

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 einhergehender 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.

