiterung der Bande konnte auf die Größe des Dipolmoments geschlossen werden. Delokalisierte Elektronen und an der Oberfläche lokalisierte Löcher beschreiben die ermittelten Größen der Dipolmomente hinreichend. Diese sind in Abb. 3.1-43 als Funktion der Teilchengröße graphisch dargestellt, wobei die Autoren einen Fehler um den Faktor 2 einräumen. Ein Rückgang der Stärke der Dipolmomente bei sehr großen Teilchen wurde dadurch erklärt, daß Festkörper-Eigenschaften zunehmend relevant werden, und die Exzitonen im Festkörper polarisierbar sind, aber kein Dipolmoment tragen.

In der Gruppe von Guyot-Sionnest wurden Lösungen von Cadmiumselenid-Teilchen als Dielektrikum in einem parallelen Plattenkondensator plaziert und die Impedanz des Kondensators frequenzabhängig gemessen [97, 98]. Über die dielektrische Funktion konnte auf die Dipolmomente der Teilchen geschlossen werden. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Dipolmomente von dem Teilchendurchmesser. Um zu klären, ob die Ursache dieser Dipolmomente in der anisotropen, hexagonalen Kristallstruktur der Cadmiumselenid-Teilchen begründet ist, wurden in analoger Weise auch Zinkselenid-Teilchen mit isotroper, kubischer Kristallstruktur vermessen. Hierbei ergaben sich ähnlich große Dipolmomente und erneut eine lineare Abhängigkeit von dem Teilchendurchmesser. Auch diese gefundenen Dipolmomente für die Cadmiumselenid- und Zinkselenid-Teilchen sind in Abhängigkeit von der Teilchengröße in Abb. 3.1-43 graphisch dargestellt. Deutlich abweichend von der Erklärung von Colvin/Alivisatos wurden als Ursache der Dipolmomente an der Oberfläche lokalisierte Ladungen im Grundzustand diskutiert. An metallischen Nanoteilchen, bei denen Ladungsträger über das Teilchenvolumen delokalisiert bleiben, wurden keine Dipolmomente gefunden, was die Autoren als weiteren Beleg für ihre Interpretation anführen.

Auch in der Arbeitsgruppe von Bawendi wurden Dipolmomente an Halbleiter-Nanoteilchen gemessen [99, 100]. Hierbei wurde die Emission einzelner Cadmiumselenid-Teilchen in Abwesenheit und in Gegenwart elektrischer Felder untersucht. Da in diesen Arbeiten nicht an Teilchenensembles gemessen wurde, führt die unterschiedliche Orientierung der Dipole zum äußeren E-Feld nicht zu einer Verbreiterung des optischen Übergangs (siehe oben), sondern zu einer Verschiebung des Emissions-Übergangs. Anhand dieser Verschiebung konnte auf die Größe des Dipolmoments des angeregten Zustandes geschlossen werden. Auch ohne angelegtes Feld traten spontane

energetische Verschiebungen der Emission auf. Erklärt wurde dieses Phänomen durch lokalisierte Ladungsträger an den Oberflächen der Teilchen, die auch ohne äußeres elektrisches Feld ein lokales Feld im Inneren des Teilchens generieren, und welches die energetische Verschiebung der Emission verursacht ("internal Stark effect"). Auch diese Daten sind in Abb. 3.1-43 gezeigt.

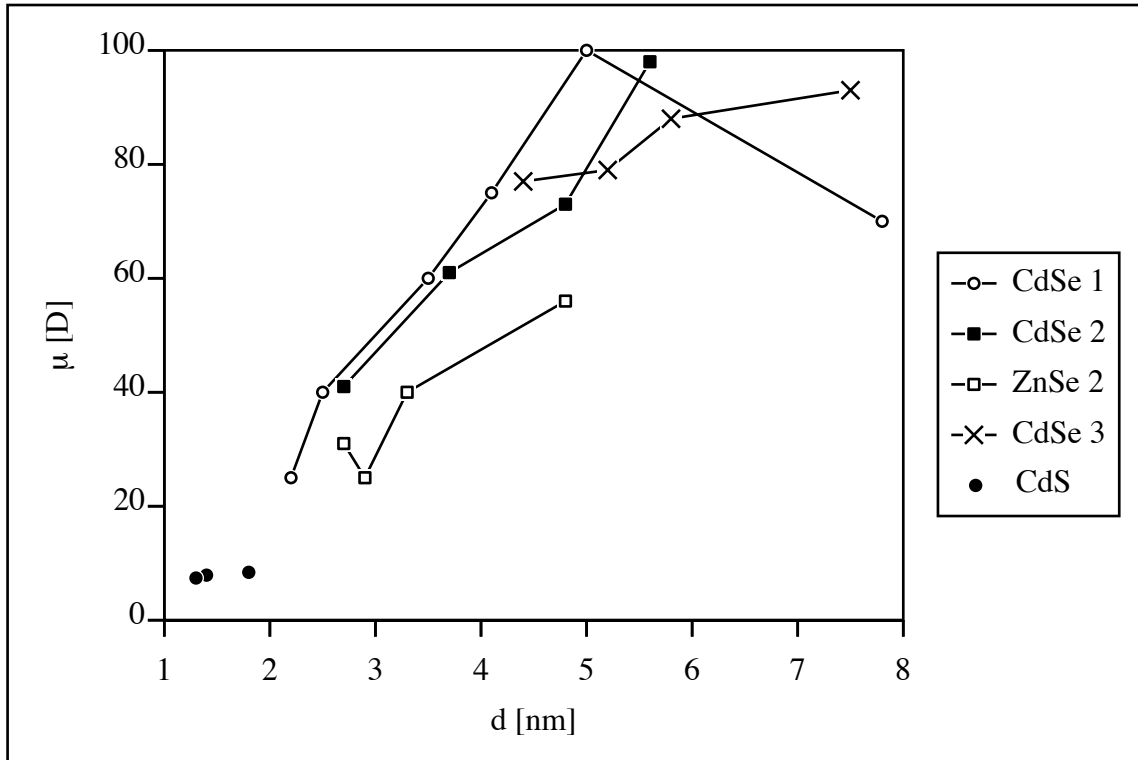


Abb. 3.1-43: Gemessene Dipolmomente an Halbleiter-Nanoteilchen im Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten Übergangsdipolmomenten. Die Zahlen in der Legende beziehen sich auf die verschiedenen Quellen: (1) Alivisatos et al. [96], (2) Guyot-Sionnest et al. [98], (3) Bawendi et al. [99, 100]

Die Größenabhängigkeit der gemessenen Dipolmomente folgen einem mehr oder weniger linearen Verlauf [96, 99, 100], und die in dieser Arbeit errechneten Dipolmomente fügen sich gut in diese lineare Größenabhängigkeit ein.

Polarisierbarkeit der benachbarten Cluster

In Ermangelung von gemessenen Polarisierbarkeiten der Cluster wurden diese aus der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante ϵ des makrokristallinen Materials abgeleitet. (Es muß die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante herangezogen werden, da optische Übergänge betrachtet werden.) Nach Clausius und Mossotti gilt der folgende Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Polarisierbarkeitsvolumen α' [93]:

$$\alpha' = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \cdot \frac{3 \epsilon_0}{N} \cdot \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \approx 0,6 \cdot V \cdot \frac{3}{4 \pi} = 0,6 \cdot r^3$$

mit N = Teilchendichte (Teilchen pro Volumen) $\approx 1/V$ (Volumen pro Teilchen)

Dadurch, daß für die Teilchendichte das reziproke Volumen eingesetzt wird, wird die Packungsdichte der Teilchen vernachlässigt. Für die Annahme einer dichtesten Kugelpackung ergäbe

sich ein um den Faktor $1/0,74 = 1,4$ größeres Polarisierbarkeitsvolumen. Die Packungsdichten der Cluster sind nur für die kristallinen Systeme bekannt und werden im Zuge einer einheitlichen Betrachtung vernachlässigt. Der Fehler hierdurch sollte den Faktor 2 nicht überschreiten und wird nicht weiter diskutiert.

Für den Cd_{17} -Cluster ($\varnothing = 1,4 \text{ nm}$) ergab sich mit einem Volumen von $V = 1437 \text{ \AA}^3$ und der Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 5,5$ (makrokristallines CdS [83]) ein Polarisierbarkeitsvolumen von $\alpha' = 205,8 \text{ \AA}^3$. Dieser Wert erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß das Polarisierbarkeitsvolumen in etwa dem Teilchenvolumen entsprechen sollte.

Es ergaben sich für die drei Clustergrößen folgende Polarisierbarkeitsvolumen:

$$\begin{array}{ccc} \varnothing = 1,3 \text{ nm} & \varnothing = 1,4 \text{ nm} & \varnothing = 1,8 \text{ nm} \\ \text{Polarisierbarkeitsvolumen: } \alpha' = 164,8 \text{ \AA}^3 & \alpha' = 205,8 \text{ \AA}^3 & \alpha' = 437,4 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

Wechselwirkung zwischen den Dipolen benachbarter Cluster

Das Übergangsdipolmoment des optisch aktiven Clusters induziert Dipolmomente in den benachbarten Clustern. Die Größen der induzierten Dipolmomente ergeben sich dabei aus den Polarisierbarkeitsvolumen der Cluster in der Umgebung. Abb. 3.1-44 zeigt schematisch die Wechselwirkung zwischen diesen Dipolen:

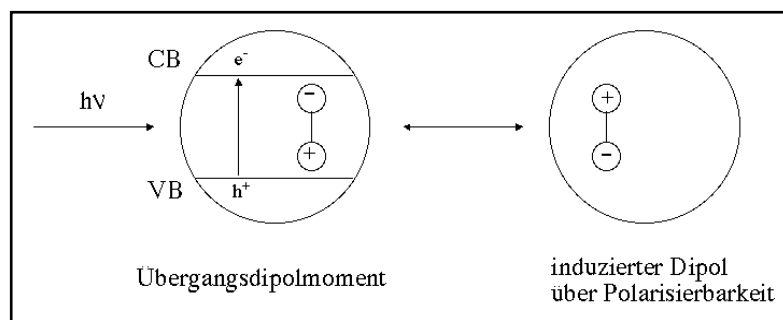


Abb. 3.1-44: Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen dem Übergangsdipolmoment in einem absorbierenden Cluster und einem induzierten Dipol in einem benachbarten Cluster

Für die potentielle Energie zwischen einem Dipol μ_1 und einem induzierten Dipol α'_2 gilt abhängig von dem Abstand folgender Zusammenhang [93]:

$$E_{\text{pot}} = - \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{\pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^6}$$

Mit der Annahme einer dichtesten Kugelpackung ist ein optisch aktiver Cluster von 12 Clustern umgeben, und die Stabilisierung dementsprechend 12 mal so hoch.

Abb. 3.1-45 zeigt die resultierende potentielle Energie für die drei Clustergrößen mit zwölf Nachbarn in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen den Clustern (Kern-Kern).

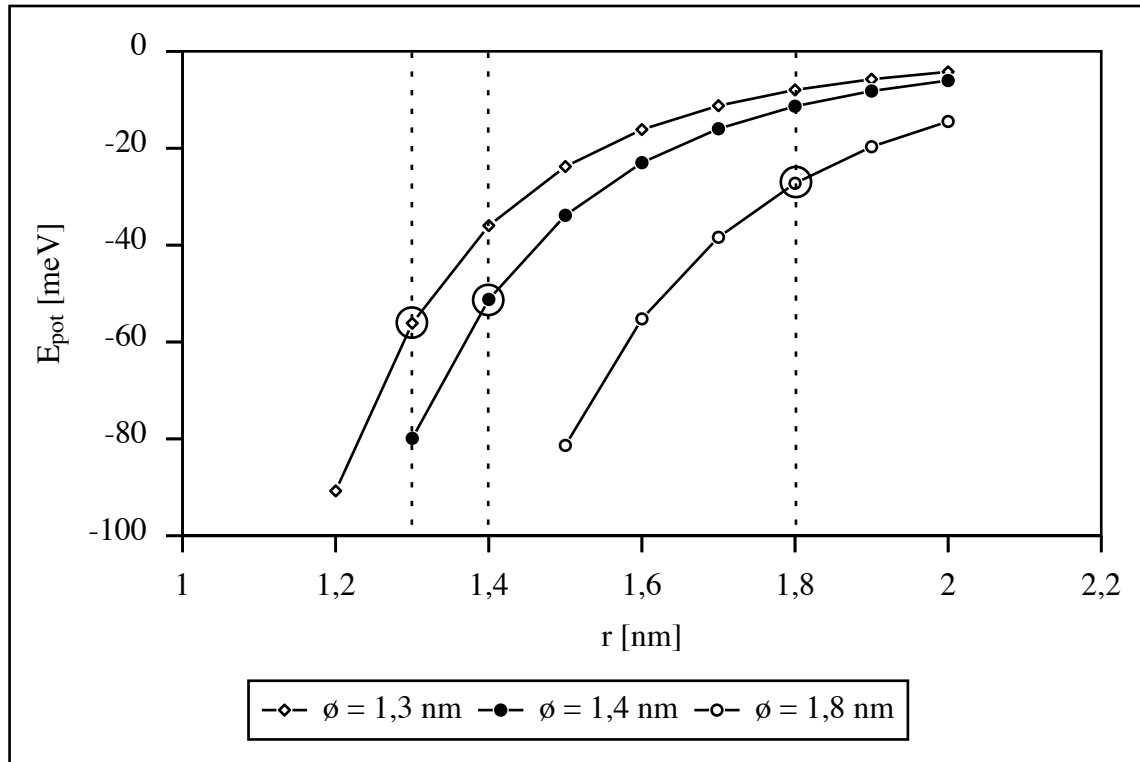


Abb. 3.1-45: Potentielle Energie zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen den wechselwirkenden Dipolen. Modellrechnung für Cluster der Größen $\phi = 1,3 \text{ nm}$, $\phi = 1,4 \text{ nm}$ und $\phi = 1,8 \text{ nm}$.

Es ist ersichtlich, daß größere Teilchen mit größeren Übergangsdipolmomenten und größeren Polarisierbarkeiten auch stärkere Wechselwirkungen zwischen den Dipolmomenten zeigen als kleinere Teilchen. Mit der Annahme, die wechselwirkenden Dipole wären im Zentrum der Cluster lokalisiert, ergibt sich bei dichtester Packung ein Abstand zwischen den Dipolen entsprechend dem Durchmesser der Teilchen. Diese Abstände sind für die drei Clustergrößen als gestrichelte Linien in Abb. 3.1-43 mit eingezeichnet. Für diese Abstände ergeben sich die die folgenden potentiellen Energien. Zum Vergleich sind auch die experimentell gefundenen Rotverschiebungen der ersten elektronischen Übergänge für die kompakten Schichten aufgeführt.

	$\phi = 1,3 \text{ nm}$	$\phi = 1,4 \text{ nm}$	$\phi = 1,8 \text{ nm}$
potentielle Energie:	$E_{\text{pot}} = -56,1 \text{ meV}$	$E_{\text{pot}} = -51,2 \text{ meV}$	$E_{\text{pot}} = -27,2 \text{ meV}$
Exp. - kompakte Schicht:	$\Delta E = 203 \text{ meV}$	$\Delta E = 29 \text{ meV}$	$\Delta E = 12 \text{ meV}$

Für die kristallinen Systeme sind die exakten Volumina der Teilchen durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zugänglich. Es ergaben sich für den Cd_{17} - bzw. den Cd_{32} -Cluster Tetraeder mit den Kantenlängen 1,5 nm bzw. 1,9 nm [40, 41] und somit wesentlich kleinere Volumina als aus der Berechnung mit sphärischen Teilchen. Hieraus resultieren kleinere Polarisierbarkeitsvolumen und folglich auch kleinere potentielle Energien der wechselwirkenden Dipole:

	$\phi = 1,4 \text{ nm}$	$\phi = 1,8 \text{ nm}$
Polarisierbarkeitsvolumen:	$\alpha' = 57,0 \text{ \AA}^3$	$\alpha' = 106,9 \text{ \AA}^3$
potentielle Energie:	$E_{\text{pot}} = -14,2 \text{ meV}$	$E_{\text{pot}} = -6,7 \text{ meV}$

Die experimentell gefundene Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs bei Clustern in Nachbarschaft mit weiteren Clustern im Vergleich zu Clustern in Lösungsmittel-Umgebung kann mit einem Modell von wechselwirkenden Dipolen erklärt werden. Hierbei wird das Übergangsdipolmoment eines absorbierenden Clusters durch induzierte Dipole in benachbarten Clustern stabilisiert. Diese Stabilisierung der Übergangsdipolmomente führt zu einer Rotverschiebung des entsprechenden energetischen Übergangs. Es bestätigt sich die experimentell gefundene Abhängigkeit der Rotverschiebung von der Teilchengröße: Der Effekt ist bei kleineren Teilchen stärker ausgeprägt als bei größeren. Die Abschätzung der absoluten Werte ist mit vielen Annahmen behaftet, liegt aber in vergleichbarer Größenordnung mit den experimentell beobachteten Werten. So wird z. B. für den Cd_{17} - und den Cd_{32} -Cluster mit der Annahme sphärischer Teilchen der Effekt etwa um den Faktor 2 überschätzt, durch den Einsatz der exakten Tetraeder-Morphologie etwa um den Faktor 2 unterschätzt. Der Rechnung für die kleinste betrachtete Clustergröße ($\varnothing = 1,3 \text{ nm}$) ergibt dem Experiment entsprechend den stärksten Effekt, der absolute Wert bleibt jedoch selbst mit der Annahme eines sphärischen Teilchens deutlich unter dem experimentell gefundenen Wert.

Bei dem angewendeten Modell wird von wechselwirkenden Punktdipolen ausgegangen, bei denen der Abstand zwischen den Polen des Dipols sehr viel kleiner ist als der Abstand zwischen den wechselwirkenden Dipolen. Diese Voraussetzung ist in dem beschriebenen Fall deutlich nicht erfüllt. Hier werden Dipole berücksichtigt, die sich über Teilchen erstrecken, die fast in direktem Kontakt miteinander stehen. Gegebenenfalls müßte bei so kleinen Abständen zwischen den Dipolen eine Betrachtung von wechselwirkenden Monopolen zugrunde gelegt werden, die dann eine Abstandsabhängigkeit von $1/r$ und eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Clustern ergeben würde. Darüber hinaus wird der induzierte Dipol im Mittelpunkt der benachbarten Cluster angenommen. Gegebenenfalls wird aber schon an der Oberfläche Materie polarisiert, wodurch der Abstand zwischen ursprünglichem Dipol und induziertem Dipol in dieser Betrachtung überschätzt wird. Auch dadurch sollte die tatsächliche Wechselwirkung der Dipole stärker ausfallen, als in diesem Modell angenommen. Des weiteren besteht große Unsicherheit in der Beschreibung der inneren Struktur der Schicht: Ob eine dichteste Packung mit einer Koordinationssphäre von zwölf benachbarten Clustern realistisch ist, konnte nicht geklärt werden.

Wechselwirkung mit permanenten Dipolen

Was die eventuelle Wechselwirkung des Übergangsdipolmoments mit permanenten Dipolen durch die benachbarten Cluster anbelangt, so scheint eine quantitative Betrachtung nicht aussichtsreich, da ungewiß blieb, ob eher der angeregte oder der Grundzustand des optisch aktiven Clusters stabilisiert wird. Des weiteren ist bei der Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen die Orientierung der Dipole zueinander von großer Wichtigkeit. Sowohl die Orientierung der Dipole in den Clustern, als auch die Orientierung der Cluster zueinander in den Schichten oder Kristallen konnte nicht geklärt werden. Von einer weiteren Betrachtung der Wechselwirkung mit permanenten Dipolen in benachbarten Clustern ist somit abgesehen worden.

3.1.4.4 Zusammenfassung der theoretischen Betrachtungen

Um die Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs beim Vergleich der Cluster in Festkörpern mit direktem Kontakt zueinander gegenüber den Clustern in Lösung mit großen Abständen zwischen den Clustern zu beschreiben, wurden verschiedene Ansätze verfolgt.

Die Einflüsse der geänderten Polaritäten der wechselnden Umgebung beim Übergang von den Clustern in Lösung zu den Clustern in Festkörper können durch einen quantenmechanischen Ansatz mit Hilfe des „Teilchen-im-Kasten“-Modells mit endlichen Potentialbarrieren berücksichtigt werden. Hierbei werden für die Umgebungen der Cluster die Dielektrizitätskonstanten und die effektiven Massen der Ladungsträger von Wasser bzw. makrokristallinem Cadmiumsulfid eingesetzt. Um den Teilchencharakter der betrachteten Cluster zu erhalten, werden die Potentialbarrieren an den Clustergrenzen nicht variiert. Es ergibt sich für die Festkörper-Umgebung eine höhere Übergangsenergie als für die Lösungsmittel-Umgebung. Somit kann der Einfluß der Polarität der Umgebung als Ursache für die beobachtete Rotverschiebung ausgeschlossen werden.

Ein anderer quantenmechanischer Ansatz betrachtet die Überlappung der Wellenfunktionen benachbarter Teilchen bei geringem Abstand zwischen den Teilchen. Diese elektronische Wechselwirkung läßt die Bildung von Subbändern für die energetischen Zustände der Ladungsträger bei kleinem Teilchenabstand erwarten. Jedoch wird die energetische Lage der Banden dabei sehr wenig beeinflußt; die Rotverschiebung des ersten elektronischen Übergangs bei kleinen Teilchenabständen fällt im Vergleich zu der Verbreiterung der Bande sehr schwach aus. Experimentell wird jedoch eine deutliche Verschiebung, nicht aber eine Verbreiterung der Banden gefunden. Auch die Kopplung der elektronischen Systeme der Cluster kann somit als Erklärung der beobachteten Rotverschiebung ausgeschlossen werden.

Hingegen läßt sich die beobachtete Rotverschiebung für die kompakten Schichten über die klassische Betrachtung von wechselwirkenden Dipolen erklären. Hierbei wird das Übergangsdipolmoment eines optisch aktiven Clusters bei der Absorption durch die Induktion von Dipolmomenten in benachbarten Clustern stabilisiert. Die errechneten Werte für die Übergangsdipolmomente und Polarisierbarkeiten entsprechen den Erwartungen. Entsprechend dem Experiment werden größere Verschiebungen für kleinere Teilchen gefunden. Die errechneten Werte für die Verschiebung liegen mit dem Faktor 2 um die experimentell ermittelten Werte.

Die wesentlich größere Verschiebungen, die bei der Untersuchung der kristallinen Materialien auftreten, deutet auf wesentlich stärkere Wechselwirkungen der Dipole hin. Diese können durch stärkere Bindungen der Cluster oder gar in der kovalenten Verknüpfung, wie sie bei den Cd₁₇-Clustern auftreten, erklärt werden. Diese stärkeren Bindungen zwischen den Clustern ermöglichen eine zusätzliche elektronische Wechselwirkung, die spektroskopisch neben der starken Verschiebung der Absorptionsbanden in der Verbreiterung der Banden beobachtbar ist.

3.2 Untersuchungen zu elektronischen Übergängen im Röntgenbereich

Auch bei der Absorption von Röntgenquanten werden in einem Halbleiter Elektronen angeregt. Allerdings können mit Strahlung im Röntgenbereich im Gegensatz zu der im UV/Vis-Bereich nicht nur Elektronen aus dem Valenzband, sondern auch die aus kernnahen, atomaren Niveaus erreicht werden. Mit der Photoelektronenspektroskopie werden die Bindungsenergien der Elektronen in den entsprechenden Energie-Niveaus ermittelt. (Die Photoelektronenspektroskopie wird in Kap. 3.2.2 beschrieben.) Abb. 3.2-1 zeigt ein Photoelektronen-Übersichtsspektrum eines Cadmiumsulfid-Nanoteilchens bei Anregung mit einer Energie von 577 eV.

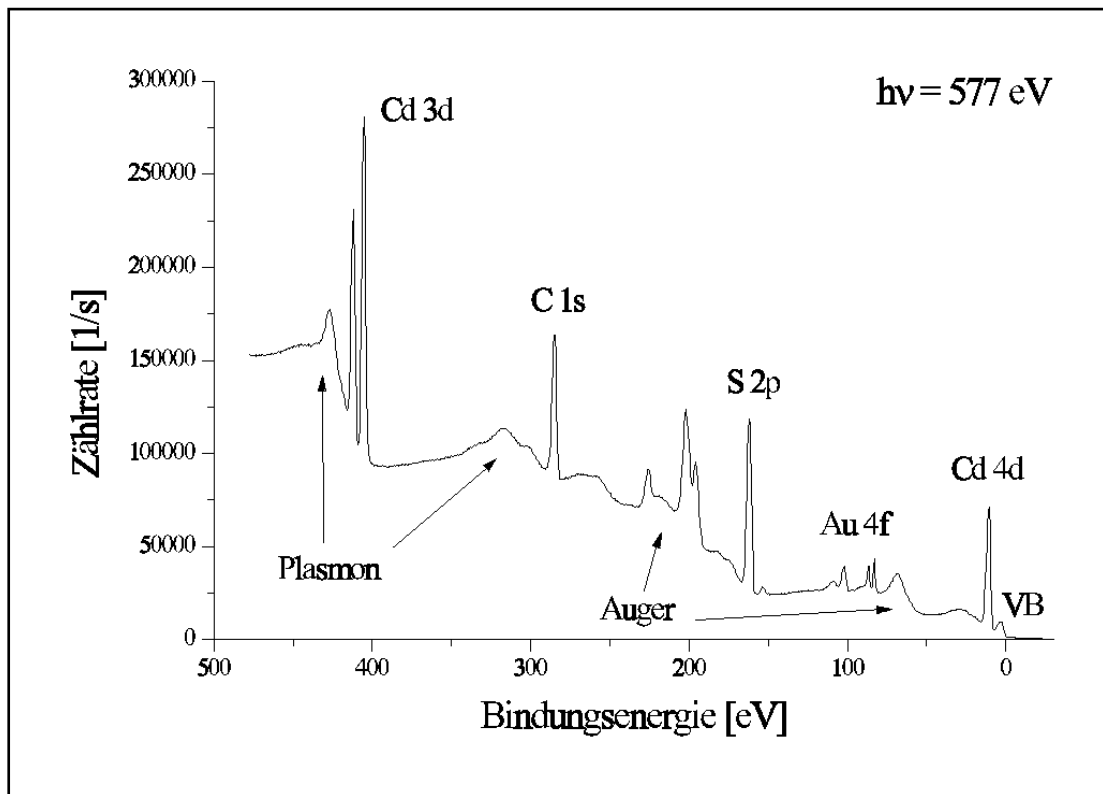


Abb. 3.2-1: Photoelektronen-Übersichtsspektrum von CdS-Nanoteilchen bei Anregung mit 577 eV

Neben den Signalen der Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters bei Bindungsenergien kleiner 10 eV sind auch Elektronen aus inneren Schalen der Atome, wie z. B. aus dem 1s-Niveau des Kohlenstoffs ($E_{\text{bind}} \approx 290$ eV) oder vom Cadmium-3d-Niveau ($E_{\text{bind}} \approx 410$ eV), zu sehen. Neben den Atomen aus dem Nanoteilchen (Cd, S, C) werden auch solche aus dem Substrat detektiert (Au 4f - 80 eV). Die mit „Plasmon“ bezeichneten Banden sind auf Elektronen zurückzuführen, die beim Austritt aus dem Kristalliten Energie auf die Gerüstschwingung des Kristallgitters übertragen, dadurch mit geringerer Energie austreten und somit eine höhere Bindungsenergie vortäuschen. Die mit „Auger“ bezeichneten Banden stammen von Elektronen, auf die über Sekundärprozesse Energie übertragen worden war.

Da bei der Röntgenspektroskopie die spektroskopierten Übergänge an atomaren, stark lokalisierten Zentren stattfinden, sind diese Methoden auch empfindlich auf die lokalen chemischen Umgebungen der Atome. Unterschiedliche Bindungsverhältnisse und Koordinationssphären der Atome zeigen in den resultierenden Spektren Signale verschiedener Bindungsenergien. Somit bietet die Röntgenspektroskopie eine hervorragende Möglichkeit zur Charakterisierung von Teilchen, die aus verschiedenen Bereichen mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen aufgebaut sind. Mit dem Halbleiterkern und der Stabilisatorhülle besitzen Halbleiter-Nanoteilchen zwei Bereiche unterschiedlicher chemischer Umgebung, wobei viele physikalische Eigenschaften durch beide Bereiche bestimmt werden. Hingegen werden die chemischen Eigenschaften der Halbleiter-Nanoteilchen und somit die Wechselwirkungen mit den Umgebungen hauptsächlich durch die chemische Natur der Oberfläche vorgegeben. In Kap. 2.2 wurde bereits erwähnt, daß Nanoteilchen mit identischen Halbleiter-Kernen aber mit unterschiedlichen Stabilisatoren deutlich unterschiedliches Löslichkeitsverhalten zeigen und zu unterschiedlichen kristallinen Überstrukturen führen. Somit ist die Untersuchung der Ober- bzw. Grenzflächen der Teilchen von großer Bedeutung für die Entwicklung neuer Materialien aus oder mit Nanoteilchen, und röntgenspektroskopische Methoden sind hierfür besonders geeignet.

Besonderes Interesse erfahren auch sogenannte Kern-Schale-Teilchen (core-shell-systems), bei denen der Halbleiterkern mit einem anderen Halbleitermaterial beschichtet vorliegt, welches dann wiederum von der Stabilisatorhülle umgeben ist. Auch bei diesen sogenannten Nanoheterostrukturen liegen demnach verschiedene Bereiche unterschiedlicher chemischer Umgebung vor, die mit röntgenspektroskopischen Methoden untersuchbar sind. Diese Teilchen zeigen überraschende optoelektronische Eigenschaften. Beispielhaft seien Cadmiumselenid-Teilchen erwähnt, deren Lumineszenz-Quantenausbeute bei Raumtemperatur von 10 % auf mehr als 50 % ansteigt, wenn eine Schicht aus Cadmiumsulfid epitaktisch aufgewachsen wird [101]. Analoge Kern-Schale-Teilchen wurden mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ auf CdS-Teilchen [15], CdS auf HgS-Teilchen [102], CdSe auf CdS-Teilchen (auch CdS auf CdSe-Teilchen) [103], ZnSe auf CdSe-Teilchen [104], ZnS auf CdSe-Teilchen [105, 106] und CdS auf HgTe-Teilchen [107] präpariert. Am interessantesten sind die sogenannten Nano-Zwiebeln. Bei diesen liegen auf einem CdS-Teilchen zunächst eine bis drei Monolagen HgS epitaktisch aufgewachsen vor, die dann wiederum von mehreren Monolagen CdS bedeckt sind. Somit wurde eine zweidimensionale Schicht eines Materials kleinerer Bandlücke ($E_{G, \text{HgS}} = 0,5 \text{ eV}$) in einem Nanoteilchen größerer Bandlücke ($E_{G, \text{CdS}} = 2,5 \text{ eV}$) präpariert. Diese Systeme sind bezüglich ihrer Struktur und ihrer photophysikalischen Eigenschaften gründlich untersucht [85, 108-111], und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. Vor kurzem wurde eine weitere Nanoheterostruktur präpariert, wobei eine Cadmiumsulfid-Schicht in ein Zinksulfid-Teilchen eingelagert wurde [112]. Es wird deutlich, daß zum Verständnis solch komplexer Systeme Untersuchungsmethoden angewandt werden müssen, die gezielt einzelne Bereiche charakterisieren können.

Durch Analyse der Feinstruktur von Röntgen-Absorptionssignalen (EXAFS) von thiolstabilisierten Cadmiumtellurid-Teilchen konnten so z. B. die unterschiedlichen Koordinationssphären des Cadmiums im Halbleiterkern und in Nachbarschaft zum thiolischen Stabilisator an der Teilchenoberfläche gleichzeitig in einem Experiment untersucht werden [63]. In ähnlicher Weise konnten an verschiedenen Cadmiumchalkogenid-Nanoteilchen die unterschiedlichen Einbauplätze für Selen im Kern und in der Stabilisatorhülle [113] bzw. die Elemente Cadmium, Selen und Tellur nachgewiesen werden [114].

Für Untersuchungen in dem Energiebereich weicher Röntgenstrahlen (15 - 1000 eV) ist die Synchrotronstrahlung aufgrund der kontinuierlichen, hohen Intensität der Strahlung über einen weiten Energiebereich besonders geeignet.

Die im folgenden gezeigten Experimente wurden in einem Energiebereich um 160 eV durchgeführt. Dort lassen sich die Übergänge aus dem Schwefel 2p-Niveau untersuchen. Schwefel kommt in den untersuchten Nanoteilchen im Cadmiumsulfid-Gitter des Halbleiterkerns und in der Stabilisatorhülle vor. Diese unterschiedlichen chemischen Umgebungen lassen eine Untersuchung der verschiedenen Einbauplätze der Schwefel-Atome mit röntgenspektroskopischen Methoden zu.

3.2.1 Röntgen-Absorptionsspektroskopie

Bei der Röntgen-Absorption werden die Elektronen in unbesetzte Zustände oder in das Vakuum-Niveau angeregt. Während die Anregung in unbesetzte Zustände zu Absorptionsbanden im Spektrum führt, resultiert die Anregung ins Vakuumniveau in Absorptionskanten, da die über die Bindungsenergie der Elektronen hinausgehende Energie als kinetische Energie von dem austretenden Elektron übernommen wird.

Es werden verschiedene spektroskopische Methoden angewendet. So können im klassischen Sinne Transmissionsspektren aufgenommen werden. Hierbei wird die Probe durchstrahlt und die transmittierte Strahlung gemessen. Es können aber auch die elektrischen Signale der austretenden Elektronen mit sphärischer Integration um die Probe (total electron yield) oder der nachfließende Strom in die Probe (sample current) aufgezeichnet werden.

Zur Abschätzung von Strahlenschäden an der Probe wurde an verschiedenen Meßplätzen mit unterschiedlichen Strahlungsintensitäten gemessen.

Präparation der Schichten

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß analog zur Beschichtung von Quarzsubstraten mittels Schleuderbeschichtung auch homogene Schichten zur Untersuchung mit Röntgenstrahlung aufgebaut werden können [60]. So wurden in DMF gelöste Proben auf Aluminiumfolien aufgebracht. Um möglichst viel Material zu deponieren, wurden analog zur Beschichtung von Quarz-Substraten konzentrierte Lösungen der Systeme zum Beschichten eingesetzt. Die in der Werkstatt des HASYLAB/DESY gefertigten Probenhalter bestanden aus einer quadratischen Aluminiumplatte von 2 cm Kantenlänge mit einer zentrischen Bohrung von 1 cm Durchmesser. Diese Bohrung war mit einer 100 nm starken Aluminiumschicht überspannt. Zur Stabilisierung der Folie wurde sie mit einem Kupfernetz unterlegt. Um diesen Probenhalter auf dem Schleuderbelacker fixieren zu können, wurde er auf ein Glasplättchen geklebt, welches nach dem Beschichten wieder entfernt wurde. Zum Beschichten wurden 40 µl der Lösung in DMF auf die Folie gebracht und etwa eine Minute bei 3000 U/min geschleudert. Die Proben wurden anschließend bei Raumtemperatur mehrere Tage im Dunkeln getrocknet.

Kontrolle der Homogenität und Stabilität der Schichten

Bei fester Photonenenergie (164 eV) wurde ein Absorptionsprofil des Probenplättchens erstellt. Hierfür wurde das Probenplättchen mit Hilfe eines Schrittmotors relativ zum Strahl bewegt. Innerhalb der Meßbohrung war eine homogene Absorption des Clustermaterials erkennbar. Um die Stabilität der Proben zu kontrollieren, wurde eine Schicht über einen Zeitraum von einem halben Jahr im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert und anschließend erneut vermessen. Es zeigten sich keine signifikanten Veränderungen im Spektrum.

Röntgen-Absorptionsspektroskopie an Clusterschichten verschiedener Clustergrößen

Abb. 3.2-2 zeigt Röntgen-Absorptionsspektren aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante von Proben verschiedener Teilchengröße, aber mit weitgehend gleichem Stabilisator [115].

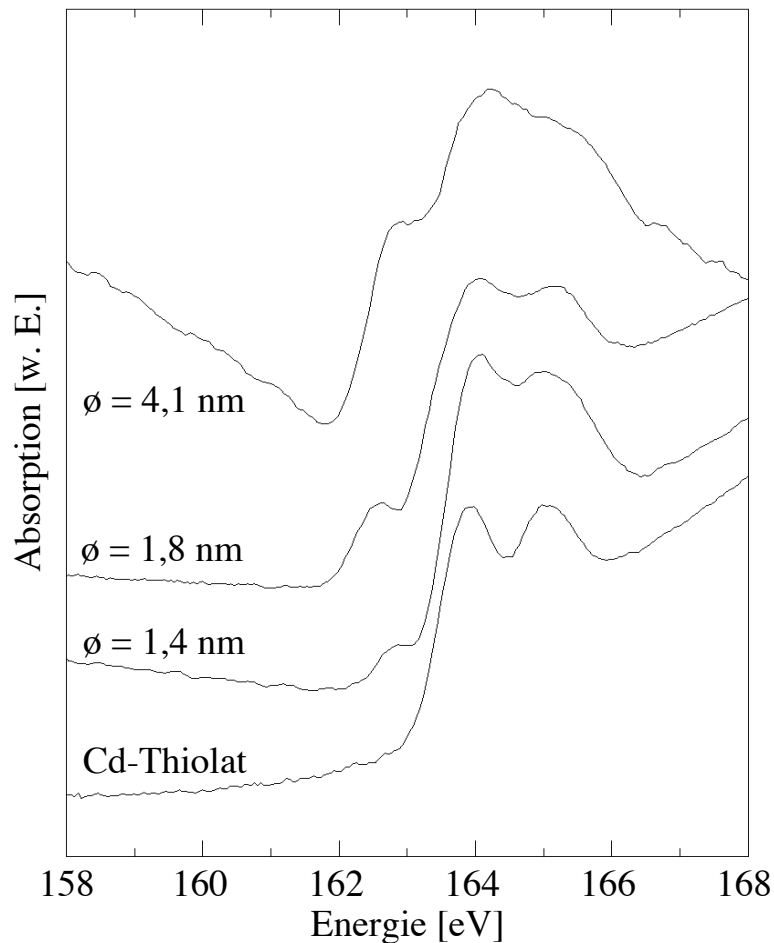


Abb. 3.2-2: Röntgen-Absorptionsspektren von Nanokristallen verschiedener Teilchengröße aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante

$\varnothing = 4,1 \text{ nm}$ - Probe 6; Stabilisator: 1-Thioglycerin

$\varnothing = 1,8 \text{ nm}$ - $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}$;

Stabilisator: 1-Mercapto-2-propanol

$\varnothing = 1,4 \text{ nm}$ - $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{26}$;

Stabilisator: 1-Mercapto-2-propanol

Cd-Thiolat - Probe 1; Stabilisator: 1-Mercapto-2-propanol

Hierbei wurde davon ausgegangen, daß es sich um eine

Schicht aus Cadmium-Thiolat ohne Clusteraufbau handelt.

Es wurde die Röntgen-Absorption von kernnahen Elektronen des Schwefels an der 2p-Kante beobachtet. Die Zielniveaus der Übergänge wurden nicht weiter bestimmt. Schwefel kommt in den untersuchten Proben entweder als sulfidischer Schwefel aus dem Inneren der Cadmiumsulfid-Cluster oder als thiolischer Schwefel als Bestandteil des organischen Stabilisators vor. Die Unterschiede der chemischen Bindungsverhältnisse zeigen sich auch in der energetischen Lage des Röntgen-Absorptionssignals. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs gegen-

über Cadmium ist die Elektronendichte am thiolischen Schwefel mit der kovalenten Bindung zum Kohlenstoff gegenüber den sulfidischen Schwefelatomen, die ionisch an Cadmium gebunden vorliegen, erniedrigt. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß das Schwefel-2p-Niveau aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Energiewerte aufgespalten vorliegt ($S 2p_{1/2}$ und $S 2p_{3/2}$). Diese Aufspaltung beträgt 1,2 eV [55, 56]. Die resultierende Aufspaltung des S 2p-Niveaus in vier Energieniveaus ist in Abb. 3.2-3 schematisch veranschaulicht.

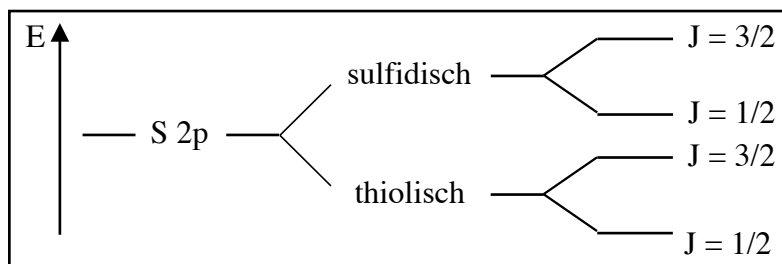


Abb. 3.2-3: Schematische Darstellung der Aufspaltung des S 2p-Niveaus in vier Zustände aufgrund zweier Schwefel-Spezies und der Spin-Bahn-Aufspaltung

Die Signale des thiolischen Schwefels und die Spin-Bahn-Aufspaltung sind gut bei dem untersuchten Cadmium-Thiolat zu finden (163,9 eV und 165,0 eV). Bei dieser Probe wird davon ausgegangen, daß nach dem Wiederauflösen in DMF und dem Abscheiden als kompakte Schicht Cadmium-Thiolat ohne Cluster-Struktur vorliegt (siehe Kap. 2.2). Somit sollte nur eine Schwefel-Spezies vorhanden sein, nämlich der thiolische Schwefel aus dem Stabilisator, und das Signal dieses Schwefels ist energetisch aufgespalten in die beiden Zustände $J = 1/2$ und $J = 3/2$. Die gemessene Aufspaltung liegt bei 1,1 eV und entspricht somit etwa dem Literaturwert. Die Entartung dieser Zustände sollte eine Gewichtung des Signals von 2 zu 1 erwarten lassen. Diese Gewichtung ist in der Messung zu finden, wenn der unter den Signalen liegende Untergrund berücksichtigt wird.

Beim Übergang zu größeren Teilchen tritt auf der niederenergetischen Seite der Signale des thiolischen Schwefels ein neues Signal auf, das bei den größeren Cluster-Spezies immer deutlicher hervortritt (162,7 eV beim Cd_{17} -Cluster, siehe Abb. 3.2-2). Dieses Signal ist dem sulfidischen Schwefel aus dem Inneren der Cluster zuzuordnen. Das 2p-Niveau ist auch hier, wie oben beschrieben, durch die Spin-Bahn-Kopplung energetisch aufgespalten und mit dem Dublett des thiolischen Schwefels überlagert. Der Übergang aus dem $S 2p_{1/2}$ -Zustand des sulfidischen Schwefels ist mit der gegebenen Energieauflösung nicht vom niederenergetischen Übergang des thiolischen Schwefels (aus dem $S 2p_{3/2}$) zu unterscheiden und erscheint daher als isoenergetische Superposition bei 164 eV. Es ergibt sich kein Dublett-Dublett-Muster, sondern ein Triplet, wobei sich bei dem mittleren Signal die Intensitäten addieren.

Mit zunehmender Clustergröße nimmt der Anteil des sulfidischen Schwefels aus dem Inneren mengenmäßig immer mehr zu. Dieser Effekt ist im Spektrum daran zu erkennen, daß die Intensitäten des niederenergetischen sowie des mittleren Signals im Verhältnis zu der des höherenergetischen weiter zunehmen.

Kontrolle der Zuordnung der Signale

Zur Kontrolle der Zuordnung der Signale wurde in analoger Weise ein reines Natrium-Thiolat (Thioglycerin) an der S 2p-Kante vermessen:

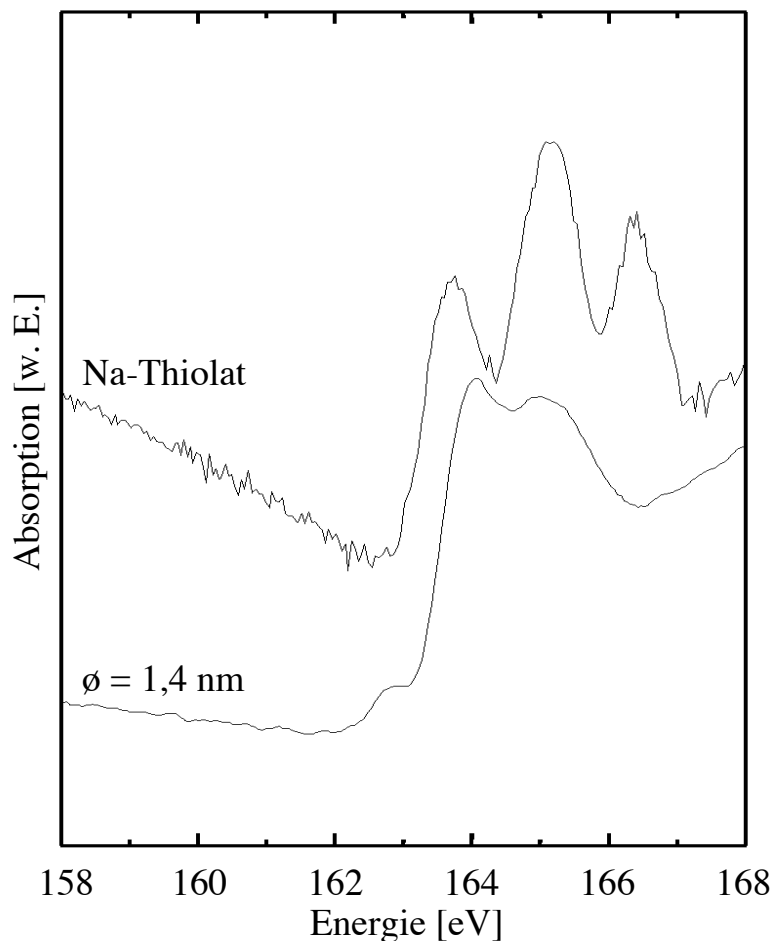


Abb. 3.2-4: Röntgen-Absorptionsspektren von Natrium-Thiolat und der Cd₁₇-Cluster-Probe aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante

Das Spektrum des Natrium-Thiolats ist im Vergleich mit dem Spektrum des Cd₁₇-Clusters dargestellt. Die ersten beiden niederenergetischen Banden des Natrium-Thiolats entsprechen in ihrer energetischen Lage den Signalen des Cadmium-Thiolats. Es ist deutlich zu sehen, daß das niederenergetische Signal des Cd₁₇-Clusters bei 162,7 eV nicht dem thiolischen Schwefel aus den Liganden zuzuordnen ist. Somit bestätigt sich die Zuordnung der Signale in der Diskussion der Ergebnisse.

Eine abweichende Interpretation findet sich in der Literatur [116]. Dort wird für das Signal bei 162,7 eV ein Übergang in einen exzitonischen Zustand diskutiert, der eine räumliche Ausdehnung weit über eine Elementarzelle des Gitters hinaus besitzt. Derartige Übergänge sollten eine Zunahme der Intensität und eine Blauverschiebung des Signals bei kleiner werdenden Teilchen und somit zunehmender räumlicher Begrenzung zeigen. Experimentell zeigt sich eine Abnahme der Intensität bei konstanter Energie dieses Übergangs. Quantitative Betrachtungen zeigen, daß ein Übergang in ein Frenkel-Exziton (ein Ladungsträgerpaar, das auf die Größenordnung der Elementarzelle des Gitters beschränkt bleibt) die experimentellen Befunde besser beschreibt [117]. Dieser

atomare und stark lokalisierte Übergang am sulfidischen Schwefel ist energetisch unabhängig von der Teilchengröße. Ferner nimmt die Intensität der Bande mit der Zunahme der Anzahl der sulfidischen Schwefel-Atome bei größer werdenden Teilchen zu. Auch diese Betrachtung unterstützt die hier vorgeschlagene Interpretation der Ergebnisse.

Röntgen-Absorptionsspektroskopie mit hoher Strahlungsintensität

Um Einflüsse der Strahlungsintensität auf die resultierenden Spektren abzuschätzen, wurde die oben präsentierte Meßreihe an einem Meßplatz mit höherer Strahlungsintensität wiederholt. Die Messung wurde durchgeführt an einem Strahlrohr der Bezeichnung BW3 (HASYLAB/DESY), welches eine deutlich höhere Strahlungsintensität aufweist, als das zuvor verwendete Strahlrohr G1 (HASYLAB/DESY) [118]:

Strahlungsfluß an der Probe bei 500 eV bei einem Ringstrom von 100 mA:

G1 - maximal 8×10^{10} Photonen/s

BW3 - 3×10^{12} Photonen/s

Die Strahlung des Strahlrohrs BW3 ist mindestens um den Faktor 37 intensiver als die des Strahlrohrs G1.

Die Präparation der Schichten erfolgte analog zu der oben präsentierten Methode. Die gelösten Proben wurden auf Gold-Substrate aufgebracht, wobei sich Gold wie auch Aluminium als Substrat eignet, weil es relativ saubere, sauerstoff- und kohlenstofffreie Oberflächen bildet. Diese wurden dann an der Schwefel-2p-Kante vermessen.

Abb. 3.2-5 zeigt die resultierenden Spektren der Proben mit verschiedenen Teilchengrößen [119].

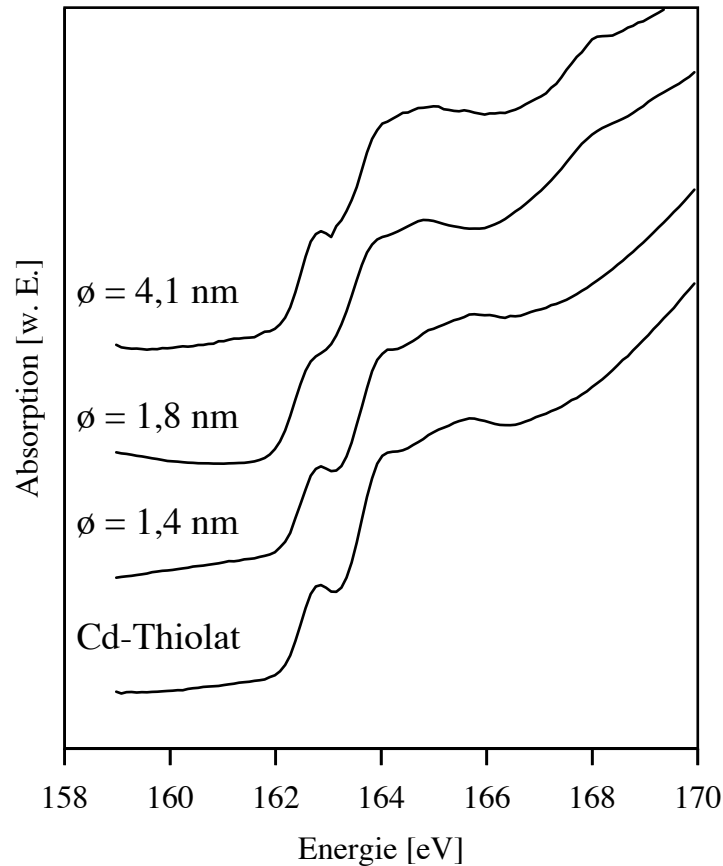


Abb. 3.2-5: Röntgen-Absorptionsspektren von Nanokristallen verschiedener Teilchengröße aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante. Gemessen wurde mit hoher Strahlungsintensität.

Die Spektren zeigen die Absorptionskante des 2p-Niveaus des Schwefels analog zu der Messung in Abb. 3.2-2. Auch hier tritt das isolierte Signal bei 162,7 eV deutlich hervor. Abweichend von der vorherigen Messung bleibt die Intensität dieses niederenergetischen Signals unabhängig von der Teilchengröße. Besonders drastisch tritt diese Abweichung in den Spektren für das Cadmium-Thiolat hervor, für das in der vorherigen Messung das niederenergetische Signal überhaupt nicht auftritt. Die oben diskutierte Zuordnung der Signale kann zur Interpretation dieser Spektren nicht herangezogen werden. Dort wurde dieses niederenergetische Signal dem sulfidischen Schwefel aus dem Volumen der Cluster zugeschrieben. Entsprechend dürfte bei reinem Cadmium-Thiolat kein Signal für sulfidischen Schwefel auftreten, und mit der Zunahme des Cluster-Volumens müßte eine zunehmende Intensität dieses Signals auftreten. Interessanterweise ähneln diese Spektren sehr stark den experimentellen Befunden der Referenz [116]. Die dort beschriebenen Ergebnisse wurden auch an dem Strahlrohr BW3 (HASYLAB/DESY) erhalten.

Zur Klärung dieser unterschiedlichen experimentellen Befunde wurde eine Probe untersucht, die lange Zeit der Synchrotronstrahlung ausgesetzt war. Abb. 3.2-6 zeigt Absorptionsspektren vor und nach zehnstündiger Bestrahlung mit hoher Strahlungsintensität.

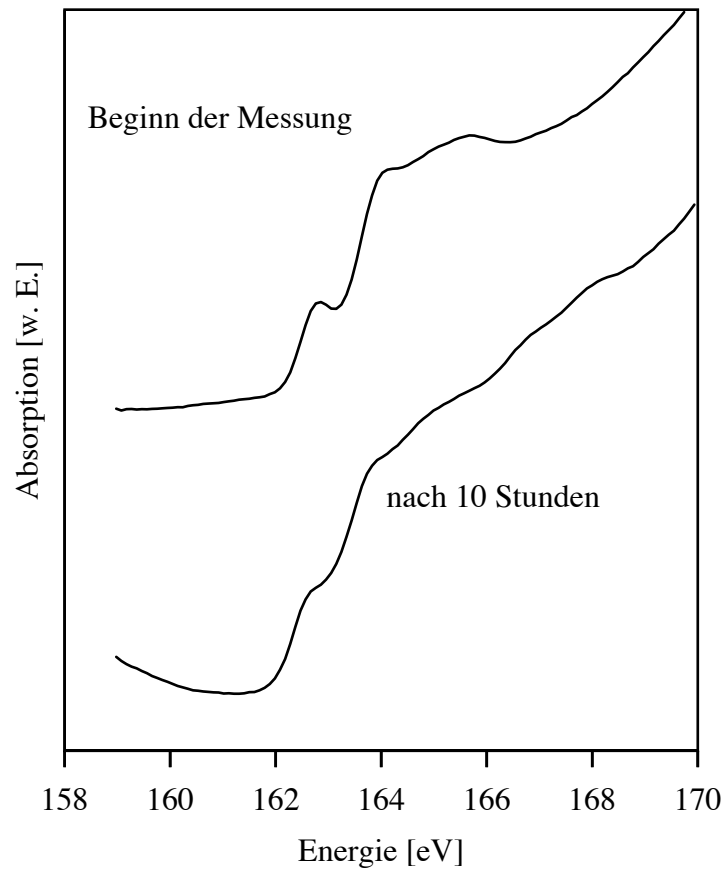


Abb. 3.2-6: Röntgen-Absorptionsspektren von Cadmium-Thiolat vor und nach zehnstündiger Bestrahlung aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante

Die Probe zeigt nach der Bestrahlung deutliche Änderungen im Spektrum, die auf Strahlenschäden hinweisen. Diese sind nicht weiter untersucht worden. Diese höhere Strahlenbelastung am strahlungsintensiveren Strahlrohr BW3 erklärt die abweichenden Befunde für die Messung der Röntgen-Absorption von Cadmiumsulfid-Nanokristalliten an der Schwefel-2p-Kante.

3.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectronspectroscopy, XPS)

Mit elektromagnetischer Strahlung hoher Energie können gebundene Elektronen aus Materie herausgeschlagen werden (Photoeffekt). Hierbei wird die Energie des Photons auf das gebundene Elektron übertragen, welches damit die Bindungsenergie (Austrittsarbeit) überwindet und die Probe verläßt. Die verbliebene Energie, die nicht zum Austritt aus der Probe benötigt wurde, verbleibt als kinetische Energie des Elektrons (Photoelektron) [120, 121]. Unter Kenntnis der Energie des einfallenden Photons läßt sich also durch Bestimmung der kinetischen Energie des Photoelektrons die ursprüngliche Bindungsenergie bestimmen.

$$E_{\text{bind}} = h \cdot \nu - E_{\text{kin}}$$

Photoelektronenspektroskopisch wurden Bindungsenergien von Elektronen aus dem Valenzband unterschiedlich großer Halbleiter-Nanoteilchen im Bereich von 0 bis 20 eV gemessen [122]. Es wurde die Abhängigkeit der Bindungsenergien von der Teilchengröße mit der Bandlückenaufweitung aufgrund des Größenquantisierungseffektes korreliert, obgleich diese Korrelation auch konträr diskutiert wurde [123]. Im Falle der Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung können auch Elektronen auf Innerschalenniveaus der Probe erreicht werden. Analog zur Röntgen-Absorption unterscheiden sich die Bindungsenergien für Elektronen der gleichen Atomsorte durch die chemischen Umgebungen der Atome. Dieses Phänomen wird als chemische Verschiebung bezeichnet und erlaubt Rückschlüsse auf den strukturellen Aufbau der Probe.

Nicht alle Photoelektronen erreichen die Oberfläche der Probe. Teilweise werden sie auch rückgestreut und sind somit nicht detektierbar. In Materie beträgt die mittlere freie Weglänge für die eingestrahnten weichen Röntgenphotonen etwa 50 nm, für die austretenden Photoelektronen jedoch nur etwa 1 nm. Während also die Röntgenstrahlung eine Probe im Nanometermaßstab nahezu ungehindert durchdringt, werden die austretenden Photoelektronen stark abgeschwächt. Diese begrenzte Ausdringtiefe der Elektronen macht die XPS-Messung zu einer oberflächenempfindlichen Methode. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist weitestgehend unabhängig vom Material, wohl aber stark abhängig von der übertragenen Energie. Die mittlere freie Weglänge steigt proportional zur Quadratwurzel aus der Energie an. Durch Variation der Energie der Röntgenstrahlung kann somit die Sensitivität der Meßmethode auf verschiedene Schichtdicken gesteuert werden. Niedrigere Energien verkürzen die mittlere freie Weglänge, und es werden eher oberflächennahe Elektronen detektiert. Bei höheren Energien werden zusätzlich Elektronen aus dem Inneren der Probe erfaßt.

Präparation der Schichten

Analog zu der in der Röntgen-Absorptionsspektroskopie beschriebenen Methode wurden in DMF gelöste Proben mittels Schleuderbeschichtung auf Goldfolien aufgebracht. Um möglichst viel Material zu deponieren, wurden konzentrierte Lösungen der Systeme in DMF eingesetzt. Zum Beschichten wurden 40 μl dieser Lösung auf die Plättchen gebracht und ca. eine Minute bei 3000 U/min geschleudert. Die Proben wurden anschließend bei Raumtemperatur mehrere Tage im Dunkeln getrocknet.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an Clusterschichten verschiedener Clustergrößen

Cadmiumsulfid-Nanokristalle verschiedener Teilchengröße wurden an der Schwefel-2p-Kante mit einer Anregungsenergie von 205,3 eV bei Raumtemperatur vermessen [124]. Die resultierenden Spektren wurden numerisch angepaßt. Abb. 3.2-7 zeigt die XPS-Spektren aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante von Proben verschiedener Teilchengröße und die entsprechenden angepaßten Kurven.

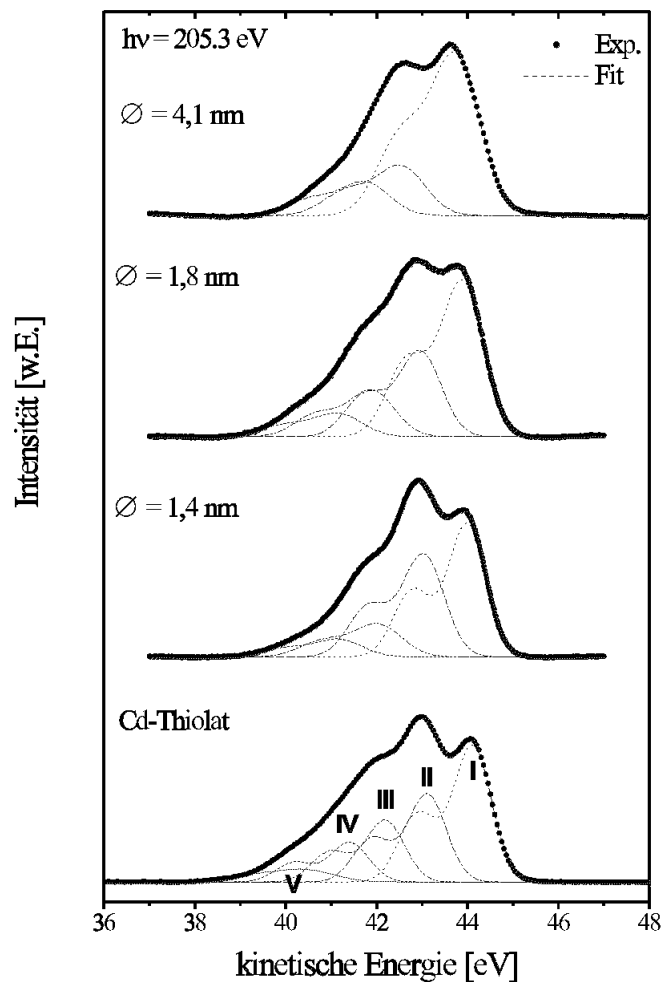


Abb. 3.2-7: XPS-Spektren von Nanokristallen verschiedener Teilchengröße aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante

Wie bei der Untersuchung mit der Röntgen-Absorptionsspektroskopie erwähnt, ist das kernnahe 2p-Niveau des Schwefels aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Energie-Niveaus, $J = 1/2$ und $J = 3/2$ aufgespalten (1,2 eV [55, 56], siehe auch Abb. 3.2-3), die aufgrund der Multiplizität 2- und 4-fach entartet vorliegen. Hieraus resultiert ein Intensitätsverhältnis der beiden Signale eines Spin-Bahn-Dubletts von 1 zu 2. Mit diesen Vorgaben wurden die Kurven an Gaußsche Glockenfunktionen angepaßt. Es zeigte sich, daß mehrere Schwefel-Spezies zu den resultierenden Kurven beitragen, wobei die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Schwefelatome in einer energetischen Verschiebung der Signale resultieren. Von dem größten gemessenen Teilchen ausgehend ($\phi = 4,1$ nm) zeigt sich, daß drei verschiedene Schwefel-Spezies nötig sind, um das resultierende XPS-Spektrum zu beschreiben. Bei kleiner werdenden Teilchen kommen weitere Schwefel-Spezies bei niedrigeren kinetischen Energien (und somit höheren Bindungsenergien) dazu, welche zunehmend mehr Intensität übernehmen. Bei dem reinen Cadmium-Thiolat werden insgesamt fünf verschiedene Schwefel-Spezies gefunden, die mit zunehmender Bindungsenergie mit I bis V bezeichnet werden (siehe Abb. 3.2-7). Es zeigt sich eine schwach ausgeprägte größenabhängige Verschiebung der Banden zu kleineren Bindungsenergien bei kleiner werdenden Teilchen (500 meV im Vergleich der Bande I vom CdS mit der Teilchengröße $\phi = 4,1$ nm zum Cadmium-Thiolat).

Diese Ergebnisse entsprechen den Messungen in der Literatur [55, 56]. Dort wurde eine Reihe größerer Cadmiumsulfid-Nanokristalle vermessen ($\phi = 7$ nm, 4 nm und 2,7 nm). Die angepaßten Signal-Positionen entsprechen den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen. Im Gegensatz dazu wurde bei Winkler et al. im wesentlichen keine Abhängigkeit der energetischen Lage der Signale von der Teilchengröße gefunden. Als Ursache hierfür könnte der abweichende Größenbereich diskutiert werden. Oder aber es handelt sich bei den Innerschalen-Übergängen um atomare, stark lokalisierte Übergänge, die nur einen sehr schwachen oder keinen Einfluß der Teilchengröße zeigen sollten. Die hier gefundene schwache größenabhängige Verschiebung der Banden ist nicht weiter untersucht worden. Des weiteren wurden entsprechend der hier vorgestellten Auswertung für die Teilchengröße $\phi = 4$ nm bei Winkler et al. drei Schwefel-Spezies gefunden. Für das kleinere Teilchen ($\phi = 2,7$ nm) ergaben sich reproduzierbar vier Schwefel-Spezies. Diese Zunahme der Anzahl an Schwefel-Spezies bei kleineren Teilchen bei Winkler et al. entspricht der hier gezeigten Auswertung, wobei sich der in dieser Arbeit gemessene Größenbereich zusätzlich über wesentlich kleinere Teilchen erstreckt.

Zuordnung der Signale

Wie oben beschrieben steigt mit zunehmender Anregungsenergie der Beitrag der Volumenatome zum XPS-Spektrum im Verhältnis zu den Oberflächenatomen an. Mit Hilfe der Variation dieser Anregungsenergie kann eine Zuordnung der Banden zu den Schwefelatomen in den verschiedenen Einbauplätzen in den Clustern erfolgen. Bei Anregungsenergien von 200 eV bis 600 eV verbleiben etwa 40 eV bis 440 eV als kinetische Energie auf den austretenden Elektronen. Die Ausdringtiefe für diese Energien beträgt von 0,5 nm bis 1 nm [120] und liegt demnach unterhalb der Teilchengröße. Bei Ausdringtiefen, die deutlich oberhalb der Teilchengröße liegen, werden

sämtliche Elektronen aus dem gesamten Teilchen erfaßt. Eventuell wird eine Unterscheidung notwendig, die zwischen Austritt aus dem Teilchen und Austritt aus der Probe differenziert. Gegebenenfalls werden für entsprechend hohe Anregungsenergien nur mehr Teilchen aus dem Inneren der Schicht erfaßt und nicht mehr ein großer werdender Anteil Volumenatome innerhalb der Teilchen. Für den hier angewendeten Energiebereich und die daraus resultierende Ausdringtiefe könnte diese Differenzierung eventuell gerade relevant werden. Eine derartige Betrachtung erfordert zumindest weitergehende Kenntnis über den inneren Aufbau der Schichten, insbesondere die Packungsdichten und Anordnungen der Cluster, und ist in dieser Arbeit zunächst vernachlässigt worden. Abb. 3.2-8 zeigt die relativen Intensitäten der verschiedenen Banden zueinander in Abhängigkeit von der Anregungsenergie.

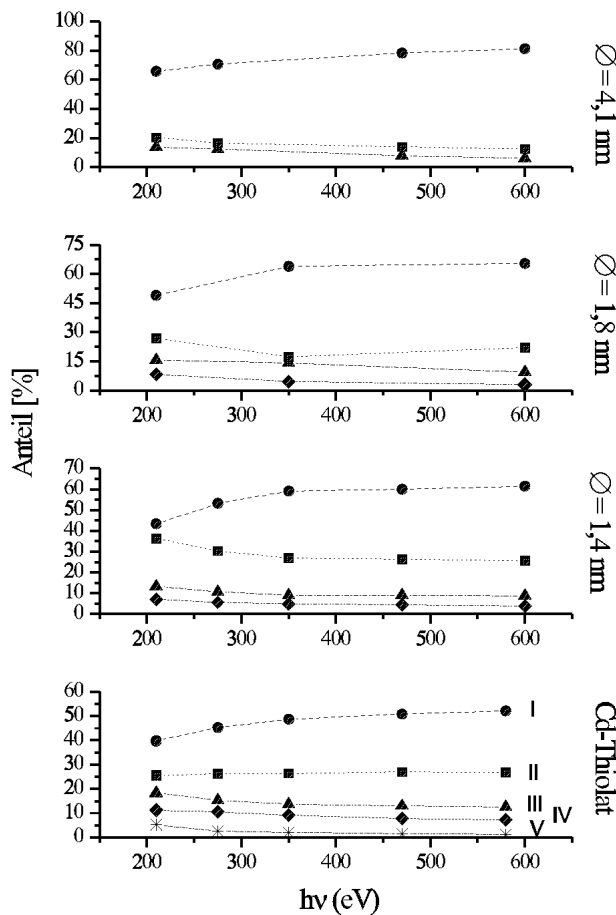


Abb. 3.2-8: Relative Intensitäten der Banden I bis V in Abhängigkeit von der Anregungsenergie

Mit zunehmender Anregungsenergie nimmt die relative Intensität der Schwefel-Spezies I bei allen Teilchengrößen zu. Die anderen Spezies nehmen für die meisten Teilchengrößen mit zunehmender Anregungsenergie ab. Somit können die Schwefel-Spezies I einem Volumenatom, die anderen Spezies hingegen den Oberflächenatomen zugeordnet werden. Die Elektronen der Spezies I zeigen im XPS-Spektrum die höchste kinetische Energie und somit die kleinste Bindungsenergie. Diese Zuordnung entspricht der Erwartung gemäß der schematischen Darstellung in Abb. 3.2-3. Die sulfidischen Schwefelatome aus dem Volumen der Teilchen liegen energetisch oberhalb der an der Oberfläche liegenden thiolischen Schwefel-Atome.

Die Zuordnung der Signale entspricht der früherer Messungen [55, 56]. Auch dort werden das Signal mit der niedrigsten Bindungsenergie den sulfidischen Schwefelatomen im Volumen der Teilchen, die anderen Signale den Schwefel-Spezies an der Teilchenoberfläche zugeordnet. Bei den Oberflächenatomen werden bei Winkler et al. sowohl thiolische als auch sulfidische Schwefel diskutiert.

Für die größte in dieser Arbeit untersuchte Cluster-Spezies ($\phi = 4,1$ nm) ist die Clusterstruktur unbekannt, da diese Spezies keine kristallinen Überstrukturen ausbildet. Jedoch kann von einem relativ kugelförmigen Aufbau ausgegangen werden, der eine geringe Anzahl an differenzierbaren Einbauplätzen an der Oberfläche erwarten läßt. Anhand der Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse für den Aufbau der Cluster, die in Kapitel 2 vorgestellt wurden, sind die verschiedenen Einbauplätze für Schwefelatome in den entsprechenden Clusterstrukturen bekannt. Der Cd_{32} -Cluster ($\phi = 1,8$ nm) besitzt zwei unterscheidbare Einbauplätze für thiolischen Schwefel (24 Atome auf den Kanten und 12 Atome in den Spitzen) und drei für sulfidischen Schwefel (6 und 4 und 4) in den Verhältnissen von 12:6:3:2:2. Hierbei liegen die thiolischen Schwefel und eine sulfidische Schwefel-Spezies an der Oberfläche der Teilchen (vergl. Abb. 2.2-3). Somit sind drei Signale für Schwefel-Spezies an der Oberfläche der Teilchen erklärbar. Der Cd_{17} -Cluster ($\phi = 1,4$ nm) besitzt drei Plätze für thiolischen Schwefel (12 und 12 und 4, zweifach negativ geladene Form) und einen für sulfidischen Schwefel (4 mal) in den Verhältnissen 3:3:1:1 (vergl. Abb. 2.2-2). Folglich sind auch für diesen Cluster drei Signale für Schwefel-Spezies an der Oberfläche der Teilchen erklärbar. Das Cadmium-Thiolat $\text{Cd}(\text{SR})_2$ ohne Cluster-Struktur sollte nur eine Schwefelspezies als thiolischer Schwefel in dem Stabilisator vorweisen. Im Gegensatz dazu werden für das Thiolat fünf verschiedene Signale gefunden, wobei eines sogar einem Volumenatom zugeordnet werden muß. Diese Fülle an verschiedenen Schwefel-Plätzen kann nur durch andere Strukturen abweichend von den gezeigten Cluster-Strukturen erklärt werden.

Die untersuchten Schichten werden durch Schleuderbelackung aus konzentrierten Lösungen aufgebaut, und es ist bekannt, daß die Probe 2 in Lösung ihren Cluster-Aufbau verliert und im Gleichgewicht in verschiedenen Cadmiumthiolat-Aggregaten vorliegt [65] (siehe auch Kap. 2.2). Es konnten viele unterschiedliche Cadmiumthiolat-Strukturen röntgendiffraktometrisch ermittelt werden [125]. Es werden nicht nur mit aromatischen [126-128] sondern auch mit aliphatischen Thiolen [34, 35, 57, 129] kristalline Überstrukturen gebildet. Die Vielfalt der Strukturen erstreckt sich hierbei von adamantanartigen Strukturen [126, 127] zu kondensierten Tetraedern [57] und Adamantankäfigen [34, 35], sowie von Ketten [129] über kleine Ringe bis hin zu Makrozyklen mit einem Durchmesser von 28 Å [128]. Es wäre durchaus denkbar, daß bei der Beschichtung durch die Schleuderbelackung solche verschiedenen Aggregate erhalten bleiben könnten. Diese große Anzahl von unterschiedlichen chemischen Umgebungen könnte verantwortlich sein für die Vielzahl von Signalen thiolischer Schwefel-Atome.

Winkler et al. schlagen für die vierte gefundene Schwefel-Spezies bei deren kleinster Teilchengröße eine Spezies vor, die in Disulfid-Brücken vorliegt. Diese könnte entstehen, wenn sich thiolische Schwefel aus den Stabilisatoren an nicht vollständig abgesättigte sulfidische Schwefel an der Teilchenoberfläche anlagern [55]. Dieser Vorschlag wird dadurch bekräftigt, daß bei der Synthese kleinerer Cadmiumsulfid-Teilchen wesentlich höhere Konzentrationen an Stabilisatoren verwendet werden, als bei der Synthese größerer Teilchen. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Disulfid-Brücken größer. Die Disulfidbrücken schützen die oberflächennahen Schwefelatome. Hiermit wurde auch erklärt, warum größere Teilchen mehr oxidierten Schwefel im Energiebereich um 169 eV aufwiesen als die kleineren. Des Weiteren lassen sich die Signale für thiolischen Schwefel durch Hitze-Behandlung unterdrücken. Dieses Phänomen wird durch Desorption des Thiols erklärt [130]. Mit der Desorption geht aber auch ein Teilchenwachstum einher, das in den optischen Spektren deutlich zu sehen ist. Eine analoge Selen-Selen-Bindung an der Oberfläche von Teilchen wurde an Cadmiumselenid-Nanokristallen gefunden, die mit selensubstituierten Phenolen stabilisiert wurden [113].

Neben den vorgeschlagenen Mechanismen zur Erklärung der Fülle von Schwefel-Signalen bei kleinen Cadmiumsulfid-Kristallen können auch Veränderungen der Proben im intensiven Meßstrahl eine Ursache für Umstrukturierungen oder Zerfall des Materials sein. Die entsprechenden Untersuchungen der Röntgen-Absorption mit verschiedenen Intensitäten deuten in diese Richtung.

Die kleinen Cadmiumsulfid-Nanokristalle bestehen fast ausschließlich aus Oberflächen-Atomen. Jedoch überragt in den XPS-Spektren die relative Intensität der Volumenatome (Schwefel-Spezies I) alle anderen Intensitäten. Ein Vergleich mit dem Verhältnis aus Volumenatomen zu Oberflächenatomen aus den bekannten Clusterstrukturen würde im XPS-Spektrum stets einen deutlich kleineren Anteil an Volumenatomen erwarten lassen. Die Ursache für diese Überbewertung der Volumenatome im XPS-Spektrum hängt wiederum mit Strahlenschäden an dem Probenmaterial zusammen. Aufgrund der beschriebenen Zerfallserscheinungen durch die intensive Bestrahlung ist die beobachtete leichte energetische Verschiebung der Signale im XPS-Spektrum nicht weiter untersucht worden.

3.2.3 Zusammenfassung zu den Übergängen im Röntgenbereich

Mit röntgenspektroskopischen Messungen an Halbleiter-Nanoteilchen können deren Kerne und Oberflächen gleichzeitig getrennt untersucht werden. Da die verschiedenen chemischen Umgebungen der Atome in unterschiedlichen energetischen Lagen der Signale resultieren, können die Atome aus der Oberfläche bzw. aus dem Teilchenvolumen im Spektrum unterschieden werden.

Meßtechnisch müssen Aufladungseffekte verhindert werden. Diese führen ansonsten zu breiten, intensitätsschwachen oder energetisch verschobenen Signalen. In der Literatur werden zur Vermeidung dieser Effekte verschiedene Strategien vorgeschlagen. So wurden die Proben teilweise mit Graphit vermennt [56], oder die Teilchen als Monolagen auf Metalloberflächen aufgebracht [122]. Schlechte Erfahrungen wurden mit Probenpräparationen gemacht, wo die pulverige Probe in Metall-Folien gepreßt wurden [122].

Mit der Röntgen-Absorptionsspektroskopie aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante können sehr deutlich die verschieden gebundenen Schwefelspezies in den Nanoteilchen nachgewiesen werden. Die zu erwartende weitere Aufspaltung der Signale aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung tritt deutlich hervor. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale entsprechen der aufgrund der Spin-Multiplizität zu erwartenden Gewichtung. Die niederenergetischen Signale werden dem sulfidischen Schwefel aus dem Teilchenvolumen zugeschrieben. Das reine Cadmium-Thiolat zeigt noch keine Signale für sulfidischen Schwefel, und die anderen gemessenen Cluster zeigen mit Zunahme der Teilchengröße, wie es das vergrößerte Teilchenvolumen erwarten läßt, eine Zunahme der Intensität der sulfidischen Signale. Die beobachteten Banden zeigen energetisch keine Abhängigkeit von der Teilchengröße. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung für einen stark lokalisierten, atomaren (frenkelähnlichen) Übergang.

Die Röntgen-Photoelektronenspektren aufgenommen an der Schwefel-2p-Kante sind identisch mit Literaturspektren, sowohl was die Spektrenformen, als auch was die energetischen Positionen der angepaßten Kurven für die einzelnen Schwefel-Spezies anbelangt. In der Anpassung der Kurven ist wiederum die zu erwartende Aufspaltung der jeweiligen Signale aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu finden. Es wird mit abnehmender Clustergröße eine Zunahme der Anzahl von Schwefel-Spezies gefunden. Über die Variation der Sensitivität der Methode auf Oberflächenatome gegenüber den Volumenatomen konnte die Zuordnung der einzelnen Schwefel-Spezies erfolgen. Auch diese Zuordnung entspricht den Ergebnissen aus der Literatur. Demnach entspricht stets das Signal mit der niedrigsten Bindungsenergie der Schwefel-Spezies aus dem Inneren der Teilchen, alle weiteren Spezies werden Oberflächenatomen zugeordnet. Die Vielzahl der Signale für die Oberflächenatome konnte beim Vergleich mit den bekannten Strukturen der Cluster bzw. durch die Annahme verschiedener Metall-Thiole in der kompakten Schicht erklärt werden. Beim Vergleich der Intensitäten der Signale fällt auf, daß das Signal des sulfidischen Schwefels stets deutlich intensiver erscheint, als eine Abschätzung über die Anzahl der Atome in den Clustern erwarten lassen würde.

Es wurde deutlich, daß das Clustermaterial gegenüber Strahlenschäden sehr anfällig ist. Obwohl solche Schäden in der Literatur ausgeschlossen wurden [55], deuten die Messungen der Röntgen-Absorption mit verschiedenen Strahlungsintensitäten darauf hin. Auch kann die Vielzahl an unterschiedlichen Schwefel-Spezies in den Röntgen-Photoelektronenspektren darüber erklärt werden. Nach dem Bindungsbruch der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung in den Thiolen ist eine Vielzahl an unterschiedlichen Schwefel-Spezies an den Oberflächen mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorstellbar. Auch die überverhältnismäßige Detektion an sulfidischem Schwefel erklärt sich somit. Ein weiterer Hinweis auf Strahlenschäden ergibt sich aus Photolumineszenzmessungen, die parallel zu den XPS-Messungen durchgeführt wurden (nicht gezeigt) [131]. Es zeigen sich scharfe Lumineszenzbanden bei 695 nm, die Ionen in der Gasphase zugeordnet wurden. Es wäre daher eine Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bei niedrigeren Strahlungsintensitäten zur weiteren Klärung wünschenswert.

4. Zusammenfassung

Seit der Entdeckung drastischer Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materie im Größenbereich einiger Nanometer ist das Interesse an diesen Nanoteilchen sowohl hinsichtlich fundamentaler Erkenntnisse als auch im Hinblick auf praktische Anwendungen enorm angewachsen. Für potentielle technische Anwendungen ist der Zugang zu den Eigenschaften der kleinen Teilchen von elementarem Interesse. Daher fokussiert ein Teil dieses Forschungsgebietes auf den Aufbau neuer, makroskopischer Materialien aus diesen nanoskopischen Teilchen, wobei die Eigenschaften solcher neuen Materialien sowohl durch die der isolierten Teilchen als auch durch deren Wechselwirkungen untereinander gesteuert werden. Die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Halbleiter-Nanoteilchen ist somit von großem wissenschaftlichen Interesse, zumal diese bisher wenig untersucht wurden.

Für die Verwendung von aus Nanoteilchen aufgebauten Überstrukturen z. B. in optischen, optoelektronischen oder elektronischen Bauteilen ist die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von großer Wichtigkeit. Hierfür erweisen sich spektroskopische Methoden als besonders geeignet. In der vorliegenden Arbeit sind daher die Absorptionseigenschaften von Cadmiumsulfid-Nanoclustern in Abhängigkeit von ihrer Umgebung untersucht worden. Hierbei waren die elektronischen Eigenschaften der Cluster in kompakten Schichten und kristallinen Überstrukturen im Vergleich mit den Eigenschaften der Cluster in Lösungen von grundlegender Bedeutung. Weitere Untersuchungen wurden anhand röntgenspektroskopischer Methoden durchgeführt, wodurch die Charakterisierung der elektronischen Struktur auf die Beteiligung innerer Schalen ausgeweitet wurde.

Bei Lösungen von Cadmiumsulfid-Nanoteilchen zeigen verschiedene Untersuchungsmethoden deutliche Zerfallserscheinungen der Cluster bei Konzentrationen unter $10 \mu\text{mol/l}$. Diese treten unabhängig von der untersuchten Teilchengröße sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in wässriger Umgebung auf. Die Desorption von Stabilisator-Molekülen von der Teilchenoberfläche erklärt diese Zerfallserscheinungen. Sie verringert zunächst die Teilchengröße, was in einer Blauverschiebung des ersten elektronischen Übergangs resultiert (Größenquantisierungseffekt). Des Weiteren weisen die Cluster nach partieller Desorption der Ligandenhülle keine effektive Stabilisierung mehr auf und zeigen somit verstärktes Teilchenwachstum. Entsprechend drängen die Zugabe von Stabilisator im Überschuß und die Vermeidung sehr kleiner Konzentrationen diese Zerfallserscheinungen zurück.

Speziell bei der Untersuchung transparenter Schichten können Streuverluste die Befunde signifikant verfälschen. Zur experimentellen Vermeidung dieser Streuverluste wurde ein sphärisch integrierender Meßaufbau verwendet (Ulbricht-Kugel).

Homogene, kompakte Schichten aus Lösungen der Cluster und kristalline Überstrukturen weisen spektroskopisch deutliche Abweichungen im Vergleich zu Clustern in Lösung auf. Der erste elektronische Übergang, der in Festkörpern der Absorptionskante und in molekularen Spezies dem HOMO-LUMO-Übergang entspricht, tritt bei den Überstrukturen stets bei niedrigeren Energien auf als bei den Lösungen (Rotverschiebung). Im Vergleich mit den entsprechenden Lösungen ergaben die Festkörper (kompakte Schichten und Kristalle) folgende Rotverschiebungen (ΔE) der ersten elektronischen Übergänge:

	kompakte Schicht	Kristall
Clustergröße	ΔE [meV]	ΔE [meV]
$\varnothing = 1,8 \text{ nm}$	12	145
$\varnothing = 1,4 \text{ nm}$	29	153
$\varnothing = 1,3 \text{ nm}$	203	
Cadmium-Thiolat		306
Beim Cadmium-Thiolat (Probe 2) ist die Rotverschiebung der Kristalle gegenüber der kompakten Schicht angegeben		

Somit ergibt sich bei Festkörpern eine deutliche Größenabhängigkeit der Rotverschiebungen im Vergleich zu Lösungen: Kleinere Teilchen weisen eine deutlich stärkere Verschiebung auf als größere. Weiterhin sind die Rotverschiebungen bei kristallinen Systemen stärker ausgeprägt als bei kompakten Schichten. Während die Spektren kompakter Schichten keine Verbreiterung der ersten elektronischen Übergänge zeigen, treten diese bei kristallinen Systemen deutlich hervor.

Theoretische Betrachtungen zeigen, daß bei den kompakten Schichten weder veränderte dielektrische Eigenschaften der umgebenden Medien noch eine quantenmechanische Kopplung der elektronischen Systeme mit einhergehender Subband-Bildung das Phänomen der Rotverschiebung gegenüber den Lösungen hinreichend erklären können. Eine Blauverschiebung bzw. eine Verbreiterung der Bande wäre die Folge gewesen, nicht jedoch eine Rotverschiebung ohne Verbreiterung.

Hingegen erklärt ein Modell von wechselwirkenden Dipolen die beobachtete Rotverschiebung bei den kompakten Schichten gegenüber den Lösungen hinreichend. Demzufolge wird das aus der Absorption resultierende Übergangsdipolmoment durch induzierte Dipolmomente in den benachbarten Clustern stabilisiert. Aus spektroskopischen Daten wurden Dipolmomente und Polarisierbarkeiten abgeleitet. Erfolgreich beschreibt dieses klassische Modell die Abhängigkeit der beobachteten energetischen Verschiebungen von der Teilchengröße. Die errechneten Werte liegen mit einem Faktor 2 um die experimentell beobachteten Werte für die kompakten Schichten.

Die deutlich größere energetische Verschiebung der Absorptionsbanden bei kristallinen Materialien im Vergleich zu denen bei kompakten Schichten deutet darauf hin, daß wesentlich stärkere Wechselwirkungen der beteiligten Dipole aufgrund von stärkeren (kovalenten) Bindungen zwischen den Clustern auftreten (Cd_{17} -Cluster). Eine zusätzliche elektronische Wechselwirkung, wie sie in der obigen Betrachtung von wechselwirkenden Dipolen explizit ausgeschlossen wurde, erklärt die bei den kristallinen Systemen auftretende mit der Verschiebung einhergehende Verbreiterung der Absorptionsbanden.

Zur weiteren Untersuchung der elektronischen Strukturen wurden röntgenspektroskopische Methoden eingesetzt. Diese sind sensitiv auch auf Elektronen aus *inneren* Schalen der Atome. Es können anhand der energetischen Lage der Signale zunächst verschiedene Atome und deren energetische Zustände unterschieden werden. Weiterhin lassen sich auch Rückschlüsse auf die chemischen Umgebungen der untersuchten Atome ziehen. So wurden die Röntgen-Absorptions- und die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie auf kompakte Schichten aus Cadmiumsulfid-Nanoteilchen angewendet, um Übergänge aus den 2p-Orbitalen des Schwefels zu untersuchen. Bei der Präparation des Clustermaterials wurde der Schwefel sowohl als anorganisches Sulfid (S^{2-}) als auch als organisches Thiol in den Stabilisatoren (SR) zugegeben. Das in dieser Arbeit verwendete Material ist aufgrund von einkristall-röntgendiffraktometrischen Untersuchungen sehr gut charakterisiert. Somit können die verschiedenen Signale den unterschiedlichen Schwefel-Spezies und den verschiedenen Einbauplätzen für Schwefel-Atome zugeordnet werden.

Mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie findet man nicht die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse der Signale der unterschiedlichen Schwefel-Spezies, sulfidischer und thiolischer Schwefel. Es wird stets ein deutlich zu großer Anteil an sulfidischem Schwefel nachgewiesen. Weiterhin überrascht die Vielzahl der gefundenen verschiedenen Einbauplätze für Schwefel insbesondere bei einer Schicht aus reinem Cadmium-Thiolat, die nur ein Signal für thiolischen Schwefel erwarten ließe. Den Meßergebnissen dieser Arbeit entsprechende Befunde finden sich in der Literatur, allerdings wurde in der vorliegenden Arbeit der untersuchte Teilchengroßenbereich um kleinere Teilchen erweitert. Erstmals werden in dieser Arbeit Strahlenschäden zur Erklärung derartiger Befunde diskutiert.

Durch röntgen-absorptionsspektroskopische Untersuchungen bei unterschiedlichen Strahlungsintensitäten konnten diese Strahlenschäden direkt gezeigt werden. Bei diesen Untersuchungen mit hoher Strahlungsintensität zeigt sich wiederum ein deutlich zu intensives Signal für sulfidischen Schwefel, was besonders für die kompakte Schicht aus reinem Cadmium-Thiolat, die keinen sulfidischen Schwefel aufweisen sollte, auffällig ist. Hingegen entsprechen die Ergebnisse der Untersuchungen mit Strahlung schwächerer Intensität sehr gut den Erwartungen. Bei der Schicht aus reinem Cadmiumthiolat ergibt sich kein Signal für sulfidischen Schwefel, hingegen nur das Signal für den thiolischen Schwefel. Für größere Teilchen mit steigendem Volumenanteil zeigt sich in analoger Weise eine zunehmende Intensität des Signals für den sulfidischen Schwefel.

Die Strahlenbelastung führt also zum Bindungsbruch zwischen dem Kohlenstoff und dem Schwefel innerhalb der Stabilisator-Moleküle, so daß bei hoher Strahlungsintensität mit röntgenspektroskopischen Methoden an Cadmiumsulfid-Nanoteilchen stets unverhältnismäßig viel sulfidischer Schwefel gefunden wird. Für eine Charakterisierung der elektronischen Struktur der inneren Schalen dieser Systeme mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wäre eine Untersuchung mit niedriger Strahlungsintensität wünschenswert.

5. Summary

Since the discovery of the dramatic changes in the physical and chemical properties of matter in the size regime of a few nanometers there is enormous interest in these nanoparticles both in fundamental science and in view of practical applications. For potential technical applications the access to properties of these small particles is of high importance. For that reason a lot of effort is spent on the building up of new macroscopic materials from these nanoscopic particles. The properties of such materials should be given by both the properties of the isolated particles and by the interactions between them. Therefore the study of interactions between semiconductor nanoparticles is of the utmost scientific interest, especially because little research has been done so far in this field.

For applications of superstructures built up from nanoparticles for instance as optical, optoelectronic, or electronic devices, knowledge of the electronic properties is highly important and spectroscopic methods are specifically suitable. The different properties of clusters in compact layers, and in crystalline superstructures with respect to the properties of the isolated clusters in solution, was of specific interest. Therefore in this work absorption spectroscopy was applied to cadmium sulfide nanoclusters embedded in these different surroundings. The characterization of the electronic structure of the clusters was extended to inner shells by X-ray spectroscopy.

In solutions of cadmium sulfide nanoparticles decomposition of the clusters was observed by different methods at concentrations below 10 $\mu\text{mol/l}$. This decomposition was observed for different particle sizes and in organic as well as aqueous solutions. Desorption of molecules of the stabilizing agent explains these findings. First the particle sizes were reduced causing a blueshift of the first electronic transition by the quantum size effect. Thereafter, because partial desorption of stabilizers reduced the effective stabilization, particle growth is observed. Consequently an excess of stabilizing agent or higher concentrations both reduce the decomposition.

The scattering background in particular that of transparent compact layers can very easily falsify the results. Therefore an integrating sphere was used in absorption measurements of compact layers.

Homogeneous compact layers prepared from solutions of clusters as well as crystalline superstructures show spectroscopic behavior very distinct from that of cluster solutions. The first electronic transition corresponds to the transition between the valence and the conduction band in solids or the HOMO-LUMO-transition in molecular species. In the superstructures this transition is shifted to lower energies as compared to the solutions.

Comparison of the absorption spectra of the solids (compact layers and crystals) and the cluster solutions shows a redshift of the first electronic transition as given in the following table:

	compact layer	crystal
cluster size	ΔE [meV]	ΔE [meV]
$\phi = 1,8$ nm	12	145
$\phi = 1,4$ nm	29	153
$\phi = 1,3$ nm	203	
cadmiumthiolate		306
With the cadmiumthiolate (probe 2) the redshift of the crystals is given in comparison to a compact layer		

This redshift strongly depends on the particle size, i. e. smaller particles show stronger shifts than larger particles. In addition, crystalline systems show a more pronounced redshift than compact layers. While the absorption band of the first electronic transition of compact layers is not broadened in comparison to the bands observed in solution. The absorption bands of crystalline materials clearly show this broadening.

Theoretical considerations show for the compact layers that neither changes in the dielectric properties of the surrounding medium nor quantum mechanical coupling of the electronic systems are suitable for explaining the observed redshifts. A blueshift and a broadening of the absorption bands are the expected results respectively, as opposed to the redshift observed without any broadening.

In contrast, a classical model of interacting dipoles does explain the observed redshifts of the compact layers with respect to the solutions. In this model, the transition dipole moment resulting from the absorption of the cluster is stabilized by dipoles induced in the clusters in the neighbourhood. The values for the dipole moments and polarisabilities were extracted from spectroscopic data. The dependence of the redshift on the particle size is successfully described and the calculated values agree within a factor of 2 with the experimentally observed values for compact layers.

The more pronounced redshifts of the absorption bands of crystalline materials in comparison to the shifts obtained with compact layers point toward a stronger interaction between the participating dipoles in crystalline materials, due to a stronger (covalent) bonding between the clusters (Cd₁₇-cluster). Broadening, along with the shift of the absorption bands in the crystalline materials is explained by additional electronic interaction excluded in the consideration of interacting dipoles.

Electronic structure was further investigated by X-ray photoelectron and absorption spectroscopy. These methods are sensitive also to inner shell electrons. From the energetic position of the signals, the electronic states of the elements of which the sample is composed may be determined.

More detailed analysis of the signals yields information about the chemical surrounding of the investigated atoms. Therefore X-ray absorption spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were applied to compact layers of cadmium sulfide nanoparticles to investigate the transitions originating from the sulfur 2p-orbital. For the preparation of the cluster materials, sulfur was added as both inorganic sulfides (sulfuric sulfur, S^{2-}) and organic thiols with the stabilizing agents (thiolic sulfur, ^{-}SR). The investigated nanoparticles were characterized in detail by single crystal X-ray diffraction measurements. Consequently the different signals for sulfur can be correlated to the two sulfur species as well as to sulfur atoms located either at the surface or in the volume of the clusters.

With X-ray photoelectron spectroscopy the expected intensity ratio for the signals of the two sulfur species is not obtained. A larger than expected amount of sulfuric sulfur is always detected. In addition, the overall number of obtained different positions for sulfur atoms is surprisingly high, especially for cadmium thiolate layers where only one sulfur species is expected. Results in accord with this measurements can be found in the literature but in this presented work the range of particles sizes was extended to smaller particles. In this work, for the first time radiation damage was discussed in explaining the results.

Radiation damage could be observed directly by using X-ray absorption measurements at different radiation intensities. At higher radiation intensities again a signal more intense than that expected for the sulfuric sulfur was found especially for the cadmium thiolate layer where no sulfuric sulfur at all was expected. On the other hand, the results obtained at lower radiation intensities are in good accordance with the expectations: There is no signal for the sulfuric sulfur in the case of cadmium thiolate but one signal for the thiolic sulfur. For layers consisting of larger particles the intensity of the signal for the sulfuric sulfur increases in proportion to the particle volume.

Therefore it is concluded that radiation damage leads to the breaking of the bond between the sulfur and the carbon inside the stabilizer molecule. Consequently, in X-ray spectroscopic measurements with high radiation intensities a larger than expected amount of sulfuric sulfur is detected for cadmium sulfide nanoparticles. For further investigation of the electronic structure of the inner shells of these systems X-ray photoelectron spectroscopy experiments with low radiation intensities is desirable.

6. Anhang

6.1 Verwendete Chemikalien und Gefahrstoffhinweise

Chemikalie	Spezifikation	Firma
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Alpha
$\text{CdAc}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	> 99%	Merck
1-Mercapto-2-propanol	95 %	Aldrich
1-Mercaptoethanol	$\geq 99 \%$	Merck
1-Thioglycerin	> 99 %	Fluka
Thioharnstoff	99 %	Merck
NaOH	1 molar	Merck
H_2S	98 %	Messer Griesheim
Dialyseschläuche	Spectra/Por MWCO 3500	Serva
	Spectra/Por MWCO 6000-8000	Serva
	Servapor MWCO 12000-14000	Serva
DMF	p. a.	Merck
DMSO	p. a.	Merck
2-Propanol	p. a.	Merck
PEG	20'000	Fluka
BaSO_4	Weißstandard DIN 5033	Merck

Wasser wurde durch einen Ionentauscher Milli-Q plus der Firma Millipore gereinigt ($\sigma < 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Gefahrstoffhinweise [132]:

Chemikalie	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	45.1-23/25-48	53-44	T
$\text{CdAc}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	45.3-20/21/22	53-22-44	T
CdS	20/21/22	22	Xn
1-Mercapto-2-propanol	Ø		
1-Mercaptoethanol	23/24/25-36	26-28-36-44	T
1-Thioglycerin	20/21	9-23	Xn
Thioharnstoff	22-40	22-24	Xn
NaOH (1-5 %)	36/38	2-26	Xi
H_2S	13-26	7/9-25-45	F, T
DMF	20/21-36	26-28-36	Xn
DMSO	20/21/22-38	7/8-24/25-38	Xn
2-Propanol	11	(2)-7-16	F
PEG	Ø		
BaSO_4	Ø		

6.2 Gefahrenmerkmale und Sicherheitsratschläge

R- und S-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.
- R41: Gefahr ernster Augenschäden.
- R42: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R44: Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R45: Kann Krebs erzeugen.
- R46: Kann vererbare Schäden verursachen.
- R48: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R51: Giftig für Wasserorganismen.
- R52: Schädlich für Wasserorganismen.
- R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R54: Giftig für Pflanzen.
- R55: Giftig für Tiere.
- R56: Giftig für Bodenorganismen.
- R57: Giftig für Bienen.
- R58: Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R59: Gefährlich für die Ozonschicht.
- R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R63: Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.
- R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

Kombinationen der R-Sätze

- R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und

Berührung mit der Haut.

R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.

R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

R36/38: Reizt die Augen und die Haut.

R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.

R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.

R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.

R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.

R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R39/23/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R39/26: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.

R39/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.

R39/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

R39/26/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

R39/26/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

R39/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R39/26/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.

R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.

R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.

R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.

R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.

R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.

R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.

R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.

R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.

R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.

R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.

R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.

R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.

R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.

R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.

R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.

R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.

R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.

R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

R E20: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.

- R E21: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R E23: Auch giftig beim Einatmen.
- R E24: Auch giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E25: Auch giftig beim Verschlucken.
- R E26: Auch sehr giftig beim Einatmen.
- R E27: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E28: Auch sehr giftig beim Verschlucken.
- R E20/21: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E20/21/22: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E21/22: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E23/24: Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E23/25: Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E23/24/25: Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E24/25: Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E26/27: Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E26/28: Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E26/27/28: Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E27/28: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E39/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/26/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/23: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E39/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R E39/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E39/23/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E39/23/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R E39/24/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E40/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E40/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R E40/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E42/43: Auch Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R E48/20: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R E48/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E48/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R E48/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E48/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E48/23: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/24: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/25: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- Sicherheitsratschläge (S-Sätze)**
- S1: Unter Verschuß aufbewahren.
- S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3: Kühl aufbewahren.
- S4: Von Wohnplätzen fern halten.
- S5: Unter ... aufbewahren (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 Futtermitteln fernhalten.
- S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S14.1: Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.
- S14.2: Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S14.3: Von Eisen fernhalten.
- S14.4: Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S14.5: Von Säuren fernhalten.
- S14.6: Von Laugen fernhalten.
- S14.7: Von Metallen fernhalten.
- S14.8: Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.
- S14.9: Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S14.10: Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
- S14.11: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S15: Vor Hitze schützen.
- S16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S22: Staub nicht einatmen.
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
- S23.1: Gas nicht einatmen.
- S23.2: Dampf nicht einatmen.
- S23.3: Aerosol nicht einatmen.
- S23.4: Rauch nicht einatmen.
- S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28: Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
- S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).
- S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzugießen.
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S35.1: Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 %iger Natronlauge beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S43: Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S43.6: Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S48.1: Feucht halten mit Wasser.

S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.

S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).

S50.1: Nicht mischen mit Säuren.

S50.2: Nicht mischen mit Laugen.

S51: Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.

S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.

S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -

S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.

S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.

S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.

S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.

S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.

Kombination der S-Sätze

S1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.

S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.

S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.

S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).

S3/9/14.1: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.

S3/9/14.2: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.

S3/9/14.3: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.

S3/9/14.4: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.

S3/9/14.5: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.

S3/9/14.6: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.

S3/9/14.7: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.

S3/9/14.8: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt

von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.

S3/9/14/49: 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 Problemabfallentsorgung zuführen.

S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.

S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.

S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

6.3 Verwendete Geräte

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 40 Zweistrahlsspektrometer, einem Varian Cary 500 Scan Zweistrahlsspektrometer sowie einem Varian Cary 50 Cone Einstrahlsspektrometer aufgenommen. Es wurde in Suprasil-Quarzküvetten gegen das entsprechende Lösungsmittel als Referenz mit verschiedenen Auflösungen vermessen.

Zur ortsaufgelösten Untersuchung wurde ein Einstrahlsspektrometer (Spezialanfertigung der Firma Instrument Systems) eingesetzt. Hierbei konnten als Strahlungsquellen für den sichtbaren Bereich eine Halogenlampe und für den UV-Bereich eine Deuterium-Lampe benutzt werden. Das Licht der Lampe wurde in einen Lichtleiter eingespeist und auf einen Proben Tisch fokussiert. Das durchfallende Licht wurde mit einer sammelnden Optik in einen Lichtleiter eingekoppelt und zum Detektor geleitet. Die spektrale Auflösung betrug 0,6 nm. Es konnten Absorptionsspektren mit einer Ortsauflösung von etwa 1 mm aufgenommen werden.

Bei der Untersuchung von streuenden Proben wurde zur sphärischen Integration die Ulbricht-Kugel DRA-CA-5500 der Firma Labsphere in dem Cary 500 verwendet. Das Spektrometer wurde mit einem Präparat mit bekannten Absorptionseigenschaften kontrolliert. Abb. 5.3-1 zeigt das Transmissionsspektrum eines Holmium-Präparats. Es wurde in der Mitten-Position der Ulbricht-Kugel gegen Luft als Referenz gemessen.

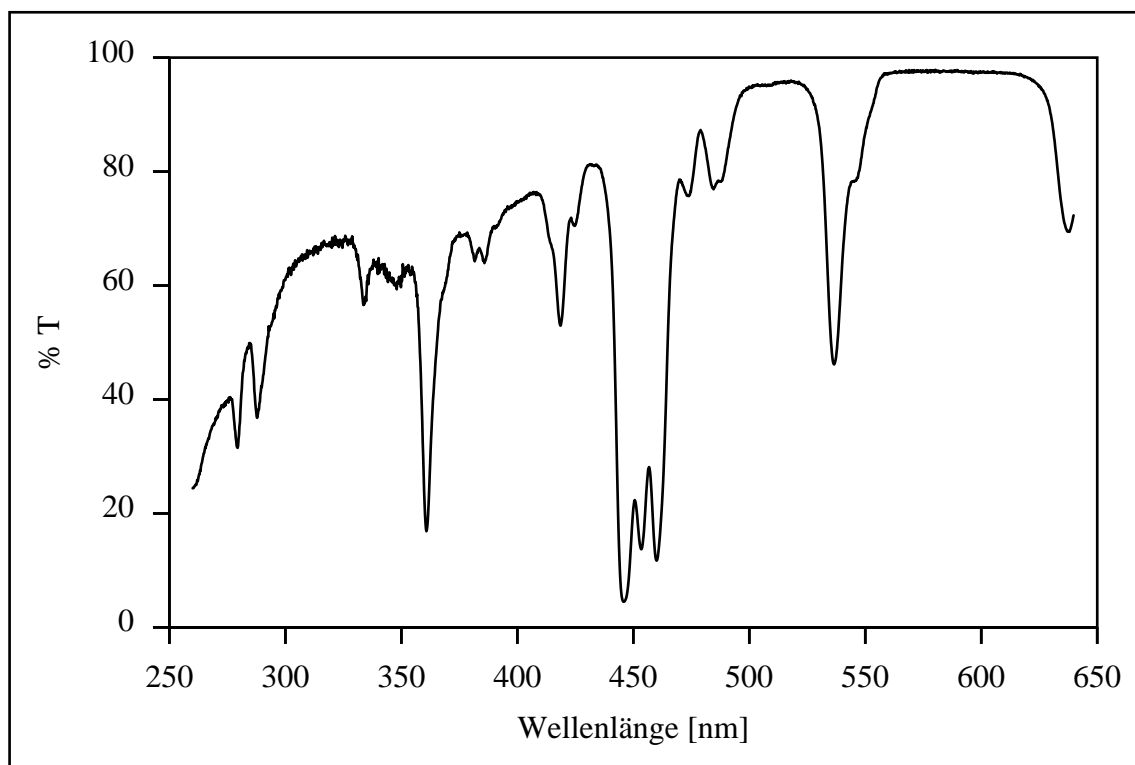


Abb. 5.3-1: Transmissionsspektrum eines Holmium-Präparats

Tab. 5.3-2 zeigt die energetische Lage der prominentesten Banden im Vergleich zu Daten aus einer Referenz-Messung:

Ist-Wert [nm]	Soll-Wert [nm]
279,4	278,8
360,8	360,5
418,6	418,1
446,0	445,4
453,4	452,8
460,0	459,6
536,6	536,6
637,3	636,8

Tab. 5.3-3: Vergleich der energetischen Lage der gemessenen Banden im Vergleich zu den Referenz-Werten

Es ergab sich über den gesamten gemessenen Bereich keine signifikante Abweichung von dem Referenz-Spektrum (maximale Abweichung: 0,6 nm).

Analytische Ultrazentrifugation

In DMF gelöste Proben wurden mit einer Analytischen Ultrazentrifuge Optima XL-A/XL-I der Firma Beckman Coulter mit einer Absorptionsoptik bei Raumtemperatur untersucht. Die laterale Auflösung bei der Sedimentation betrug 10 μm .

Rasterkraftmikroskopie

Es wurde ein AFM der Firma Topometrix im Nicht-Kontaktmodus (tapping-mode) verwendet. Die Auflösung erreicht in alle drei Raumrichtungen den Nanometer-Bereich. Da sich die Auflösung der Probenhöhe aus einer Faltung der Cantileverspitze und der Probenoberfläche ergibt, kann bei ungünstiger Topographie die Höhe nur mit kleinerer Auflösung ermittelt werden.

Kugelmühle

Zum Mahlen von Kristallen aus Clustermaterial und zur Homogenisierung von pulverigen Proben wurde eine Kugelmühle Specamill Graseby der Firma Specac verwendet.

Röntgen-Absorptionsspektroskopie

Röntgen-Absorptionsspektren wurden am G1-Strahlrohr am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB/DESY) mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Proben wurden in Transmission an der Schwefel-2p-Kante (Photonenenergiebereich von 150 bis 180 eV) mit einer Auflösung von $E/\Delta E = 300$ mit einer Halbleiter-Diode bei Raumtemperatur vermessen [133].

Ferner wurde Röntgen-Absorption auch am BW3-Strahlrohr am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB/DESY) gemessen. Es wurde der nachfließende Strom in die Probe an der Schwefel-2p-Kante (Photonenenergiebereich von 159 bis 171 eV) mit einer Auflösung von 0,2 eV bei Raumtemperatur gemessen [134].

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erfolgte mit Synchrotronstrahlung am BW3-Strahlrohr am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB/DESY). Die Proben wurden an der Schwefel-2p-Kante (Photonenenergiebereich von 70 bis 1600 eV) mit einer Auflösung von 0,8 eV bei Raumtemperatur mit einem Mehrkanal-Elektronen-Analysator vermessen [134].

7. Literaturverzeichnis

- [1] A. I. Ekimov und A. A. Onushchenko, *Sov. Phys.-Semiconductors*, **16** (1982) 775.
- [2] A. L. Efros und A. L. Efros, *Sov. Phys.-Semicond.*, **16** (1982) 772.
- [3] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86** (1982) 301.
- [4] A. Henglein, *Chem. Rev.*, **89** (1989) 1861.
- [5] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald und L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41** (1990) 477.
- [6] Y. Wang und N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 525.
- [7] H. Weller, *Adv. Mater.*, **5** (1993) 88.
- [8] H. Weller, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 43.
- [9] H. Weller und A. Eychmüller, *Adv. Photochem.*, **20** (1995) 165.
- [10] H. Weller und A. Eychmüller, *Preparation and Characterization of Semiconductor Nanoparticles*, in *Semiconductor Nanoclusters*, **103**, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996) 5.
- [11] A. P. Alivisatos, *Science*, **271** (1996) 933.
- [12] N. Herron und D. L. Thorn, *Adv. Mater.*, **10** (1998) 1173.
- [13] A. P. Alivisatos, P. F. Barbara, A. W. Castleman, J. Chang, D. A. Dixon, M. L. Klein, G. L. McLendon, J. S. Miller, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp und M. E. Thompson, *Adv. Mater.*, **10** (1998) 1297.
- [14] A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 6514.
- [15] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller und A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5649.
- [16] T. Voßmeyer, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller und H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 7665.
- [17] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 8706.
- [18] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. S. Su, A. Eychmüller und H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** (1996) 1772.
- [19] A. Eychmüller und A. L. Rogach, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 179.
- [20] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 5566.
- [21] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 4403.
- [22] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **90** (1986) 2555.
- [23] P. E. Lippens und M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 10935.
- [24] P. E. Lippens und M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 6079.
- [25] M. V. Rama Krishna und R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 8309.
- [26] G. T. Einevoll, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 3410.
- [27] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris und M. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 4843.
- [28] A. L. Efros und M. Rosen, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7120 .
- [29] K. Eichkorn und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **288** (1998) 235.
- [30] N. A. Hill und K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 3707.
- [31] S. Pokrant und K. B. Whaley, *Eur. Phys. J. D*, **6** (1999) 255.

- [32] U. Banin, Y.-W. Cao, D. Katz und O. Millo, *Nature*, **400** (1999) 542.
- [33] C. P. Collier, T. Vossmeier und J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49** (1998) 371.
- [34] P. Strickler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 655.
- [35] H. B. Bürgi, *Helv. Chim. Acta*, **57** (1974) 513.
- [36] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey und I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 4863.
- [37] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth und Y. Wang, *Science*, **259** (1993) 1426.
- [38] A. Choy, D. C. Craig, I. G. Dance und M. L. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1246.
- [39] I. G. Dance, A. Choy und M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6285.
- [40] T. Voßmeyer, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz und H. Weller, *Science*, **267** (1995) 1476.
- [41] T. Voßmeyer, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas und H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 12881.
- [42] S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde und U. Woggon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 2215.
- [43] M. Giersig und P. Mulvaney, *Langmuir*, **9** (1993) 3408.
- [44] M. Giersig und P. Mulvaney, *J. Phy. Chem.*, **97** (1993) 6334.
- [45] P. C. Ohara, J. R. Heath und W. M. Gelbart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 1078.
- [46] C. B. Murray, C. R. Kagan und M. G. Bawendi, *Science*, **270** (1995) 1335.
- [47] X. G. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos und P. G. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 145.
- [48] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic und J. J. Storhoff, *Nature*, **382** (1996) 607.
- [49] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez Jr. und P. G. Schultz, *Nature*, **382** (1996) 609.
- [50] C. J. Loweth, W. B. Caldwell, X. Peng, A. P. Alivisatos und P. G. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38** (1999) 1808.
- [51] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Heinrichs und J. R. Heath, *Science*, **277** (1997) 1978.
- [52] J. J. Shiang, J. R. Heath, C. P. Collier und R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 3425.
- [53] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal und M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 1517.
- [54] C. R. Kagan, C. B. Murray und M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 8633.
- [55] U. Winkler, D. Eich, Z. H. Chen, R. Fink, S. K. Kulkarni und E. Umbach, *Chem. Phys. Lett.*, **306** (1999) 95.
- [56] J. Nanda, B. A. Kuruvilla und D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 7473.
- [57] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz und H. Weller, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 4926.
- [58] T. Voßmeyer, Dissertation, Technische Universität Berlin (1995).
- [59] J. Rockenberger, Dissertation, Universität Hamburg (1998).

- [60] H. Döllefeld, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997).
- [61] Die Präparation ist von Herrn A. Kornowski durchgeführt worden.
- [62] Die Präparation ist von Frau S. Naused durchgeführt worden.
- [63] J. Rockenberger, L. Tröger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller und H. Weller, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 7807.
- [64] K. Hoppe, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997).
- [65] I. G. Dance, R. G. Garbutt und T. D. Bailey, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 603.
- [66] J. Sola, P. Gonzalez-Duarte, J. Sanz, I. Casals, T. Alsina, I. Sobrados, A. Alvarez-Larena, J.-F. Piniella und X. Solans, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 10018.
- [67] U. Resch, A. Eychmüller, M. Haase und H. Weller, *Langmuir*, **8** (1992) 2215.
- [68] H. Mattoussi, A. W. Cumming, C. B. Murray und M. G. Bawendi, R. Ober, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7850.
- [69] H. Cölfen, *Chemie in Labor und Biotechnik*, **3** (1994) 120.
- [70] K. Schilling, Dissertation, Universität Potsdam (1999).
- [71] G. Ralston, *Introduction to Analytical Ultracentrifugation*, Beckman Instruments Inc., Fullerton, USA (1993).
- [72] Die Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge und die Auswertung der Ergebnisse sind von den Herren K. Schilling, Nanolytics GmbH in Dallgow, und H. Cölfen, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm, durchgeführt worden.
- [73] Die Messungen zur Stabilität der Cluster in Lösung sind von Herrn D. Dorfs durchgeführt worden.
- [74] F. Saurenbach, *Rasterkraftmikroskopie*, Vorlesungsmanuskripte, 25. FF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH (1994).
- [75] K.-O. Subke, Dissertation, Universität Hamburg (1999).
- [76] Die Messungen mit dem AFM sind von Herrn A. Richter am Institut für Angewandte Physik und Zentrum für Mikrostrukturforschung der Universität Hamburg durchgeführt worden.
- [77] A. Richter, persönliche Mitteilung (1997).
- [78] M. V. Artemyev, A. I. Bibik, L. I. Gurinovich, S. N. Gaponenko und U. Woggon, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 1504.
- [79] M. V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L. I. Gurinovich und S. N. Gaponenko, *J. Phys. Chem.*, **104** (2000) 11617.
- [80] Die Präparation und Messung der gemischten Schichten ist von Herrn S. Westenhoff durchgeführt worden.
- [81] Bergmann und Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 3: Optik, 9. Auflage, Walter de Gruyter (1993).
- [82] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage, R. Oldenbourg Verlag GmbH, München (1996).
- [83] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, New Series, Group III, 22 a, Sec. 3.6, Springer-Verlag, Berlin (1982).

- [84] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **42** (1993) 173.
- [85] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller und H. Weller, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 17072.
- [86] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 55. Auflage, CRC Press, USA (1974).
- [87] T. Watanabe und H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **122** (1981) 73.
- [88] A. Hässelbarth, A. Eychmüller und H. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, **203** (1993) 271.
- [89] W. Freyer und L. Minh, *Monatshefte für Chemie*, **117** (1986) 475.
- [90] G. Bastard, *Wave Mechanics applied to Semiconductor Heterostructures*, Les Editions de Physique, Paris, Frankreich (1992).
- [91] G. Schedelbeck, W. Wegschneider, M. Bichler und G. Abstreiter, *Science*, **278** (1997) 1792.
- [92] S. Flügge, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [93] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5. Auflage, Oxford University Press, Oxford (1994).
- [94] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito (1991).
- [95] V. L. Colvin und A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 730.
- [96] V. L. Colvin, K. L. Cunningham und A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 7122.
- [97] S. A. Blanton, R. L. Leheny, M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest, *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997) 865.
- [98] M. Shim und P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 6955.
- [99] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi, *Science*, **278** (1997) 2114.
- [100] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu und M. G. Bawendi, *Adv. Mater.*, **11** (1999) 1243.
- [101] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 7019.
- [102] A. Hässelbarth, A. Eychmüller, R. Eichberger, M. Giersig, A. Mews und H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5333.
- [103] Y. C. Tian, T. Newton, N. A. Kotov, D. M. Guldi und J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 8927.
- [104] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray und M. G. Bawendi, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 173.
- [105] M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 468.
- [106] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen und M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9463.
- [107] M. T. Harrison, S. V. Kershaw, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller und H. Weller, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 123.
- [108] A. Eychmüller, A. Mews und H. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, **208** (1993) 59.
- [109] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss und H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 934.
- [110] A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin und A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 13242.
- [111] A. Mews und A. Eychmüller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102** (1998) 1343.
- [112] R. B. Little, M. A. El-Sayed, G. Bryant und S. Burke, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 1813.

- [113] M. A. Marcus, W. Flood, M. Steigerwald, L. Brus und M. Bawendi, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 1572.
- [114] M. A. Marcus, L. E. Brus, C. Murray, M. G. Bawendi, A. Prasad und A. P. Alivisatos, *Nanostruct. Mater.*, **1** (1992) 323.
- [115] Die Messungen der Röntgen-Absorption am Strahlrohr G1 sind von Frau C. Nowak am HASYLAB/DESY durchgeführt worden.
- [116] J. Lüning, J. Rockenberger, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, A. Karl, A. Kornowski, H. Weller und W. Eberhardt, *sol. stat. comm.*, **112** (1999) 5.
- [117] C. Nowak, H. Döllefeld, A. Eychmüller, J. Friedrich, A. Kolmakov, J. O. Löfken, M. Riedler, A. Wark, H. Weller, M. Wolff und T. Möller, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 489.
- [118] Informationsschrift, *Experimental Stations at HASYLAB*, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg (1997).
- [119] Die Messungen der Röntgen-Absorption am Strahlrohr BW3 sind von den Herren S. Al Moussalami und C. McGinley am HASYLAB/DESY durchgeführt worden.
- [120] P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [121] C. D. Wegner, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation (1979).
- [122] V. L. Colvin, A. P. Alivisatos und J. G. Tobin, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2786.
- [123] S. V. Nair, L. M. Ramaniah und K. C. Rustagi, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 893.
- [124] Die Messungen der Röntgen-Photoelektronenspektren sind von den Herren S. Al Moussalami und C. McGinley am HASYLAB/DESY durchgeführt worden.
- [125] I. G. Dance, *Polyhedron*, **5** (1986) 1037.
- [126] D. C. Craig, I. G. Dance und R. G. Garbutt, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 178.
- [127] I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig und M. L. Scudder, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 4057.
- [128] I. G. Dance, R. G. Garbutt und M. L. Scudder, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 1571.
- [129] I. G. Dance, M. L. Scudder und R. Secomb, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 1794.
- [130] U. Winkler, D. Eich, Z. H. Chen, R. Fink, S. K. Kulkarni und E. Umbach, *phys. stat. sol.*, **173** (1999) 253.
- [131] S. Al Moussalami, C. McGinley, M. Riedler, H. Döllefeld, A. R. B. de Castro, A. Eychmüller, H. Weller und T. Möller, HASYLAB/DESY-Annual Report **2000**, Hamburg (2000) 233.
- [132] *Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe*, ecomed Verlagsgesellschaft AG und Co. Kg, Landsberg/Lech (1995).
- [133] W. Jark und C. Kunz, *Nucl. Instr. Meth.*, **A 253** (1986) 320.
- [134] C. U. S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin und T. Möller, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **A 337** (1994) 603.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Möglichkeit, ein so interessantes Thema in wissenschaftlicher, sowie inspirierender und spielerischer Atmosphäre zu bearbeiten und für das wohlwollende Vertrauen, das er mir stets entgegengebracht hat.

Mein Dank gilt im besonderen Herrn Priv.-Doz. Dr. Alexander Eychmüller für die intensiven Diskussionen, aus denen sich doch immer wieder neue Wege ergeben haben. Ich danke ihm für sein Vertrauen und die nicht enden wollende Zuversicht in meine Arbeit. (Worüber habe ich mir eigentlich Sorgen gemacht?)

Den Herren Dr. Kristian Schilling, Nanolytics GmbH in Dallgow, und Dr. Helmut Cölfen, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm, gilt mein besonderer Dank für unermüdliches Schleudern mit der Analytischen Ultrazentrifuge und immer neue Angriffe auf die Daten für optimalste Auswertung.

Dr. Andi Richter, Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg, danke ich für die Aufnahme der eindrucksvollen, schönen Bilder mit dem AFM und die spaßigen Stunden vor der Dart-Scheibe.

Dr. Colm McGinley und Dr. Samir Al Moussalami vom HASYLAB danke ich für die gute Zusammenarbeit bei den röntgenspektroskopischen Untersuchungen, nächtelanges Messen und die Begeisterung bei der Diskussion der Ergebnisse. Des weiteren möchte ich Frau Dr. Claudia Nowak für die früheren Messungen der Röntgen-Absorption danken.

Für seine Hilfsbereitschaft und erzieherische Härte im Labor danke ich Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski und besonders für das Einlösen mancher verlorenen Wette, denn „irgendeiner wartet immer“.

Meinen fleißigen Praktikanten Stefan Müssig, Christian Ducho, Sebastian Westenhoff und Dirk Dorfs möchte ich für heldenhaften Einsatz beim emsigen Rudern - teilweise auch auf verlorenem Posten - danken.

Einen herzlichen Dank möchte ich Matze Heins und Alexander Eychmüller dafür aussprechen, daß sie immer wieder aus kryptischen Fragmenten lesbare, deutsche Sätze gezaubert haben, sowie meinen Eltern für den letzten Schliff.

Der ganzen Gruppe, ganz besonders Kathrin, Riwo, Stephan, Claudia und Andrea, sei herzlich gedankt für all die fröhlichen Stunden (und Jahre) und die Anteilnahme an meiner Arbeit. Und ansonsten: wie immer, morgens um acht in der Bibliothek !

Publikationsliste

Innershell Absorption Spectroscopy on CdS-Nanoclusters,

C. Nowak, C. Bostedt, S. Kakar, T. Lau, O. Löffken, C. Rienecker, T. Möller,
H. Döllefeld, A. Eychmüller, H. Weller und A. R. B. de Castro,
HASYLAB/DESY-Annual Report **1996**, Hamburg (1996) 229-230.

Innershell Absorption Spectroscopy on Size Dependent CdS-Nanoclusters,

C. Nowak, T. Möller, H. Döllefeld, A. Eychmüller, H. Weller und J. Friedrich,
HASYLAB/DESY-Annual Report **1997**, Hamburg (1997) 187-188.

Spectroscopy of Nanocrystalline Solids,

Vortrag und Poster
International Conference Nanomeeting 99
in Minsk, Weißrussland (17.-21.5.1999).

Chemical Approach to Semiconductor Quantum Dots,

Vortrag
Cost P 5 - WG 3 meeting
in Delft, Niederlande (13.-15.4.2000).

XPS, PL and XAS of CdS Nanoparticles: A Study of Radiation Damage,

S. Al Moussalami, C. McGinley, M. Riedler, H. Döllefeld, A. R. B. de Castro,
A. Eychmüller, H. Weller und T. Möller,
HASYLAB/DESY-Annual Report **2000**, Hamburg (2000) 233-234.

Innershell Absorption Spectroscopy on CdS: Free Clusters and Nanocrystals,

C. Nowak, H. Döllefeld, A. Eychmüller, J. Friedrich, A. Kolmakov, J. O. Löffken,
M. Riedler, A. Wark, H. Weller, M. Wolff und T. Möller,
J. Chem. Phys., **114** (2001) 489-494.

Particle-Particle Interaction in Semiconductor Nanocrystal Assemblies,

H. Döllefeld, H. Weller und A. Eychmüller,
Nano Letters, **1** (2001) 267-269.

Lebenslauf

Name: Herwig Döllefeld

geboren: 2.4.1967 in Bonn

Schulbildung:

1973-75: Grundschule in Lüdenscheid, Nordrhein-Westfalen

1975-77: Grund- und Realschule Weusthofstraße, Hamburg

1977-86: Gymnasiums Triftstraße (später Heisenberg Gymnasium), Hamburg

1983-84: Dothan High-School in Alabama, USA

26.5.1987: allgemeine Hochschulreife am Heisenberg-Gymnasium, Hamburg

Zivildienst:

1987-89: Zivildienst im Krankenhaus Mariahilf, Hamburg

Studium:

1989-97: Studiengang Chemie der Universität Hamburg

14.10.1991: Diplomvorprüfung

1993: Studienaufenthalt am H. C. Ørsted-Institut der Universität Kopenhagen, Dänemark

1996-97: Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Weller am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg mit dem Thema: "Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung von Cadmiumsulfid-Nanokristallen"

27.6.1997: Diplom, Wahlpflichtfach: Biochemie

Promotion:

seit 1.8.1997: Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. Weller am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg mit dem Thema:
"Spektroskopische Untersuchungen an Nanokristall-Überstrukturen"

Weitere Tätigkeiten:

1991-95: studentische Hilfskraft im Analytiklabor Gesellschaft für Bioanalytik, Hamburg

1994 studentische Hilfskraft bei Dr. U. Brockmann am Institut für Organo-Meeresschemie der Universität Hamburg

1995 studentische Hilfskraft bei Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Hamburg

seit 1.8.1997: wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

1995-2000: Übungsgruppenleiter in den Fächern Mathematik und Physikalische Chemie

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet zu haben.

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

Herwig Döllefeld