

Nanostrukturierte III-V Halbleiter

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Department Chemie

der Universität Hamburg

von Tim Strupeit

geboren am 9.7.1979 in Bremerhaven

Die vorgelegte Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität
Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Disputation: 24.07.2009

*Ich will euch mein Erfolgsrezept verraten: Meine ganze Kraft ist
nichts als Ausdauer.*

Louis Pasteur

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und theoretische Grundlagen	S. 1
1.1 Nanotechnologie	S. 1
1.2 Größenquantisierungseffekt	S. 1
1.3 Darstellung von nanokristallinen Strukturen	S. 5
1.4 Anwendungsmöglichkeiten von halbleitenden Nanokristallen (Quantendots)	S. 6
1.5 Literaturübersicht über die Synthese von III-V halbleitenden Nanomaterialien	S. 7
1.5.1 Indiumphosphid	S. 7
1.5.2 Indiumarsenid	S. 10
1.5.3 Galliumarsenid	S. 12
1.5.4 Galliumphosphid	S. 14
1.5.5 Elongierte III-V-Halbleiternanostrukturen	S. 15
2 Zielsetzung	S. 22
3 Experimentelles	S. 23
3.1 Synthese von III-V halbleitenden Nanokristallen durch die Aktivierung mit BuLi	S. 25
3.1.1 Untersuchung der Synthesetemperatur	S. 27
3.1.2 Untersuchung des Ga:As Verhältnisses	S. 28
3.1.3 Einfluss des eingesetzten Metallhalogenids	S. 29
3.1.4 Tropfrate	S. 31
3.1.5 Tropfenkonzentration	S. 32
3.1.6 Variation der eingesetzten Metallkonzentration	S. 33
3.1.7 Gleichzeitige Zugabe	S. 33
3.2 Synthese von InAs Nanokristallen	S. 34
3.2.1 Tropfrate	S. 35
3.2.2 Variation der TOPO Menge	S. 35
3.2.3 Amine in der Synthese als Stabilisatoren und Lösungsmittel	S. 36
3.2.4 Einfluss weiterer Lösungsmittel auf die Synthese von InAs Nanokristallen	S. 37

3.2.5	Tetracosan als Lösungsmittel der InAs Synthese	S. 38
3.3	Synthese von GaP Nanokristallen	S. 39
3.3.1	Untersuchung weiterer Galliumquellen	S. 40
3.4	Synthese von In/InP Nanonadeln	S. 42
3.4.1	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	S. 43
3.4.2	Kinetische Untersuchungen des Nadelwachstums	S. 43
3.4.3	Einfluss der Metallkonzentration	S. 43
3.4.4	Synthese von InP Nanokristallen mit InMe ₃	S. 44
3.5	Charakterisierungsmethoden	S. 44
3.5.1	Röntgendiffraktometrie	S. 44
3.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie	S. 45
3.5.3	Rasterelektronenmikroskopie	S. 46
3.5.4	UV/VIS Absorptionsspektroskopie	S. 46
3.5.5	Emissionsspektroskopie	S. 46
3.5.6	Einteilchenfluoreszenz	S. 47
3.5.7	Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der InP Nanonadeln und InP Nanokristallen	S. 47
4	Ergebnisse und Diskussionen	S. 49
4.1	Synthese von III-V halbleitenden Nanokristallen durch Aktivierung eines Metallhalogenids mit Butyllithium	S. 49
4.1.1	Modell des Synthesemechanismus	S. 49
4.1.2	Untersuchung der Synthesetemperatur	S. 52
4.1.3	Untersuchung des Ga:As-Verhältnisses	S. 59
4.1.4	Einfluss des Halogenids	S. 62
4.1.5	Tropfrate	S. 68
4.1.6	Einfluss der Tropfenkonzentration	S. 72
4.1.7	Variation der eingesetzten Metallkonzentration	S. 75
4.1.8	Gleichzeitige Zugabe	S. 76
4.2	Synthese von InAs Nanokristallen	S. 77
4.2.1	Variation der TOPO Menge	S. 83
4.2.2	Amine als Stabilisatoren und Lösungsmittel in der Synthese von InAs Nanokristallen	S. 84
4.2.3	Einfluss weiterer Lösungsmittel auf die Synthese	S. 87

	von InAs Nanokristallen	
	4.2.3.1 Tetracosan	S. 89
4.3	Synthese von GaP Nanokristallen	S. 91
4.4	Optimierung der Eigenschaften von InP-Nanokristallen	S. 95
	4.4.1 Größenselektives Fällern von InP-Nanokristallen	S. 96
	4.4.2 Steigerung der Lumineszenz der InP Nanokristalle durch das Ätzen mit HF	S. 97
	4.4.3 Ligandenaustausch an InP Nanokristallen	S.100
4.5	Fotoleitfähigkeit	S.101
4.6	Eintopfsynthese von InP-Nanonadeln	S.106
4.6.1	Strukturelle Aufklärung	S.107
4.6.2	Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Nadelwachstum	S.109
4.6.3	Wachstumskinetik	S.112
4.6.4	Einfluss der Metallkonzentration	S.113
4.6.5	Elektrische Charakterisierung	S.115
5	Zusammenfassung	S.124
6	Summary	S.127
7	Anhang	S.130
	7.1 Verwendete Chemikalien	S.130
	7.2 Sicherheitsdaten	S.131
	7.3 Tabelle der Reaktionen	S.140
	7.4 Danksagungen	S.145
	7.5 Lebenslauf	S.147
	7.6 Publikationen	S.149
	7.7 Erklärung	S.151

Abkürzungen

z. B.	zum Beispiel
vrgl.	vergleichlich
s. Abb.	siehe Abbildung
s. Kap.	siehe Kapitel
s. a.	siehe auch
ff	folgende
PDF	Portable Document Format
LED	<i>light emitting device</i>
Dipl. Chem.	Diplom Chemiker
neg.	negativ
Tab.	Tabelle
Gl.	Gleichung
λ	Wellenlänge
Θ	Einfallswinkel
n	natürlich Zahl
E_g	Bandlücke
h^+	positive Ladung
m_e^*	effektive Masse des Elektrons
m_h^*	effektive Masse des Lochs
R	Teilchenradius
E	Energie
L	Länge
H	Halbwertsbreite
D	Durchmesser
d	Netzebenenabstand
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HRTEM	hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie
EDX-Spektroskopie	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
XRD	Pulverröntgendiffraktometrie
NMR	kernmagnetische Resonanz

XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
CCD	<i>Charge-coupled Device</i>
EN	Elektronegativität
fcc	<i>face centered cubic</i>
SLS	<i>Solution-Liquid-Solid</i>
VLS	<i>Vapor- Liquid-Solid</i>
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>
MOCVD	<i>Metallorganic Chemical Vapor Deposition</i>
V-Quelle	allgemeiner Ausdruck für eine Phosphor- oder Arsenquelle
B _{über}	Bereich mit zu hoher Metallkonzentration
B _{opt}	Bereich mit optimaler Metallkonzentration
B _{unter}	Bereich mit zu geringer Metallkonzentration
V _{opt}	optimale Zugabegeschwindigkeit
AVV	allgemeine Versuchsvorschrift
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
ODE	Octadecen
BuLi	Buthyllithium
HDA	Hexadecylamin
OA	Oleyamin
TPPO	Triphenylphosphinoxid
TOA	Trioctylamin
DDA	Dodecylamin
DDT	Dodecanthiol
KNaph	Kaliumnapthalid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PEO	Polyethylenoxid



1 Einleitung und theoretische Grundlagen

1.1 Nanotechnologie

Seit den 80er Jahren gibt es ein großes Interesse an nasschemischen Darstellungswegen für Materialien im Maßstab weniger Nanometer.¹ Diese sogenannten Nanokristalle (oder im Falle von Halbleitermaterialien Quantendots) sind nicht nur aus rein wissenschaftlicher Sicht interessant, sie gelten vor allem in einer zunehmend auf Miniaturisierung ausgerichteten Technik als die Bausteine der Zukunft.²⁻⁴

Dies ist vor allem in den größenabhängigen elektrischen, optischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften der metallischen oder halbleitenden Nanokristalle begründet, die durch die makroskopischen Festkörper nicht erreicht werden können. Diesen Effekt nennt man den Größenquantisierungseffekt.⁵ So sind zum Beispiel wenige Nanometer große Nickelplatinkristalle katalytisch aktiv in Bezug auf die Oxidierung von CO zu CO₂ während makroskopisches Nickelplatin hingegen diese Wirkung nicht besitzt.⁶

1.2 Größenquantisierungseffekt

Bei der Reduzierung der Ausdehnung von makroskopischen Kristallen in den Bereich von wenigen Nanometern ändern sich ihre Materialeigenschaften (die Festkörperkonstanten) mit der Größe des Kristallits. Dieser so genannte Größenquantisierungseffekt wurde zum Beispiel für CdSe-Nanokristalle nachgewiesen. Abhängig von ihrer Größe zeigen sie eine Lumineszenz von blau ($\lambda \approx 450$ nm) bei Partikeldurchmessern von ca. 1.7 nm bis rot ($\lambda \approx 600$ nm) bei Partikeldurchmesser von ca. 5 nm.⁷ In Abbildung 1.2-1 sind CdSe/ZnS Kern-Schale-Strukturen gezeigt, die den beschriebenen Größenquantisierungseffekt verdeutlichen.



Abb. 1.2-1. Größenquantisierungseffekt gezeigt an der Lumineszenz von CdSe/ZnS Nanokristallen⁷

Dieser Effekt lässt sich mit zwei unterschiedlichen theoretischen Modellen beschreiben. Hierbei werden die Nanokristalle entweder als stark verkleinerte Festkörper betrachtet (Teilchen im Kasten Modell)⁸ oder sie werden im Falle der LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) Theorie als große Moleküle beschrieben.⁹ Im Folgenden wird eine kurze Erläuterung beider Theorien gegeben.

Bei der Bildung eines Kristalls aus n Atomen, entstehen gemäß der LCAO Theorie aus n Atomorbitalen gleicher oder ähnlicher Symmetrie n Molekülorbitale. Diese n Molekülorbitale spalten in $\frac{1}{2} n$ bindende und $\frac{1}{2} n$ antibindende Molekülorbitale auf. Im Falle makroskopischer Festkörper ist n nahezu unendlich groß. Hieraus resultieren sogenannte quasikontinuierliche Energiebänder im Kristall, wobei die antibindenden Molekülorbitale das Leitungsband bilden und die bindenden Molekülorbitale das Valenzband. Im Falle von Metallen überlappen diese beiden Bänder, wodurch eine ungehinderte elektrische Leitfähigkeit gewährleistet ist. Bei Isolatoren hingegen herrscht zwischen den beiden Bändern eine Lücke, die sogenannte verbotene Zone oder auch Bandlücke (E_g). Ihr Betrag ist größer als 4 eV. Aufgrund dieses hohen Energiebetrags ist keine elektrische Leitfähigkeit möglich, da die Elektronen aus dem Valenzband nicht ins Leitungsband übergehen können. Materialien deren Bandlücken (E_g) zwischen 0 und 4 eV liegen, nennt man Halbleiter. Hier ist eine

elektrische Leitfähigkeit durch Energiezufuhr, wie zum Beispiel Temperatur oder Bestrahlung mit Licht, möglich.

Reduziert man die Ausdehnung eines halbleitenden makroskopischen Kristalls auf wenige Nanometer, so reduziert man auch die Anzahl der beteiligten Atome am Kristallverbund. Daraus resultiert eine deutliche Verringerung der Molekülorbitale. Die quasikonitnuierlichen Energiebänder spalten in separierte Energieniveaus auf. Zusätzlich rücken, durch die Verringerung der Anzahl an Orbitalen, die Kanten der Energiebänder weiter auseinander. Daraus folgt eine Vergrößerung der Bandlücke. Abbildung 1.2-2 zeigt die Abhängigkeit der Bandlücke von der Kristallgröße ausgehend von einem zweiatomigen Molekül über einen Nanokristall zum makroskopischen halbleitenden Festkörper.

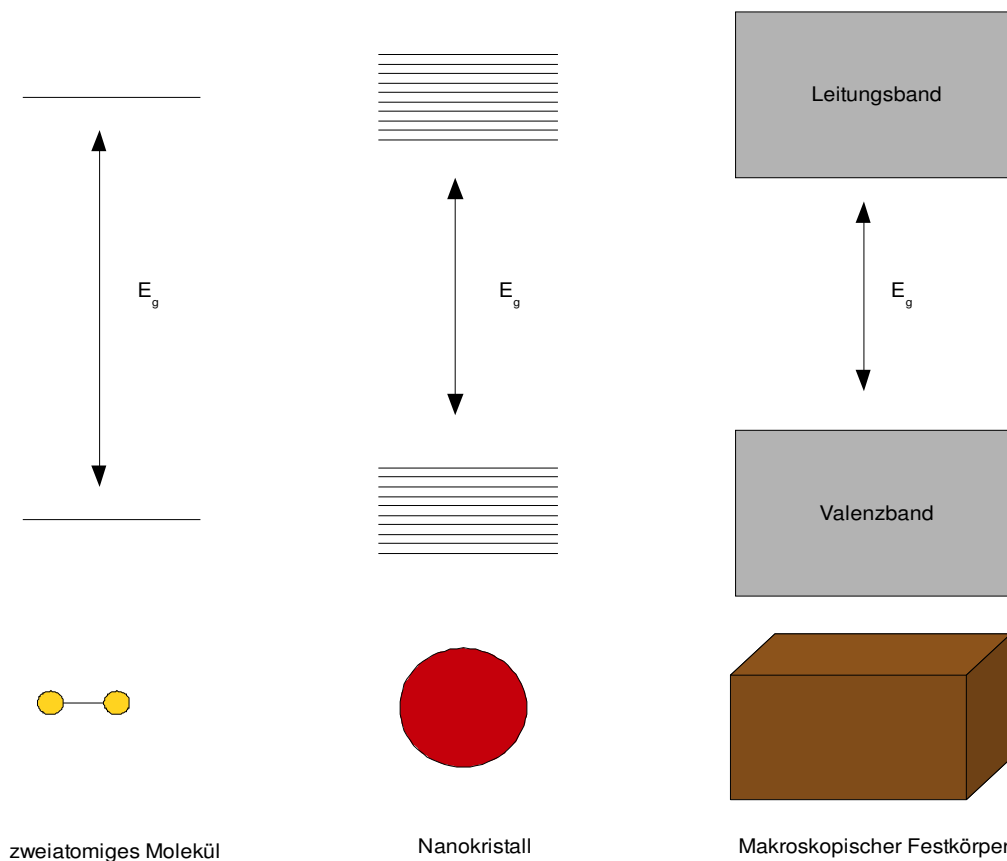


Abb.1.2-2: Bandlückengröße in Abhängigkeit der beteiligten Molekülorbitale: zweiatomiges Molekül, Nanokristall, makroskopischer Festkörper

Die Bandlücke eines Halbleiters lässt sich experimentell aus der Absorptionsspektroskopie ermitteln. Hierbei werden die Elektronen durch Photonen

bestimmter Energie aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt. Im Valenzband verbleibt ein Loch positiver Ladung (h^+). Diesem Quasiteilchen und dem Elektron kann aus der Betrachtung der Festkörpertheorie jeweils eine Masse zu gewiesen werden. Vereinfacht kann man diese Massen mit der „Effektiven Massen Näherung“ beschreiben. Sie stellt ein Maß für die Beweglichkeit des Elektrons bzw. Lochs in einem oszillierenden Potential (Kristallgitter) dar. Aus theoretischen Arbeiten über die Betrachtung der effektiven Massen des Elektrons (m_e^*) und des Lochs (m_h^*) in Bezug zur Bandlücke und deren Vergleich mit experimentellen Daten lässt sich Gleichung 1 herleiten, die einen Zusammenhang zwischen dem Radius der Teilchen (R) und deren Bandlücke darstellt.⁸

$$E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (1)$$

Ist durch Bestrahlung eines halbleitenden Kristalls ein Elektron im angeregten Zustand, so bildet es mit dem verbleibenden Loch im Valenzband ein sogenanntes Exziton. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung besitzen Elektron und Loch einen bestimmten mittleren Abstand zu einander, den Exziton-Bohr-Radius. Im Fall von Kristallen im Bereich von wenigen Nanometer, befinden sich der Exziton-Bohr-Radius und der Durchmesser des Kristalls in der gleichen Größenordnung. Somit „spürt“ das Exziton die Begrenzung des Kristalls.

Hieraus resultiert der zweite Erklärungsansatz des Größenquantisierungseffektes. Das Exziton und der Nanokristall können mit dem quantenmechanischen „Teilchen im Kasten Modell“ korreliert werden, wobei das Exziton das Teilchen darstellt und der Nanokristall den Kasten symbolisiert.

Die Lösung des „Teilchen im Kasten Modells“ stellt den Zusammenhang der Energie (E) und der Ausdehnung des Kastens (R) dar. Eine Lösung für sphärische Teilchen ist bereits in Gleichung (1) gezeigt. Mit Verringerung der Ausdehnung des Kastens (R) steigt die korrespondierende Bandlücke (E).

1.3 Darstellung von nanokristallinen Strukturen

Es gibt zwei mögliche Darstellungswege für nanokristalline Strukturen, zum einen das Zerkleinern von makroskopischen Kristallen (*Top Down* Verfahren).¹¹ Dies kann zum Beispiel durch Elektronenstrahlolithographie erfolgen. Ein anderer Weg ist der Aufbau von Nanokristallen aus kleineren molekularen Baueinheiten (*Bottom Up* Verfahren).¹² Die molekularen Baueinheiten werden *Precursoren* genannt. Es gibt eine Vielzahl möglicher chemischer Darstellungswege nach dem *Bottom Up* Verfahren. Ziel jeder Synthese von nanokristallinen Materialien ist es eine hohe Kristallinität, enge Größenverteilung und uniforme Partikel zu erhalten, um die Eigenschaften der Materialien gemäß des Größenquantisierungseffekts größenselektiv einzustellen (z. B. schmale Emissionsbanden).

Bezüglich der Einstellung der Größe und der Größenverteilung hat sich die „*Hot Injection*“ Methode bewährt. Hierbei werden bei hohen Temperaturen die *Precursoren* in hochsiedende Lösungsmittel schnell injiziert. Durch die Injektion wird eine kritische Konzentration an *Precursoren* in der Lösung überschritten. Es kommt zur Keimbildung, der sogenannten Nukleation, hierbei verringert sich die *Precursoren*-Konzentration drastisch. Dies kann dazu führen, dass die kritische Nukleationskonzentration unterschritten wird und sich daher keine neuen Keime bilden. In Synthesen in denen die Konzentration nach der Nukleation über der kritischen Nukleationskonzentration verbleibt, wird in der Regel die Temperatur verringert um eine weitere Keimbildung zu unterbinden. Bei der erniedrigten Temperatur wachsen die gebildeten Keime durch Anlagerung weiterer *Precursoren*. Diese kurze homogene Nukleationsphase mit separiertem Wachstum der Keime führt zu sehr einheitlichen Größenverteilungen. Ist die Größenvariation $< 5\%$ spricht man von Monodispersität.

Durch den Zusatz geeigneter Stabilisatormoleküle, die an die Oberflächen der Nanokristalle binden, wird das Wachstum zum makroskopischen Kristall unterbunden, sowie ein Zusammenlagern der Nanokristalle verhindert. Durch die Wahl der Stabilisatoren kann die Form der entstehenden Partikel ebenso bestimmt werden, wie ihre Löslichkeit und ihre Eigenschaften.^{13,14}

1.4 Anwendungsmöglichkeiten von halbleitenden Nanokristallen (Quantendots)

Für die Untersuchung von Wirkstofftransporten (*Biolabeling*) in Organismen, durch optische Verfahren, steht nur ein kleines spektrales Fenster (680 - 880 nm)¹⁴ zur Verfügung. Zum einen ist dieses Fenster durch die körpereigenen Moleküle wie zum Beispiel Fette limitiert zum anderen stellt das wässrige Medium eine natürliche Barriere dar.

Seit einiger Zeit wird über den Einsatz von Nanopartikeln im *Biolabeling*-Bereich diskutiert.⁹ Hierbei sind ihre größenabhängigen Eigenschaften (s. Kap. 1.2), sowie ihre große Stabilität gegenüber dem Einfluss von pH-Wert, Lösungsmittel und Temperatur ein Vorteil gegenüber den bisher eingesetzten organischen Chromophoren. Als prototypisches System wurde bisher CdSe untersucht, welches aber aufgrund seiner Toxizität kritisch betrachtet werden muss.

Indiumphosphid (InP) besitzt eine Bandlücke (E_g (InP) 1.35 eV) die einen Einsatz im engen spektralen Fenster des *Biolabelings* erlaubt.⁸ Zusätzlich ist es nur gering toxisch. Diese Eigenschaften machen es zu dem wichtigsten Kandidaten für eine Anwendungen in vivo im Bereich des *Biolabelings*.

Des Weiteren werden III-V Halbleiter bereits im großen Maße in optoelektronischen Baueinheiten wie LEDs eingesetzt. Hier sind die optischen, wie elektrischen Eigenschaften (hohe Elektronenmobilität, thermale Leitfähigkeit) der III-V Systeme im Vorteil zu anderen Materialien. Durch die größenabhängigen Eigenschaften der Nanomaterialien werden möglichen Applikationen von III-V halbleitenden Nanomaterialien als optoelektronische Baueinheiten, u. a. als Laser¹⁶⁻²² und LED^{22,23} große Perspektiven eingeräumt. InAs gilt, aufgrund seiner geringen Bandlücke (E_g 0.7 eV), als viel versprechendes Material für LEDs und *Biolabeling*-Anwendungen im NIR.²⁴

GaAs und InP hingegen bieten aufgrund ihrer großen Bandlücken (E_g (GaAs) 1.42 eV, E_g (InP) 1.35 eV) und der hohen Elektronenmobilität, eine breite Absorptionsfähigkeit, was sie zu potentiellen Kandidaten für eine Nutzung in der Solartechnik macht.²⁵

1.5 Literaturübersicht über die Synthese von III-V halbleitenden Nanomaterialien

1.5.1 Indiumphosphid

Physikalische Daten

InP besitzt eine direkte Bandlücke von 1.35 eV. Sein Exzitonendurchmesser beträgt 150 Å und es kristallisiert im fcc Gitter.

Literaturübersicht

InP gilt als eines der aussichtsreichsten Kandidaten für die optische Untersuchung von Wirkstofftransporten (s. Kap. 1.4) Seine Bandlücke bietet die Voraussetzung für den Einsatz im begrenzten spektralen Bereich des *Biolabelings*. Zusätzlich ist es wenig toxisch, was es zum aussichtsreichsten System in diesem Bereich macht.

1994 publizierten Micic et al. die erste Synthese von InP Nanokristallen. Hierbei wurde ein Indiumoxalatkomplex in einem hochsiedenen Lösungsmittel und Stabilisatorgemisch aus Trioctylphosphin (TOP) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) bei 270 °C zur Reaktion gebracht. Aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils (Ionischer Bindungsanteil InP: 0.42 vgl. CdSe: 0.7) des InP war eine Reaktionsdauer von mehreren Tagen notwendig um kristalline Partikel zu erzeugen.²⁶

Die gleiche Forschergruppe veröffentlichte 2 Jahre später eine Erweiterung der Synthese auf andere Systeme wie GaP und GaAs mit unterschiedlichen Metallsalzen als Ausgangsquelle.²⁷ Die erzeugten Partikel besaßen eine vergleichsweise geringe Fluoreszenzausbeute von < 1%. Als Fluoreszenzausbeute bezeichnet man das Verhältnis von emittierten Photonen zu absorbierten Photonen. Die geringe Fluoreszenzausbeute der III-V halbleitenden Nanokristallen wird auf sogenannte *Dangling Bonds* (freie Bindungsstellen) des Phosphors zurückgeführt.²⁸ Diese freien bzw. nicht gesättigten Bindungen wirken als sogenannte Fallen (*traps*) für freie Ladungsträger des Exzitons (Elektron und Loch). Sind diese in den *Traps* „gefangen“, stehen sie lediglich für eine strahlungslose Rekombination zur Verfügung

und eine zu erwartende Lumineszenz bleibt aus. Es ist daher notwendig die freien Bindungsstellen des Phosphors abzusättigen um ein „Fangen“ der Ladungsträger zu verhindern und gleichzeitig die Lumineszenz zu steigern.

Ebenfalls im Jahr 1996 publizierten Guzelian et al. eine modifizierte Synthese²⁹ von InP Nanokristallen, hierbei wurden die *Precursoren* bei 100 °C in TOPO gemischt und nach 3h auf 265 °C für 6 Tage erhitzt. Danach wurden bei 60 °C zusätzliche Stabilisatoren wie Dodecylamin (DDA) zugegeben und weitere 3 Tage bei 100 °C und abschließend 2 Tage bei 60 °C gerührt. Durch diese aufwendige und lange Prozedur war es möglich 2 - 5 nm große kristalline Teilchen zu erzeugen, die sich durch gröbenselektives Fällern trennen ließen. Guzelian vermutete aus NMR und ramanspektroskopischen Untersuchungen, dass TOPO bevorzugt an das Metall bindet, wohingegen DDA unspezifisch sowohl an Indium als auch an Phosphor bindet.

In den darauf folgenden Jahren wurde eine Vielzahl spektroskopischer Untersuchungen an InP Nanokristallen durchgeführt.^{30,31} So untersuchte zum Beispiel Kim die Exzitonenkinetik innerhalb der Partikel.³²

Parallel standen in diesen Jahren Synthesen zur Optimierung der optischen Eigenschaften der InP Nanokristalle im Fokus der Forschung. Hierbei konkurrierten zwei unterschiedliche Modelle. Zum einen wurde an der Darstellung von Kern-Schale-Strukturen geforscht. Hier war es erneut die Gruppe um Micic, die im Jahre 2000 eine der ersten Kern-Schale-Systeme für InP darstellen konnte.³³ Es handelte sich hierbei um ein InP/ZnCdSe₂ System. Diese Kern-Schale-Strukturen besaßen eine verbesserte Quantenausbeute von 5-10 %. Ein Jahr später wurde eine Synthese zur Erzeugung von InP/ZnS Kern-Schale-Strukturen entwickelt.³⁴ Die Quantenausbeute dieser Partikel betrug 23 %. Durch XPS Untersuchung war es möglich die angenommene Kern-Schale-Struktur zu beweisen. Es konnte eindeutig Indium im Kern lokalisiert werden und Zink in der Partikelhülle.³⁵

Einen anderen Weg um die optischen Eigenschaften von InP Nanokristallen zu steigern, stellt die Absättigung der *Dangling Bonds* des Phosphors durch

Bindungspartner dar. Eine solche Methode konnte von der Gruppe um Weller 2002 erfolgreich gezeigt werden. Es gelang der Gruppe InP Nanokristalle zu synthetisieren und mit HF zu ätzen.³⁶ Dies steigerte die Quantenausbeute auf 20 – 40 %.

2002 veröffentlichten Peng et al. eine deutliche Verbesserung der Syntheseführung für InP Nanokristalle.³⁷ Die Synthese beruht auf dem Einsatz unkoordinierender Lösungsmittel, wie zum Beispiel Octadecen (ODE). Als Stabilisatoren wurden langkettige Säuren, wie z.B. Myristinsäure, eingesetzt. Indiumacetat stellte bei dieser Syntheseroute die In-Quelle dar. Die Synthesetemperatur konnte auf 270 °C reduziert werden. Ebenso war es möglich die Reaktionszeit auf wenige Stunden zu verkürzen. Eine weitere deutliche Verbesserung dieser Syntheseroute berichtete diese Forschergruppe 2007.³⁸ Die Synthesetemperatur konnte, durch die Aktivierung von Indiumacetat mittels Oleylamin, auf unter 190 °C reduziert werden. Ferner war es möglich Kern-Schale-Strukturen von InP/ZnS in einer einfachen Eintopfsynthese zu erzeugen.

Kürzlich erschienene Veröffentlichungen demonstrieren äußerst schnelle Reaktionswege zu InP Kern-Schale-Strukturen. So optimierte Nann eine von ihm entwickelte Synthese aus dem Jahr 2006.^{39,40} Diese Kern-Schale-Eintopfsynthese beruht im Wesentlichen auf der Zugabe von Undecylzink während der InP Partikel Synthese. InCl₃ und Stearinsäure wurden mit dem Zinkprecursor und Hexadecylamin (HDA) gemischt. Durch Mehrfachinjektion von Tris(trimethylsilyl)phosphan in ODE wurde das Größenwachstum der InP Partikel gesteuert. Das Undecylzink lagerte sich während der Bildung der Partikel an der Oberfläche an, sodass diese mit Zink abgesättigt wurde. Somit war es für den später zugegebenen Schwefelprecursor leicht zugänglich und eine Nukleation von ZnS war unterbunden. Auf diese Weise konnten Quantenausbeuten bis zu 60 % und eine große Bandbreite an Emissionsbanden erreicht werden. Allerdings waren die Partikel aufgrund der geringen Reaktionszeit schlecht kristallin.

Die Gruppe um Reiss konnte eine Einschritt-Eintopf-Kern-Schale-Synthese aufzeigen.⁴¹ Hierbei wurde Indiummyristinsäure als Indium-Vorstufe benutzt, welches mit Dodecanthiol (DDT), ODE, Zinkstereat und Tris(trimethylsilyl)phosphan versetzt wurde. Heizt man die Lösung auf, so bilden sich InP Partikel bei gleichzeitiger

Zersetzung von DDT (Zersetzungstemp. 300 °C). Der freigesetzte Schwefel reagierte dann mit dem Zinkstereat und bildet die Schale des Systems. Es konnten Quantenausbeuten von 70 % erreicht werden.

Alle bisher aufgeführten Synthesen beruhen auf dem äußerst reaktiven und daher gefährlichen, sowie toxischen, Tris(trimethylsilyl)phosphan als Phosphorprecursor. Es gab einige Anstrengungen, diese Quelle zu ersetzen. So wurde Na_3P ,⁴² TOP,^{43,44} ebenso wie weißer Phosphor⁴⁵ und PCl_3 ⁴⁶ getestet. Parallel wurde auch an möglichen *Single-Source-Precursoren* $\text{In}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3$ ⁴⁷ geforscht. Alle Versuche führten aber nicht zu einer Verbesserung der Syntheseführung oder zu einer besseren Qualität der erzeugten Partikel in Bezug auf die Selektivität der Größe der generierten Partikel sowie deren Kristallinität. Ferner ist die Großzahl der eingesetzten Ersatzphosphorquellen nicht minder giftig.

1.5.2 Indiumarsenid

Physikalische Daten

Das im fcc-Gitter kristallisierende InAs besitzt eine direkte Bandlücke von 0.36 eV. Sein Exzitonendurchmesser beträgt 740 Å.

Literaturübersicht

Indiumarsenid (InAs) gilt aufgrund seiner geringen Bandlücke als viel versprechendes Material in der Telekommunikationstechnik.⁴⁸ Eine einfache ungefährliche Synthese hochqualitativer Nanopartikel (einstellbare Größen, hohe Kristallinität, weiter Größenbereich) konnte trotz intensiver Forschung nicht gefunden.

Wells publizierte 1995 die erste Reaktion, die zu nanokristallinem InAs führte.⁴⁹ Hierbei wurde InCl_3 und $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ bei Raumtemperatur in Toluol zur Reaktion gebracht. Es wurde die Bildung eines *Single-Source-Precursors* angenommen, der bei dem anschließenden Trocknungsschritt bei 300 °C im Vakuum zu InAs Pulver zerfällt. Das isolierte Pulver wies kristalline Domänen von wenigen Nanometern auf.

Die ersten TOP stabilisierten Partikel konnten Guzelian et al. 1996 nachweisen.⁵⁰ Mittels Dehalosylierungsreaktion konnten bei einer Temperatur von 240 - 265 °C 2.5 - 6 nm große Partikel erzeugt werden. Diese ließen sich durch gröbenselektives Fällen nahezu monodispers auftrennen.

Einen Darstellungsweg in der Gasphase wählten Yoon et al. Sie synthetisierten die InAs Partikel mittels der *Metallorganic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD).⁵¹ Hierbei wurde Trimethylindium und Arsin bei 500-600 °C zur Reaktion gebracht.

Naßchemisch synthetisierten Mark Green et al InAs Nanokristalle.⁵² In einem ersten Schritt wurde aus InCl_3 und Tris(dimethylamino)arsin ein Vorläuferkomplex synthetisiert, welcher dann bei 167 °C innerhalb von 6 Tagen zersetzt wurde. Die isolierten Partikel waren ca. 2.5 nm groß und wiesen eine geringe Kristallinität auf.

Die Fluoreszenzausbeuten der synthetisierten InAs Nanokristalle waren, ebenso wie die ihrer Phosphorhomologen, $< 1 \%$ (s. Kap. 1.5.1). Um eine Steigerung der Fluoreszenzausbeuten zu erlangen wurde auch hier intensive Forschung betrieben um Kern-Schale-Strukturen zu erzeugen.

Im Jahr 1999 gelang es der Gruppe um Banin unterschiedliche Kern-Schale-Strukturen darzustellen, wie zum Beispiel InAs/InP und InAs/CdSe.⁵³ An diesen Systemen wurden im Anschluss an ihre Darstellung umfassende spektroskopische Untersuchungen der Fluoreszenzeigenschaften vollzogen.^{54,55} Die Darstellung dieser Kern-Schale-Strukturen ist eine typische 2 Stufen Reaktion. Im ersten Schritt wurden durch die Dehalosylierungsreaktion InAs Kerne erzeugt, die dann gröbenselektiv gefällt wurden. In einem zweiten Schritt wurde diesen Kernen eine Schale aufgewachsen. Eine umfassende Übersicht möglicher Kern-Schale-Verbindungen und deren Darstellung wurde im Jahre 2000 veröffentlicht.⁵⁶ Es konnten InAs/InP, InAs/CdSe, InAs/ZnS, InAs/GaAs und InAs/ZnSe Kern-Schale-Strukturen dargestellt werden.

Für die Synthese der InAs Kern-Schale-Strukturen werden höhere Synthesetemperaturen im Vergleich zu ihren CdSe Analoga benötigt. Die Ursache ist in dem geringeren ionische Anteil des Gitters begründet. Es ist mehr Energie

notwendig um die Fehlstellen zwischen den unterschiedlichen Kristallgittern zu eliminieren. Diese Fehlstellen zwischen Kern und Schale bewirken auch die vergleichbar geringe Quantenausbeute von 20 %.

Die erste Synthese von Kern-Schale-Schale-Strukturen (InAs/CdSe/ZnS) konnte durch die Gruppe von Banin gezeigt werden. Es konnte eine erhöhte Quantenausbeute solcher Strukturen von 70% nachgewiesen werden.⁵⁷

Um ein besseres Verständnis der Oberfläche der InAs Kristalle zu erhalten um daraus Rückschlüsse ziehen zu können für ein optimales Kern-Schale-Wachstum, wurden von der Arbeitsgruppe um McGinley in Zusammenarbeit mit der Gruppe um Weller XPS Untersuchungen angefertigt.⁵⁸ Hierbei konnte eine Rekonstruktion der InAs Oberfläche nachgewiesen werden. Ferner wurde die Art und Stärke der beteiligten Bindungen an der Oberfläche der Nanokristalle und der beteiligten Stabilisatoren näher untersucht.

Vergleichbar zu den Synthesen von InP Nanokristallen sind auch hier die *Precursoren* hochreaktiv, giftig und kostenintensiv. Das vielfach eingesetzte Tris(trimethylsilyl)arsan muss in einer aufwendigen gefährlichen Prozedur unter absolutem Sauerstoffausschluss dargestellt werden.⁵⁹ Eine mögliche Ersatzarsenquelle konnte trotz intensiver Forschung nicht gefunden werden.

1.5.3 Galliumarsenid

Physikalische Daten

GaAs besitzt eine direkte Bandlücke von 1.42 eV. Sein Exzitonradius beträgt 190 Å und es kristallisiert wie InP und InAs im fcc Gitter.

Literaturübersicht

Galliumarsenid ist eines der wichtigsten direkten III-V Halbleitersysteme. Es besitzt eine hohe Elektronenmobilität und einen Exzitonendurchmesser von 19 nm, was es

zu einem viel versprechenden, breit einsetzbaren Kandidaten für optische Bauelemente und Solarzellen macht.⁶⁰

Es wurden in den vergangenen Jahrzehnten viele Versuche unternommen eine reproduzierbare Synthese hochqualitativer GaAs Nanokristalle zu erzeugen. Jedoch war keine der heute bekannten Synthesewege erfolgreich in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Kristallinität der dargestellten GaAs Nanokristalle.

Eine weit genutzte Synthesemethode Halbleiternanomaterialien wie Galliumarsenid (GaAs) herzustellen ist die chemische Gas Abscheidung von Organometallverbindungen (OMCVD). Hierbei werden die Precursoren in einer Aufdampfanlage zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Partikel absorbieren an einer Substratoberfläche. Eine weitere Funktionalisierung dieser Partikel ist nur unter großem Aufwand möglich. Für die Synthese von GaAs werden in der Regel Trialkylgalliumverbindungen und Arsan genutzt. Um das toxische Arsin zu ersetzen wurden viele alternative Arsenquellen untersucht, so zum Beispiel Arsen, Trimethylarsan, Triethylarsan, mono t-Buthylarsan. Ferner wurde die Verwendung von *Single-Source-Precusoren* untersucht.⁶¹

Einen weiteren Darstellungsweg zur Synthese von GaAs und GaP Nanokristallen wurde von der Gruppe um Wells 1994 publiziert.⁶² Es wurden Galliumhalogenide in Diglyme mit Arsen bzw. weißem Phosphor versetzt. Als zusätzliches Reagenz wurde NaK zugefügt. In einer aufwendigen Prozedur wurde in mehreren Tagen Reaktionszeit 6 nm große Partikel erzeugt, die allerdings aufgrund von Agglomeration nicht löslich waren.

1998 veröffentlichten Janik et al. einen Syntheseweg der auf der Zersetzung des *Single-Source-Precursors* $[\text{H}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ beruhte.⁴¹ Die Pyrolyse erfolgte im Vakuum zwischen 450 und 600 °C und die erhaltenen Partikel waren je nach eingestellten Syntheseparametern mehrere Nanometer groß.

Eine andere Darstellungsweise, die auf einer Reaktion von Galliumchlorid und Trisdimethylaminoarsin beruht, veröffentlichten Malik et al. 2003.⁴⁰ Das Wachstum der Partikel wurde bis zu 11 Tage überwacht. Es konnte gezeigt werden, dass das

Wachstum der Partikel in der ersten Stunde der Synthese am stärksten war. Ferner wird die Bildung einer Oxidschicht auf den Partikeln diskutiert.

Einen wässrigen Syntheseweg verfolgten Wie et al.² Hierbei wurden 15 nm große GaAs Partikel aus metallischem Gallium und As_2O_3 in wässriger Säure mittels eines Autoklavierschritts gebildet. Nayak hingegen scheidet die GaAs Partikel aus der wässrigen Säurelösung mittels Elektrolyse ab.⁶³

Keiner der hier dargestellten Synthesewege stellt einen Darstellungsweg für qualitativ hochwertige GaAs Nanokristalle, in Bezug auf ihre Kristallinität, optischen Eigenschaften, Dispersionsfähigkeit und die Reproduzierbarkeit der Synthese, dar.

1.5.4 Galliumphosphid

Physikalische Daten

GaP ist das einzige III-V System mit einer indirekten Bandlücke. Sie beträgt 2.25 eV. GaP kristallisiert ebenfalls im fcc Gitter.

Literaturübersicht

Galliumphosphid (GaP) besitzt im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Materialien eine indirekte Bandlücke und stellt daher gerade aus wissenschaftlicher Sicht ein interessantes Material dar. Die Darstellung von GaP auf nanoskaliger Ebene ist allerdings deutlich schwieriger als sein Indiumanalogon, InP. Dies begründet auch die geringe Anzahl von synthetischen Publikationen auf diesem Gebiet.

Es gibt bisher wenige erfolgreiche Syntheserouten für nanokristallines GaP. Eine der ersten Synthesen publizierten Janik et al. 1998. Dieser Syntheseweg beruht auf der Zersetzung des *single-source-Precursors* $[\text{H}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_3$.⁴¹ Die Pyrolyse erfolgte im Vakuum zwischen 450 und 600 °C und die erhaltenen Partikel waren, je nach eingestellten Syntheseparametern, zwischen 2 und 29 nm groß.

Im gleichen Jahr veröffentlichten Gao et al. eine Synthese von GaP-Partikeln.⁶⁴ Als Galliumquelle dieser äußerst aufwendigen Synthese diente GaCl_3 und als Phosphorquelle wurde Na_3P benutzt. In einem Autoklavierschritt wurden dann mittels weiterer Reagenzien die GaP-Nanokristalle erzeugt. Die entstandenen polydispersen Partikel wurden mit XRD, TEM und optischer Spektroskopie untersucht. Diese Darstellungsweise ist aber hinsichtlich der Größenverteilung, Qualität der entstehenden Proben und der schwierigen und gefährlichen Versuchsführung nicht optimal und hat keinen Einzug als Standardsynthese erlangt.

2002 veröffentlichte dieselbe Forschergruppe die erste wässrige Synthese von GaP Nanokristallen.⁶⁵ Galliumoxid stellte die Galliumquelle dar und in situ erzeugtes Phosphan wurde als Phosphorquelle genutzt. Dieser Syntheseweg führte zu nanokristallinen GaP-Agglomeraten.

Eine systematische Studie über die thermale Stabilität und die Oberflächenreaktivität von GaP Nanokristallen erfolgte 2000 von Ciu et al.⁶⁶

Ga_2O_3 und InP Puder können durch Erhitzen auf 1000 °C in einer Argonatmosphäre zur Reaktion gebracht werden. Eine anschließende Temperaturerhöhung auf 1150 °C bei gleichzeitigem Atmosphärenwechsel zu NH_3 führte zu sogenannten Nanoflowern aus GaP.⁶⁷ Diese interessante Struktur kann in zukünftigen Anwendungen bzgl. ihrer optischen Eigenschaften und ihrer Struktur hilfreich sein.

Es ist festzuhalten, dass es bis zum heutigen Zeitpunkt keinen Darstellungsweg für hochqualitative GaP Nanokristalle gibt (in Bezug auf Kristallinität, Größenverteilung und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse).

1.5.5 Elongierte III-V-Halbleiternanostrukturen

Neben der Forschung an einer verbesserten Synthese von III-V halbleitenden sphärischen Nanokristallen wurde an der Darstellung anderer Strukturen wie Nanodrähten, Nanostäbchen oder *Nanoneedles* geforscht. Sie gelten als viel versprechende Kandidaten für zukünftige elektronische Baueinheiten. Dies begründet sich unter anderem in der Möglichkeit, fertige Baueinheiten in einem

Nanoobjekt zu vereinen⁶⁸, sowie die Möglichkeit ihre optischen und elektronischen Eigenschaften durch die Größe sowie die Form der Nanoobjekte zu beeinflussen.⁶⁹⁻⁷⁴

So ist zum Beispiel der Einfluss der Teilchenform von 0-dimensionalen *Quantum Dots* zu eindimensionalen *Quantum Rods* von CdSe Teilchen auf ihre optischen Eigenschaften studiert worden.^{75,76} Hierbei konnten unterschiedliche Fluoreszenzeigenschaften für eindimensionale *Quantum Rods* und 0-dimensionale *Quantum Dots* nachgewiesen werden. *Quantum Rods* sind zum Beispiel in der Lage, unter Lichteinstrahlung linearpolarisiertes Licht auszusenden *Quantum Dots* hingegen nicht.

CdSe dient als prototypisches Halbleitersystem in der Nanochemie. Es besitzt eine Wurtzit Kristallstruktur, hieraus resultieren chemisch unterschiedliche Flächen des Kristallsystems. Durch die Zugabe eines Stabilisators, der spezifisch an eine dieser Kristallflächen bindet, wird das Wachstum in die weniger belegten Flächen begünstigt.⁷⁸ So ist es möglich *Rods*, *Wires* oder *Tetrapods* herzustellen.^{49, 79}

InP besitzt ebenso wie CdSe eine Bandlücke im sichtbaren Bereich (1.35 eV). Man kann es leicht in größere Baueinheiten integrieren und eine mögliche Anwendung in der Solartechnik gilt als wahrscheinlich.⁸⁰ Somit gelten InP Nanodrähte als potentielle neuartige Bausteine für photooptische Bauelemente.

Allerdings ist im Falle der III-V Halbleiter ein Wachstumsmechanismus vergleichbar des CdSe-Wachstums nicht möglich. Aufgrund des kubischen Kristallgitters sind alle Seiten chemisch äquivalent. Somit lässt sich die Struktur der entstehenden Teilchen nicht durch den Zusatz von Stabilisatoren beeinflussen. Es hat sich hier ein anderer Mechanismus zur Erzeugung von *Rod* oder *Drähtestrukturen* etabliert. Es handelt sich hierbei um den *Solution-Liquid-Solid-Mechanismus* (SLS Mechanismus).⁸¹ Hierbei werden zu Monomerlösungen (*solution*) in hochsiedenden Lösungsmitteln Metallcluster gegeben, die bei den hohen Temperaturen geschmolzen sind (*liquid*). Diese dienen als Wachstumskeim für die Nanodrähte (*solid*). Es wird davon ausgegangen, dass sich die Monomere für die *Nanowires* im flüssigen Metallkeim lösen (s. Abb. 1.4.5-1). Aus den gelösten Monomeren wachsen dann an der Oberfläche des Keims die Drähte.

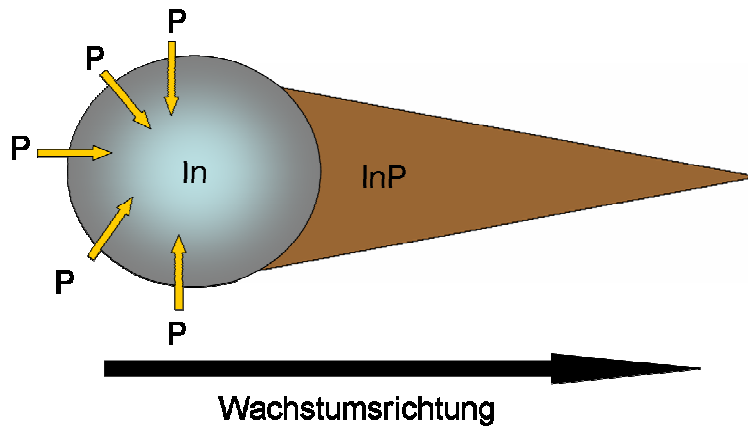


Abb. 1.4.5-1 schematische Darstellung des SLS Mechanismus

Als Katalysatorkeime für das Wachstum von InP-Nanodrähten haben sich hierbei Gold⁴⁴, Bismuth⁸², Indium⁴⁷ oder Silber⁸³ etabliert.

Der Hauptanteil, der bisher publizierten SLS-Synthesen, beruht auf zwei unabhängigen Syntheseschritten. Im ersten Schritt werden, meist durch Zersetzung eines Organometallprecursors, die Metallkeime erzeugt. Diese werden dann zu einer Standard III-V-Halbleiternanopartikelsynthese zu gefügt. Die meisten Synthesen beruhen hierbei auf der Dehalosylierungsreaktion eines Indiumsalses mit Tris(trimethylsilyl)phosphan.⁸⁴⁻⁸⁶

Bei ausreichend kleinen Durchmessern der Drähte sind Größenquantisierungseffekte zu beobachten. Daher wurde in kürzlich erschienenen Veröffentlichungen der Schwerpunkt auf die Erzeugung kleiner Metallkeime gelegt, denn der Durchmesser der Keime bestimmt den Durchmesser der entstehenden Nanodrähte.⁷⁰

Des Weiteren wurden Synthesen für InAs⁸⁷ und GaAs Nanodrähte^{66,67} nach dem SLS Mechanismus etabliert. Bei der Darstellung von GaAs Nanodrähten nimmt die Gruppe um Buhro eine führende Rolle ein. Als Keime werden Bismuth⁸⁸ oder Indiumpartikel⁸⁹ eingesetzt in deren Gegenwart Tributylgallium mit Tris(trimethylsilyl)arsan umgesetzt werden. Es entstehen mehrere μm lange Drähte mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern.

Eine Synthese von GaP-Nanodrähten via des VLS Mechanismus (*Vapor Liquid Solution*) wurde 2005 von Wu et al. veröffentlicht.⁹⁰ Hierbei wurden gasförmiges Ga_2O_3 als Galliumquelle und gasförmiger roter Phosphor eingesetzt. Als Keim wurde

elementares Gallium oder AlN genutzt. Die Komponenten wurden in einer VLS Apparatur bei 1030 °C 3h zur Reaktion gebracht. Die entstandenen Nanotubes waren polykristallin und 30-120 nm lang.

Referenzen

- 1 Henglein, A. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft*, **1982**, 86, 301.
- 2 Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 3 Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2001**.
- 4 Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 653 - 664.
- 5 Weller, H. *Angew. Chemie*, **1993**, 105, 43 - 55.
- 6 Ahrendorf, K., *Dissertation: Nukleations- und Wachstumsmechanismus von Ni_xPt_{1-x} Nanopartikeln und ihre charakteristischen Eigenschaften*, Hamburg, **2007**.
- 7 Talapin, D.V. *Dissertation Thesis: Experimental and theoretical studies on the formation of highly luminescent II-VI, III-V and core-shell semiconductor nanocrystals*, Hamburg, **2002**.
- 8 L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 5566 - 5571.
- 9 P. E. Lippens; M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, **1989**, 39, 10935 - 10942.
- 10 Brus, L. E., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 5566-5571.
- 11 Mende, S. *CIT*, **2007**, 79, 1432.
- 12 Baer, E.; Hiltner, A.; Keith, H. D. *Science*, **1987**, 235, 1015 - 1022.
- 13 Scholes, G. D. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 1157 - 1172.
- 14 Kim, S.-W.; Kim, S.; Tracy, J. B.; Jasanoff, A.; Bawendi, M. G. *JACS*, **2005**, 127, 4556 - 4557.
- 15 Klostranec, J. M.; Chan, W. C. W. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1953 - 1964.
- 16 Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. *Science*, **2000**, 290, 314 - 317.
- 17 Klimov, V. I.; Ivanov, S. A.; Nanda, J.; Achermann, M.; Bezel, I.; McGuire, J. A.; Piryatinski, A. *Nature*, **2007**, 447, 441 - 447.
- 18 Coe-Sullivan, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulovic, V. *Nature*, **2002**, 420, 800 - 803.
- 19 Sun, Q.; Wang, Y. A.; Li, L. S.; Wang, D.; Zhu, T.; Xu, J.; Yang, C.; Li, Y. *Nat. Photon.* **2007**, 1, 717 - 722.
- 20 Tessler, N.; Medvedev, V.; Kazes, M.; Kan, S. H.; Banin, U. *Science*, **2002**, 295, 1506 - 1508.
- 21 Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, 370, 354 - 357.

- 22 Bakueva, L.; Musikhin, S.; Hines, M. A.; Chang, T.-W. F.; Tzolov, M.; Scholes, G. D.; Sargent, E. H. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 2895 - 2897.
- 23 Steckel, J. S.; Snee, P.; Coe-Sullivan, S.; Zimmer, J. R.; Halpert, J. E.; Anikeeva, P.; Kim, L. A.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5796 - 5799.
- 24 Cao Y.W.; Banin, U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3692 - 3694.
- 25 Nayaka, J.; Mythilib, R.; Vijayalakshmi, M.; Sahu, S. N. *Physica E*, **2004**, 24, 227 - 233.
- 26 Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4966 - 4969.
- 27 Micic, O. I., Nozik, A. J. *J. Lumin.*, **1996**, 70, 95 - 107.
- 28 Micic, O.; Nozik, A. J.; Lifshitz, E.; Rajh, T.; Poluektov, O. G.; Thurnauer, M. C. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 4390 - 4395.
- 29 Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P. *J Phys. Chem*, **1996**, 100, 7212 - 7219.
- 30 Banin, U., Cerullo, G., Guzelian, A. A., Bardeen, C. J., Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 7059 - 7067.
- 31 Bertram, D.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 4265 - 4268.
- 32 Kim, J.; Wolters, R. H.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem*, **1996**, 105, 7957 - 7963.
- 33 Micic, O. I.; Smith, B. B.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 12149 - 12156.
- 34 Haubold, S.; Haase, M.; Kornowski, A.; Weller, H. *ChePhysChem*, **2001**, 5, 331 - 334.
- 35 Borchert, H.; Haubold, S.; Haase, M.; Weller, H.; McGinley, C.; Riedler, M.; Möller, T. *Nano Lett.*, **2002**, 2, 151 - 154.
- 36 Talapin, D.; Gaponik, N.; Borchert, H.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *J Phys. Chem B*, **2002**, 106, 12659 - 12663.
- 37 Battaglia, D.; Peng, X. *Nano Lett.*, **2002**, 2, 1027-1030.
- 38 Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X., *J. Am. Chem. Soc*, **2007**, 129, 15432 - 15433.
- 39 Xu, S.; Kumar, S.; Nann, T., *J. Am. Chem Soc.*, **2006**, 128, 1054 -1055.
- 40 Xu, S.; Ziegler, J. Nann, T., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2653 - 2556.
- 41 Liang, L.; Reiss, P. *J. Am. Chem Soc.*, 2008, 130, 11588 - 11589.
- 42 Khanna, P. K.; Eum, M. -S.; Jun, K.-W.; Baeg, J.-O.; Seok, S. I. *Mater. Lett.*, **2003**, 57, 4617 - 4621.
- 43 Henkes, A. E.; Schaak, R. E., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4234 - 4242.
- 44 Chen, J.-H.; Tai, M.-F.; Chi, K.-M. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 296 - 298.
- 45 Yan, P.; Xie, Y.; Wang, W.; Liu, F.; Qian, Y. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1831- 1833.
- 46 Liu, Z.; Kumbhar, A.; Xu, D.; Zhang, J.; Sun, Z.; Fang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3540 - 3542.
- 47 Green, M.; O'Brien, P. *ChemComm.*, **1998**, 22, 2459 - 2460.
- 48 Xu, X.; Wei, W.; Qiu, X.; Yu, K.; Yu, R.; Si, S.; Xu, G.; Huang, W.; Peng, B. *Nanotechnology*, **2006**, 17, 3416 - 3420.
- 49 Wells, R. L.; Aubuchon, S. R.; Kehr, S. S.; Lube, M. S. *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 793 - 800.
- 50 Guzelian, A. A.; Banin, U.; Kadavanich, A. V.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 1432 - 1434.
- 51 Yoon, S.; Moon, Y., Lee, T-W; Yoon, E.; Kim, Y. D. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 2029 - 2031.
- 52 Green, M.; Norager, S.; Moriarty, P.; Motevallic, M.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1939 - 1942.

- 53 Cao, Y. W.; Banin, U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3692 - 3694.
- 54 Banin, U.; Cao, Y. W.; Katz, D.; Millo, O. *Nature*, **1999**, 400, 542 - 544.
- 55 Hamad, K. S.; Roth, R.; Rockenberger, J.; van Buuren, T.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 83, 3474 - 3477.
- 56 Cao, Y. W.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9692 - 9702.
- 57 Aharoni, A.; Mokari, T.; Popov, I.; Banin U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 257 - 264.
- 58 McGinley, C.; Riedler, M.; Möller, T.; Borchert, H.; Haubold, S.; Haase, M.; Weller, H. *Phys. Rev. B.*, **2002**, 65, 245308.
- 59 Becker, G.; Gutekunst, G.; Wessely, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, 462, 113 - 129.
- 60 Malik, M.A.; O'Brien, P.; Norager, S.; Smith J. *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2591 - 2595.
- 61 Janik, F. J.; Wells, R. L.; Young, V. G. Jr.; Rheingold, A. L.; Guzei, I. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 532 - 537.
- 62 Kher, S. S.; Wells, R. L. *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2056-2062.
- 63 Nayak, J.; Mythili, J. R.; Vijayalakshmi, M.; Sahu, S. N. *Physica E*, **2004**, 24, 227 - 233.
- 64 Gao, S.; Cui, D.; Huang, B.; Jiang, M.; *J. Cryst. Growth.*, **1998**, 192, 89 - 92.
- 65 Gao, S.; Lu, J.; Chen, N.; Zhao, Y.; Xie, Y. *ChemComm.*, **2002**, 3064 - 3065.
- 66 Ciu, D. L.; Pan, J. Q.; Zhang, Z. C.; Huang, B. B.; Qin, X. Y.; Jiang, M. H. *Prog. Cryst. Charac. Mater.*, **2000**, 145 - 151.
- 67 Liu, B. D.; Bando, Y.; Tang, C. C.; Golberg, D.; Xie, R. G.; Sekiguchi, T. *Appl Phys. Lett.*, **2005**, 86, 083107.
- 68 Björk, M. T.; Ohlsson, B. J.; Thelander C.; Persson, A. I.; Deppert, K.; Wallenberg, L. R.; Samuelson, L. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 4458 - 4460.
- 69 Alivisatos, A.P., *Science*, **1996**, 271, 933 - 937.
- 70 Banin, U.; Cao, Y. W.; Katz, D.; Millo, O. *Nature*, **1999**, 400, 542 - 544.
- 71 Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1999**, 404, 542 - 544.
- 72 Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. Int. Edn*, **2002**, 41, 1188 - 1191.
- 73 Kan, S.; Mokari, T.; Rothenberg, E.; Banin, U. *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 155 - 159.
- 74 Wang, J.; Gudiksen, M. S.; Duan, X.; Cui, Y.; Lieber, C. M. *Science*, **2001**, 293, 1455 - 1457.
- 74 Yu, H.; Li, J.; Loomis, R.; Gibbons, P.; Wang, L.-W.; Buhro, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 16168 - 16169.
- 75 Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3343 - 3353.
- 76 Acharya, S.; Patla, I.; Kost, J.; Efrima, S.; Golan, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9294 - 9295.
- 77 Shweky, I.; Aharoni, A.; Mokari, T.; Rothenberg, E.; Nadler, M.; Popov, I.; Banin, U. *Materials Science and Engineering: C*, **2006**, 26, 788 - 794.
- 78 Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. *Nature*, **2000**, 404, 59 - 61.
- 79 Li, Y.; Zhong, H.; Li, R.; Zhou, Y.; Yang, C.; Li, Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 1705 - 1716.
- 80 Micic, O. I.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Sprague, J. R.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 4966 - 4969.
- 81 Trentler, T.J.; Hickman, K. M.; Coel, S. C.; Viano, A. M.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. *Science*, **1995**, 270, 1791 -1794.

- 82 Fanfair, D. D.; Korgel, B. A., *J. Cryst. Growth*, **2005**, 5, 1971 - 1976.
- 83 Kan, S., Aharoni, A., Mokari, T., Banin, U. *Fara. Diss.*, **2003**, 125, 23 - 38.
- 84 Dimitrijević, N. M.; Rajh, T.; Ahrenkiel, P.; Nedeljković, J. M.; Mičić, O. I.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem.*, **2005**, 109, 18243 - 18249.
- 85 Nedeljković, J. M.; Micic, O. I.; Ahrenkiel, S. P.; Miedaner, A.; Nozik, A. J. *J. Am. Chem.Soc.*, **2004**, 126, 2632 – 2639.
- 86 Ahrenkiel, S. P.; Micic, O. I.; Miedaner, A.; Curtis, C. J.; Nedeljkovic, J. M. *Nano Lett.*, **2003**, 3, 833 - 837.
- 87 Kann, S.; Mokari, T.; Rothenberg, E.; Banin U. *Nat. Mater.*, **2003**, 3, 155 -158.
- 88 Dong, A.; Yu, H.; Wang, F.; Buhro, W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5954 - 5961.
- 89 Heng, Y., Buhro, W. E. *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 416 - 418.
- 90 Wu, Q.; Hu, Z.; Liu, C.; Wang, X.; Chen Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19719 - 19722.

2 Zielsetzung

Zur Herstellung von III-V halbleitenden Nanostrukturen hat sich die Dehalosylierungsreaktion (s. Kap. 1.5 ff) als Darstellungsmethode etabliert. Diese beruht auf einer Reaktion eines Metallsalzes mit einer hochreaktiven, toxischen und kostenintensiven Phosphor- bzw. Arsenquelle (Tris(trimethylsilyl)phosphan/arsan). Der hohe kovalente Bindungsanteil in den Kristallgittern der III-V Systeme führt zu einer aufwendigen Darstellungsrouten. Beispielsweise sind in einer Vielzahl der publizierten Synthesen lange Reaktionsdauern erforderlich, die Synthesen müssen unter rigorosem Sauerstoffausschluss erfolgen und eine, mit hohem Zeitaufwand verbundene, Reinigung der Ausgangsstoffe ist notwendig.

Des Weiteren ist diese Darstellungsrouten limitiert. So konnten bisher keine qualitativ hochwertigen InP Nanokristalle mit einem Partikeldurchmesser größer als 8 nm dargestellt werden. Außerdem ist die Dehalosylierungsreaktion beschränkt auf die Systeme InP und InAs. Eine reproduzierbare Darstellungsmethode für kristalline GaAs oder GaP Partikel konnte bisher nicht gefunden werden.

Ziel dieser Arbeit war es eine neuartige Syntheserouten für III-V halbleitende Nanokristalle zu entwickeln, mit der sich sowohl InP und InAs als auch GaP und GaAs Nanokristalle darstellen lassen. Es sollte hierbei auf das toxische und gefährliche $P(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ verzichtet werden, stattdessen sollten Phosphorquellen geringerer Reaktivität genutzt werden. Dies setzt die Nutzung von reaktiven Indium- bzw. Galliumquellen voraus, was eine Umkehrung der Reaktivitäten zur Folge hat. Geeignete *Precursoren* sollten gefunden und die Einflüsse verschiedener Parameter wie Reaktionsdauer, Temperatur und Konzentrationen untersucht werden.

Ferner sollten die erhaltenen III-V halbleitenden Nanostrukturen bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht und optimiert werden.

3 Experimentelles

Die naßchemische Darstellung von III-V halbleitenden Nanokristallen beschränkt sich im Wesentlichen auf die Dehalosylierungsreaktion eines Indium- oder Galliumsalzes mit Tris(trimethylsilyl)phosphan/arsan (s. a. Kap. 1.5ff). Die Synthesen beruhen auf einer *Hot Injection* Technik, die in hochsiedenden, teils koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt wird.

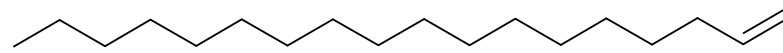
Der Phosphorprecursor stellt hierbei eine äußerst reaktive und gesundheitsschädliche Komponente dar, wohingegen die Metallsalze als unreaktiv und unkritisch zu betrachten sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Syntheseweg für III-V halbleitende Nanostrukturen gefunden, der auf einer Umkehrung der Reaktivitäten basiert. Es wurden Metallhalogenide durch kontinuierliche Zugabe von Butyllithium (BuLi) in situ zu hochreaktiven Organometallspezies umgesetzt. Diese reagierten dann mit reaktionsträgen Pnikogen-Quellen (Trioctylphosphin oder Magnesiumarsenid) zu den gewünschten InP, InAs, GaP und GaAs Nanostrukturen.

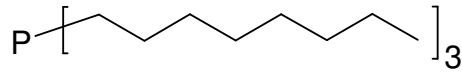
Die kontinuierliche Zugabe des BuLi bewirkt einen nicht klassischen Bildungsmechanismus (Separation von Nukleation und Wachstum) der Nanokristalle.

In dieser Arbeit wurden die Reaktionsparameter und die entstehenden Strukturen der Darstellungsrouten untersucht. Eine detaillierte Auflistung der abgewogenen Chemikalienmengen und Reaktionsparameter ist in der Tabelle 1 im Anhang angegeben. Ferner wurden erste Versuche unternommen um die Eigenschaften dieser Strukturen zu charakterisieren und zu optimieren.

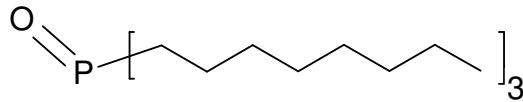
Alle Synthesen dieser Arbeit wurden unter Schlenkbedingungen oder in einer *Glovebox* durchgeführt. Üblicherweise wurden hochsiedende Lösungsmittel und Stabilisatoren eingesetzt. Eine Auswahl der eingesetzten Lösungsmittel und Stabilisatoren ist in Abb. 3-1 gezeigt.



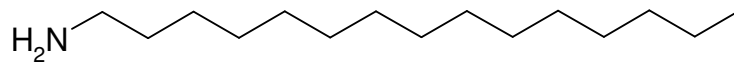
1-Octadecen



Trioctylphosphin



Trioctylphosphinoxid



Hexadecylamin

Abb. 3-1: Auswahl verwendeter Lösungsmittel und Stabilisatoren

Alle hier gezeigten Lösungsmittel mit Ausnahme von Octadecen besitzen eine polare Kopfgruppe mit der sie an die Nanopartikel binden. Aufgrund ihrer langen aliphatischen Reste sind Nanopartikel, die von diesen Stabilisatoren umgeben sind, in unpolaren Lösungsmitteln wie zum Bsp. Toluol löslich.

Die Standardsynthese wurde in einem 25 ml Dreihalsrundkolben durchgeführt an dem ein Temperaturfühler, ein Rückflusskühler und ein Quickfit, das mit einem Septum verschlossen war, angeschlossen waren. Durch das Septum erfolgte die kontinuierliche Butyllithiumzugabe mittels einer Spritzenpumpe. An den Temperaturfühler war ein Thermoregler angeschlossen, welcher den Heizpiz steuerte (Abb. 3-2).

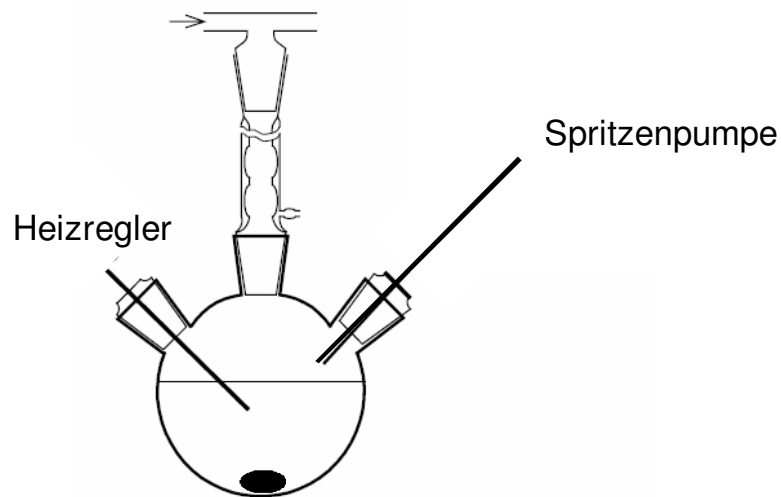


Abb. 3-2: schematischer Reaktionsaufbau

3.1 Synthese von III-V halbleitenden Nanokristallen durch die Aktivierung mit BuLi

Standard InP- Synthese: Allgemeine Versuchsvorschrift 1 (AVV1)

In einem 25 ml Dreihalskolben wurden 1 g TOPO, 10 ml TOP und 0.125 mmol InCl_3 (28 mg) gegeben und mindestens 90 Minuten bei 120 °C im Vakuum unter stetigem Rühren getrocknet.

Anschließend wurde die Lösung unter Stickstoff auf die Reaktionstemperatur von 300 °C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden 0.25 ml einer 1.6 M Butyllithium Lösung in Hexan mit 4 ml Octadecen gemischt und mittels einer Spritzenpumpe langsam injiziert. Die Zugabedauer betrug ca. 50 Minuten.

Es wurden kontinuierlich Proben gezogen. Nach Ablauf der Reaktion (in der Regel innerhalb von 90 Minuten) wurde die Heizquelle entfernt. Bei ca. 100 °C wurden 10 ml Toluol injiziert um eine homogene Lösung bei Raumtemperatur zu erhalten.

Aufarbeitung der Reaktionslösung

Die abgekühlte Lösung wurde bei 4500 U/min zentrifugiert. Im Diskussionsteil wird dieser Moment der Aufarbeitung als „nach dem Zentrifugieren“ bezeichnet.

Hatten sich während der Synthese makroskopische Strukturen gebildet, konnte ein Niederschlag nach dem Zentrifugieren erhalten werden (Produkt 1). Dieser wurde durch dreimaliges Dispergieren in Toluol mit Behandlung im Ultraschallbad und anschließendem Zentrifugieren gereinigt.

Hatten sich Nanokristalle (Produkt 2) gebildet, so verblieben sie in einer überstehenden, gefärbten, transparenten Lösung. Durch das Zufügen von Methanol und Zentrifugieren bei 4500 U/min für 10 Minuten konnten die Nanokristalle aus der Lösung gefällt werden. Der entstandene braune Niederschlag wurde von dem farblosen Überstand getrennt und in Toluol gelöst. Anschließend konnten die Nanokristalle mit Methanol erneut gefällt werden. Diese Waschschrte wurden drei bis fünfmal wiederholt.

Von den Produkten 1 und 2 wurden Pulverröntgendiffraktogramme angefertigt. Dazu wurden einige Tropfen Chloroform zum Niederschlag oder zu den gefällten Nanokristallen gegeben. Die entstandene Suspension wurde dann auf einen Siliziumwafer getropft.

Die Probenvorbereitung für die Elektronenmikroskopie erfolgte, indem man den Niederschlag oder die Nanokristalle in Toluol dispergierte bzw. löste. Anschließend wurde diese Lösung auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetzchen getropft.

Standard GaAs-Synthese: Allgemeine Versuchsvorschrift 2 (AVV2)

Als Lösungsmittel wurden 10 ml Octadecen verwendet. Zu dem Lösungsmittel wurden 1 g TOPO (als Stabilisator) 0.25 mmol Mg_3As_2 (31 mg) und 0.25 mmol GaCl_3 (22 mg) gegeben. Diese Suspension (aufgrund des unlöslichen Mg_3As_2) wurde 90 Minuten im Vakuum unter stetigem Rühren bei 120 °C getrocknet. Anschließend wurde die Suspension unter Stickstoff auf 315 °C erhitzt. Die Zugabe der

Buthyllithium-ODE-Mischung erfolgte auf identischem Wege zur AVV1. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung weitere 3 Stunden bei 280 °C gerührt, um die Kristallinität der Nanopartikel zu steigern.

Die Aufarbeitung der Lösung musste im Vergleich zur AVV1 leicht variiert werden. Ein nach dem Zentrifugieren erhaltener Niederschlag wurde nach einander in Toluol, Isopropanol und Methanol dispergiert und anschließend durch Zentrifugieren gefällt. Diese Waschprozedur diente dazu nicht reagiertes Mg_3As_2 zu entfernen.

Die Nanokristalle (Produkt 2) konnten mittels Aceton durch Zentrifugieren bei 4500 U/min gefällt werden und ließen sich durch Zugabe von Toluol erneut lösen. Die Waschprozedur konnte drei bis fünfmal wiederholt werden.

Es wurden TEM und XRD Untersuchungen durchgeführt.

3.1.1 Untersuchung der Synthesetemperatur

Die Synthesen wurden nach AVV1 oder AVV2 durchgeführt. Die Temperaturen wurden entsprechend den Synthesen 1 - 8 (s. Tab. im Anhang) variiert.

Bei der Synthese zu InP Nanokristallen verfärbten sich die klaren Lösungen der Synthesen 7 (250 °C) und 8 (220 °C) während der BuLi Zugabe braun. Die Intensität der braunen Färbungen nahm mit der Dauer der Zugabe zu. Zuletzt wurden braune trübe Suspensionen erhalten. Durch Zentrifugieren bei 4500 U/min wurden klare nicht gefärbte Lösungen von braun-schwarzen Niederschlägen getrennt, die nach AVV1 gereinigt wurden.

Bei einer Synthesetemperatur von 270 °C (Reaktion 6) konnte ein Sediment (Produkt 1), sowie eine gefärbte Lösung (Produkt 2) isoliert werden. Beide wurden nach AVV1 aufgearbeitet. Die gereinigten Partikel wurden mit röntgenspektroskopischen Methoden sowie Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

Eine Synthesetemperatur von 300 °C (Synthese 5) führte zu vergleichbaren Ergebnissen, aber einem Verschieben der Reaktion hin zu Produkt 2. Nach dem Zentrifugieren konnte eine intensiv braun gefärbte Lösung (Produkt 2) von einer geringen Menge Sediment (Produkt 1) getrennt werden.

Nach AVV2 wurden die temperaturabhängigen Synthesen zur Darstellung von GaAs Nanokristallen (Reaktion 1 – 4) durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C verfärbte sich die Suspension nach 28 Minuten schwach rot braun (Reaktion 1). Zu diesem Zeitpunkt war ca. die Hälfte des Butyllithiums in die Lösung getropft worden. Nach Beendigung der Synthese hatte die Lösung eine graue Trübung angenommen. Ließ man die Reaktion für 1 Stunde bei der Reaktionstemperatur weiterrühren, erhielt man eine intensive trübe braune Lösung. Durch Zentrifugieren ließ sich ein schwarzes Sediment von einem gefärbten Überstand abtrennen. Durch Zufügen von Aceton zum gefärbten Überstand konnte ein brauner Rückstand isolieren werden, welcher in Toluol löslich war. Die erhaltenen Produkte wurden nach der Aufarbeitung mittels TEM charakterisiert.

Ein vergleichbarer Reaktionsverlauf ließ sich bei der Synthese 2 beobachten. Auch hier entstand nach Beendigung der BuLi Zugabe eine graue trübe Lösung. Diese verfärbte sich innerhalb 30 Minuten nach Beendigung der Zugabe ebenfalls rotbraun. Die aus dem gefärbten Überstand isolierten Partikel konnten in Toluol gelöst werden und wurden mittels TEM untersucht.

Bei 315 °C war eine Änderung des Syntheseverlaufs wahrzunehmen. In der ersten Phase der BuLi-Zugabe war keine Änderung in der Färbung der Lösung zu erkennen. War die Hälfte des Butyllithiums zugetropft (25 Minuten), verfärbte sich die Lösung schwach braun. Im weiteren Verlauf der Zugabe intensivierte sich die Braunfärbung. Als Produkte konnten mittels Zentrifugieren eine intensive braune Lösung und ein schwarzer Rückstand isoliert werden. Aus der Lösung ließen sich durch Zugabe von Aceton Nanokristalle isolieren, die in Toluol wieder gelöst werden konnten. Diese wurden mittels TEM charakterisiert.

3.1.2 Untersuchung des Ga:As Verhältnisses

Das Gallium zu Arsen Verhältnis wurde, wie der Tabelle der Reaktionen (Synthesen 4, 9, 10) zu entnehmen, untersucht.

Die Synthese 4 wurde bereits in 3.1.1 beschrieben und diente als Standardsynthese. Hierbei herrschte ein zweifacher Arsenüberschuss.

Setzte man äquimolare Mengen Gallium und Arsen ein (Reaktion 9), was einer eingesetzten Masse von 22 mg GaCl_3 (0.25 mmol) und 14 mg Mg_3As_2 (0.125 mmol) entspricht, verfärbte sich die Lösung innerhalb der ersten 20 Minuten während der Zugabe trüb braun. Die Farbe intensivierte sich innerhalb der nächsten Stunde zu dunkelbraun. Nach Beendigung der Synthese konnte ein schwarzer Niederschlag isoliert werden. Von dem gereinigten Bodensatz wurde ein XRD angefertigt. Die überstehende braune Lösung wurde, wie in AVV2 beschrieben, aufgereinigt. Vom entstandenen Produkt wurden TEM Aufnahmen angefertigt.

In Synthese 10 wurden 22 mg GaCl_3 und 7 mg Mg_3As_2 eingesetzt, was einem Verhältnis von 1:0.5 entspricht. Man erhielt am Ende der Reaktion ausschließlich ein braunschwarzes Sediment, das nach der Aufarbeitung nach AVV2 mittels XRD untersucht wurde.

3.1.3 Einfluss des eingesetzten Metallhalogenids

Die Synthesen erfolgten nach den AVV1 und AVV2, wobei unterschiedliche Metallhalogenide eingesetzt wurden.

Im Falle der InP Synthesen wurden je 0.125 mmol des Indiumhalogenids eingesetzt. Das entspricht einer Masse von 22 mg InF_3 (Reaktion 14), 28 mg InCl_3 (Reaktion 5), 44 mg InBr_3 (Reaktion 15) und 62 mg InI_3 (Reaktion 16). Die Tropfrate der BuLi-ODE-Mischung betrug 10 ml/h.

Bei der Reaktion von InF_3 verfärbte sich die Lösung während der Zugabe von BuLi langsam innerhalb von 20 Minuten zu einer klaren rotbraunen Lösung aus der sich

kein Niederschlag abzentrifugieren ließ. Nach AVV1 ließen sich aus der Lösung Nanokristalle isolieren, die mittels TEM untersucht wurden.

Setzte man InCl_3 ein, verfärbte sich die Lösung nach einer Zugabezeit von 10 Minuten schwach braun. Die Intensität der Farbe nahm im weiteren Verlauf der BuLi Zugabe zu. Am Ende der Reaktion hatte sich eine tief braunschwarze Suspension gebildet. Es konnten nach AVV 1 Nanokristalle und ein Niederschlag isoliert und charakterisiert werden.

Änderte man die Ausgangsverbindung zu InBr_3 , verkürzte sich die Zeit bis zum Auftreten der ersten Farbänderung auf ca. 6 Minuten. War die Hälfte des Butyllithiums zugetropft, konnte man eine deutliche Trübung der Reaktionslösung erkennen. Es konnte ein Sediment von einer dunklen braunschwarzen Lösung getrennt werden. Beide Produkte wurden, wie in AVV1 beschrieben, aufgearbeitet und charakterisiert wurden.

Die Reaktion von InI_3 führte zu einer trüben Lösung aus der sich ausschließlich ein Niederschlag isolieren ließ und nach AVV1 aufgearbeitet wurde.

Ferner wurden die Synthesen 11, 12, 13, 17 in Bezug auf die Auswirkung von unterschiedlichen Galliumhalogeniden auf die Synthese von GaAs Nanokristallen getestet. Es wurden jeweils 0.25 mmol des Halogenids eingesetzt. Dies entspricht den eingewogenen Massen von 16 mg GaF_3 , 22 mg GaCl_3 , 39 mg GaBr_3 und 56 mg GaI_3 . Es wurde eine Tropfrate von 10 ml/h gewählt.

Die Verwendung von GaF_3 (Reaktion 13) führte nicht zur Bildung von GaAs Nanokristallen. Es konnte keine Änderung der Reaktionssuspension wahrgenommen werden.

Hingegen führte eine Reaktion von GaCl_3 zu einer Braunfärbung der Lösung innerhalb von 10 Minuten nach Beginn der BuLi-Zugabe. Diese Braunfärbung nahm während der Zugabe an Intensität zu. Die Aufarbeitung der am Ende der Synthese entstandenen braun-trüben Lösung erfolgte nach AVV2. TEM und XRD Untersuchungen wurden angefertigt.

Die Reaktion von GaBr_3 führte nach der halben zugeführten BuLi-Menge zu der Bildung einer graubraunen, trüben Lösung. Die Farbintensität der Lösung nahm zum Ende der Reaktion zu. Aus dieser Lösung konnte ein Niederschlag und eine intensiv gefärbte Lösung isoliert und aufgearbeitet werden. Beide wurden mittels TEM und XRD untersucht.

Synthese 11 (Verwendung von GaI_3) verfärbte sich innerhalb der ersten 16 Minuten intensiv rotbraun. Im weiteren Verlauf der Reaktion konnte eine Trübung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach dem Zentrifugieren wurden ein Sediment sowie eine intensiv gefärbte Lösung erhalten, die nach AVV 2 aufgearbeitet und mittels XRD- und TEM-Untersuchungen charakterisiert wurden.

3.1.4 Tropfrate

Für beide prototypischen Systeme wurde die Tropfrate des Butyllithiums variiert. Für das InP-System wurde 1.25 ml/h, 2.5 ml/h, 5 ml/h, 10 ml/h und 15 ml/h getestet (s. a. Reaktion 20 - 24). Beim GaAs-System wurde sich auf die Tropfraten von 2.5 ml/h, 5 ml/h und 10 ml/h (Reaktion 4, 17-19) beschränkt.

Bei den Reaktionen 20 und 21 konnte eine trübe, braune Lösung erhalten werden. Die isolierten Produkte wurden mittels XRD und TEM charakterisiert.

Durch eine Reduzierung der Tropfrate auf 5, 2.5 bzw. 1.25 ml/h (Reaktion 22, 23, 24) konnte eine intensiv braungefärbte Lösung nach dem Zentrifugieren erhalten werden. Die darin enthaltenen Nanokristalle wurden nach AVV1 gereinigt und charakterisiert.

In den Synthesen 4 und 17 bis 19 wurden unabhängig von den Tropfraten braungefärbte Lösungen erhalten. Die darin enthaltenen GaAs Nanokristalle wurden nach AVV2 gereinigt. Von den isolierten Nanopartikeln wurden TEM-Aufnahmen angefertigt.

3.1.5 Tropfenkonzentration

Es wurde der Einfluss unterschiedlicher Tropfenkonzentrationen auf die Bildung von GaAs Nanokristallen nach AVV2 untersucht.

In Reaktion 27 wurden 0.25 ml BuLi (1.6 M in Hexan) in 2 ml ODE gelöst. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 5 ml/h. Die Zugabe war nach 20 Minuten beendet. Es wurde eine graubraune Suspension erhalten aus der lediglich ein braungrauer Niederschlag isolieren werden konnte. Dieser Niederschlag wurde mittels XRD und TEM charakterisieren.

In Reaktion 4 wurden 0.25 ml BuLi in 4 ml ODE gelöst. Nach Ende der Synthese wurde eine braune Lösung erhalten. Die darin gelösten Nanokristalle wurden nach AVV2 aufgearbeitet und charakterisiert.

0.25 ml BuLi in 6 ml ODE wurden in Reaktion 28 eingesetzt. Die Zugabedauer verlängerte sich auf 60 Minuten. Es wurde eine klare braune Lösung erhalten, die nach AVV 2 aufgearbeitet und charakterisiert werden konnte.

Eine Reduzierung der Tropfenkonzentration auf 0.25 ml BuLi in 8 (Reaktion 29) bzw. 16 ml ODE (Reaktion 30) resultierte in verlängerten Zugabezeiten. In Synthese 29 wurde die BuLi-ODE-Mischung nicht mittels einer Spritzenpumpe, sondern mit der Hand in 120 Minuten zugegeben. Bei Synthese 30 benötigte man 84 Minuten für die Zugabe. In beiden Synthesen verfärbte sich die Reaktionsansatz zu einer weißgrauen, trüben Lösung. Es konnte jeweils ein weißgrauer Niederschlag isoliert werden, der nach AVV2 aufgearbeitet wurde. Es wurden XRD Untersuchungen der Niederschläge angefertigt.

3.1.6 Variation der eingesetzten Metallkonzentration

Um die Einflüsse der vorgelegten Konzentration der Gallium- respektive der Arsenquelle zu testen, wurden unterschiedliche Mengen an Galliumchlorid bzw. Magnesiumarsenid eingesetzt.

In Synthese 31 wurden 5 mg GaCl_3 (0.0625 mmol) sowie 8 mg Mg_3As_2 (0.0625 mmol) verwendet. Während der Zugabe der BuLi-ODE-Mischung konnte keine optische Änderung der Reaktionssuspension beobachtet werden. Es erfolgte daher keine Aufarbeitung des Reaktionsansatzes.

11 mg GaCl_3 und 16 mg Mg_3As_2 wurden in Synthese 32 eingesetzt. Während der Zugabe des BuLi verfärbte sich die Lösung braun. Die Intensität der Braunfärbung nahm mit der Reaktionsdauer zu. Es konnte aus der Lösung ein Produkt isoliert werden, das nach der Aufarbeitung nach AVV2 im Elektronenmikroskop untersucht wurde.

In einer Standardsynthese (Reaktion 4) wurden 22 mg GaCl_3 und 31 mg Mg_3As_2 eingesetzt. Die hierbei entstandene braune Lösung beinhaltete GaAs Nanokristalle die nach AVV 2 aufgearbeitet und charakterisiert wurden.

Eine Erhöhung der eingesetzten Mengen der Quellen auf 31 mg GaCl_3 und 46 mg Mg_3As_2 (Synthese 33) führte zu keiner signifikanten Änderung in Bezug auf Beobachtung und Aufarbeitung zu Synthese 4.

3.1.7 Gleichzeitige Zugabe

Legt man die Metallquelle im Reaktionskolben vor, wird durch die kontinuierliche Zugabe der BuLi-ODE-Mischung die Metallkonzentration während der Synthese kontinuierlich verringert. Dies führt fortlaufend zu Änderungen der lokalen Konzentrationen. Aus diesem Grunde wurde in zwei Versuchen (Synthesen 34, 35) die Indium-Quelle parallel zur BuLi-ODE-Mischung zugetropft. In beiden Synthesen wurden 1g TOPO und 10 ml TOP in einem 25 ml Heizkolben vorgelegt. Die Synthesetemperatur betrug 300 °C.

In Synthese 34 wurde eine BuLi-ODE-Mischung zu einer Lösung aus 0.25 mmol InCl_3 in 2 ml TOP gegeben. Hierbei entstand eine viskose weiße Lösung. Offensichtlich reagierte das BuLi schon bei Raumtemperatur mit dem InCl_3 . Diese Lösung wurde nicht zugetropft.

In Reaktion 35 wurden daher die BuLi-ODE-Mischung und die InCl_3 -TOP-Lösung in getrennten Spritzen abwechselnd zugetropft. Die Zugabe wurde nach 37 Minuten abgebrochen, da sich eine deutliche Trübung im Reaktionskolben zeigte. Es war zu diesem Zeitpunkt ca. die Hälfte beider Lösungen zugetropft.

Nachdem Zentrifugieren der braunen Reaktionssuspension konnte ein brauner Niederschlag von einer intensiv braun gefärbten Lösung getrennt werden. Aus der Lösung ließen sich wie in AVV1 beschrieben Nanokristalle isolieren und charakterisieren.

3.2 Synthese von InAs Nanokristallen

AVV 3

Der apparative Aufbau der Synthese von InAs Nanokristallen war identisch mit dem beschriebenen Aufbau in Abbildung 3-2. Die Synthesen zur Darstellung von InAs Nanokristallen wurden in 25 ml Dreihalskolben durchgeführt. Wenn nicht anders erwähnt wurde 0.14 mmol InCl_3 als Metallquelle genutzt und 0.14 mmol Mg_3As_2 als Arsenquelle. Die Quellen wurden in einem Gemisch aus 10 ml ODE und 1 g TOPO suspendiert. Über ein Septum wurde eine BuLi-ODE-Mischung (0.3 mmol in 3 ml) zu der Suspension getropft. Die Zugabe erfolgte unter starkem Rühren in einem bestimmten (üblicherweise < 100 min) Zeitintervall bei 315 °C.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte nach AVV1.

Wurde die Buhtyllithiumzugabe innerhalb von 80 Minuten beendet, färbte sich die Reaktionssuspension innerhalb der ersten 30 Minuten braunschwarz. Im weiteren Verlauf des Zutropfens nahm die Lösung eine gräuliche Trübung an. Durch Zentrifugieren konnte ein Sediment als Produkt 1 und eine leicht schwarz gefärbte Lösung (Produkt 2) erhalten werden. Beide Produkte wurden nach AVV1 gereinigt und charakterisiert.

Als Konsequenz aus den erhaltenen Ergebnissen wurde in Synthese 37 die Buhtyllithiumzugabe nach 30 Minuten abgebrochen. Es waren 2 ml der BuLi-ODE-Mischung zugetropft worden. Nach Beendigung der BuLi Zugabe wurden 10 ml TOP zur Reaktionslösung gegeben (Reaktion 38), gleichzeitig wurde die Temperatur von 315 °C auf 250 °C reduziert. Man ließ den Reaktionsansatz 60 Minuten bei dieser Temperatur rühren.

Nach dem Zentrifugieren wurde eine intensiv schwarz gefärbte Lösung erhalten. Die darin enthaltenen Nanokristalle wurden durch viermaliges Fällern gereinigt und mittels TEM und XRD charakterisiert.

Synthese 39 beruht auf der Erhöhung des In zu As Verhältnisses auf 1:4. Hierzu wurden 30 mg InCl_3 sowie 68 mg Mg_3As_2 eingesetzt. Durch die kontrollierte BuLi-Zugabe (innerhalb 70 Minuten) konnte neben einem schwarzen Niederschlag auch eine intensiv schwarz gefärbte Lösung isoliert werden. Die daraus isolierten Partikel wurden im TEM untersucht.

3.2.1 Tropfrate

Der Einfluss der Tropfrate auf die Synthese von InAs Nanokristallen wurde in einem Bereich von 0.6 – 12 ml/h getestet (Reaktionen 40 - 46). Die BuLi-Zugabe erfolgte mit einer Spritzenpumpe. Alle Reaktionen endeten in einer schwarzen Suspension, aus der nach dem Zentrifugieren sowohl ein Niederschlag als auch eine leicht schwarz gefärbte Lösung erhalten werden konnte.

Es konnten keine Abhängigkeiten der entstehenden Produkte von der Zugabegeschwindigkeit nachgewiesen werden.

3.2.2 Variation der TOPO Menge

Der Einfluss der zugesetzten TOPO Menge (1 – 6 g) wurde in den Reaktionen 47, 48 und 49 untersucht. Es wurden jeweils 30 mg InCl_3 und 28 mg Mg_3As_2 eingesetzt. Die Zugabedauer der BuLi-ODE-Mischung betrug jeweils 2 Stunden. In allen getesteten Systemen kam es zur Ausbildung einer trüben, schwarzgrauen Lösung. Nach dem Zentrifugieren wurde hauptsächlich ein schwarzes Sediment erhalten. Dies wurde

durch abwechselndes suspendieren in Toluol und MeOH gereinigt. Anschließend wurden Pulverröntgenuntersuchungen vorgenommen.

3.2.3 Amine in der Synthese als Stabilisatoren und Lösungsmittel

In den Reaktionen 50 - 54 wurden Amine als Stabilisatoren zur Reaktionssuspension zugegeben. In Versuch 50 wurde zu 30 mg InCl_3 und 28 mg Mg_3As_2 , 10 ml ODE, 1 g TOPO zusätzlich 1 g HDA gegeben. Die Zugabedauer der BuLi-ODE-Mischung betrug 70 Minuten. Nach dessen Ende konnte aus der trüb schwarzen Lösung ein Niederschlag erhalten werden, der nach dessen Reinigung röntgenspektroskopisch untersucht wurde.

In Reaktion 51 wurde das Lösungsmittel ODE durch die Stabilisatoren HDA und TOPO ersetzt. Es wurden jeweils 5 g der entsprechenden Stabilisatoren eingesetzt. Die Zugabe der BuLi-ODE-Mischung wurde nach 45 Minuten bei einer erhöhten Synthesetemperatur von 330 °C beendet. Das entstandene Sediment wurde gereinigt und im XRD untersucht.

Um die entstehenden Produkte zu stabilisieren wurde, analog zu Reaktion 51, Reaktion 52 durchgeführt. Hier schließt sich allerdings am Ende der BuLi Zugabe eine Injektion von 5 ml TOP an. Nach dem Zentrifugieren wurden ein Niederschlag sowie eine gefärbte Lösung erhalten, die nach AVV 1 aufgearbeitet wurden. Anschließend wurden TEM und XRD Untersuchungen angefertigt.

10 ml Oleyamin wurden in Synthese 53 sowohl als Lösungsmittel als auch als Stabilisator eingesetzt (s. Tab. 2 Anhang). Bei einer Synthesetemperatur von 340 °C wurden in 120 Minuten die BuLi-Mischung zugetropft. Es konnte sowohl ein schwarzer Niederschlag als auch eine gering schwarz gefärbte Lösung isoliert werden. Die in der Lösung enthaltenen Teilchen wurden nach AVV 1 gereinigt und im TEM untersucht.

Der Einfluss von 10 ml Trioctylamin als Stabilisator und Lösungsmittel wurde in Synthese 54 untersucht. Bei 330 °C wurden innerhalb von 60 Minuten die

BuLi-Mischung zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbte sich während der Zugabe trüb metallisch grau. Der Ansatz wurde daher verworfen.

3.2.4 Einfluss weiterer Lösungsmittel auf die Synthese von InAs Nanokristallen

Untersucht wurden Squalen (Synthese 55), Squalan (Synthese 56) und Tetracosan (Synthese 57).

In Synthese 55 wurde im Vergleich zu AVV3 das Lösungsmittel ODE durch 10 ml Squalen ersetzt. Die BuLi-Zugabe erfolgte innerhalb von 160 Minuten. Nach Beendigung der Synthese konnten durch Zentrifugieren 2 Produkte getrennt werden: ein schwarz graues Sediment sowie eine wenig intensiv schwarz gefärbte Lösung. Aus der Lösung ließen sich durch Zugabe von Aceton Nanokristalle fällen, die durch dreimaliges Waschen mit Toluol und erneutem Fällern mit Aceton gereinigt werden konnten. Es wurden TEM Aufnahmen der isolierten Nanokristalle angefertigt.

Das eingesetzte Squalen wurde in Synthese 56 durch 10 ml Squalan ersetzt. Die 90 Minuten dauernde BuLi Zugabe erfolgte bei 315 °C. Als Produkt dieser Synthese ließ sich ein schwarzes Sediment isolieren und nach AVV1 aufarbeiten. Es wurde mit röntgenspektroskopischen Methoden untersucht.

Es wurde bei der Nutzung von 4 g Tetracosan (Reaktion 57) als Lösungsmittel eine Reaktionstemperatur von 350 °C eingestellt. Die Zugabe von BuLi wurde innerhalb von 140 Minuten beendet. Es wurde eine schwarz, braune Lösung erhalten. Anschließend folgte eine aufwendige Aufarbeitung. Zu dem Reaktionsansatz wurden 10 ml Toluol zugegeben. Anschließend wurde das warme Gemisch ($T > 50$ °C) zügig in die Zentrifuge überführt und bei 4500 U/min 5 Minuten zentrifugiert. Die erhaltene schwarz, braune klare Lösung wurde abdekantiert und mit Methanol versetzt. Der hohe Schmelzpunkt des Tetracosans ($T_{\text{Schmelz}}: 49$ °C) bedingte eine Aufarbeitung des Reaktionsansatzes bei einer Temperatur die durchgehend höher als 50 °C war. Dies wurde durch zügiges Überführen der Lösung in die Geräte (Ultraschallbad, Zentrifuge), sowie gelegentliches Aufheizen mit einem Heißluftfön gewährleistet. Die entstandenen Nanokristalle konnten in der Zentrifuge von der klaren überstehenden Lösung getrennt werden. Es wurde erneut Toluol zu den Nanokristallen geben um

das verbliebene Tetracosan zu lösen wurde mit einem Heizfön das Toluol erhitzt. Anschließend wurde Methanol zugefügt. Diese Waschprozedur wurde siebenmal wiederholt. Abschließend wurden die Partikel mittels XRD untersucht.

3.2.5 Tetracosan als Lösungsmittel der InAs Synthese

Um geeignete Liganden zu finden, die eine Darstellung von InAs Nanokristallen in Tetracosan ermöglichen, wurden verschiedene Amine und Phosphidoxide untersucht.

In den Synthesen 59, 60 und 62 wurden 24 mg InCl_3 , 23 mg Mg_3As_2 , 4 g Tetracosan und HDA eingesetzt. Im Falle der Synthesen 59 und 62 wurde jeweils 1 g HDA eingesetzt bei Reaktion 60 4 g HDA. Die Zugabedauern des BuLi (1.7 ml in 4 ml ODE) variierten von 86 Minuten (59) über 150 Minuten (62) zu 168 Minuten (60).

Bei der Synthese 59 wurde eine trübe schwarze Lösung erhalten. Diese ließ sich durch Zentrifugieren in ein schwarzes Sediment und eine schwarze Lösung trennen. Es wurden von beiden Produkten nach einer aufwendigen Aufarbeitung (s. Kap. 3.2.4) XRD und TEM Untersuchungen durchgeführt.

Eine Verlängerung der Zugabedauer verlagerte das Gleichgewicht der beiden Produkte (Sediment und Lösung) zur Lösung. Dies war an einer intensiveren Färbung der Lösung zu erkennen, sowie einer Abnahme Sedimentmenge.

Eine Erhöhung der eingesetzten HDA Menge auf 4 g beeinflusste den Verlauf der Synthese nicht.

Als weiteres Ligandensystem wurde Trioctylamin (TOA) untersucht (Reaktion 61). Zu 24 mg InCl_3 , 23 mg Mg_3As_2 , 4 g Tetracosan wurden 1.8 ml TOA zugefügt. Es wurden 1.7 ml BuLi (1.6 M in Hexan) in 4 ml ODE in 120 Minuten zugetropft. Nach Ende der Zugabe entstand eine schwarze trübe Lösung. Nach dem Zentrifugieren konnte lediglich ein schwarzes Sediment als Bodensatz isoliert werden. Dieser wurde fünfmal mit Toluol gewaschen, wobei die Lösung mit einem Heizfön auf über 50 °C erwärmt wurde und dann zügig bei 4500 U/min zentrifugiert wurde.

Die entstandenen Strukturen bildeten einen Niederschlag, der sich von der klaren überstehenden Lösung abtrennen ließ. Vom gereinigten Produkt wurde ein Diffraktogramm angefertigt.

Ferner wurde Triphenylphosphinoxid (TPPO) (Synthese 58) als Stabilisator getestet. Zu einer Suspension von 11 mg InCl_3 und 9 mg Mg_3As_2 in 4 Tetracosan wurden 2 g TPPO zugegeben. Innerhalb von 180 Minuten wurden 0.09 ml BuLi (15 % in Hexan) in 4 ml ODE zugetropft. Es bildete sich eine schwarz graue Suspension während der Synthese, aus der sich mittels Zentrifugieren ein Sediment isolieren ließ. Dieses Sediment wurde, vergleichbar mit der Synthese in der TOA als Ligandensystem genutzt wurde, gereinigt und untersucht.

3.3 Synthese von GaP Nanokristallen

Der Reaktionsaufbau für die Darstellung von GaP Nanokristallen war identisch dem Aufbau in Abbildung 3-2.

In den Synthesen 63 – 66 wurde GaCl_3 als Galliumquelle benutzt. Es wurden jeweils 56 mg (0.3 mmol) GaCl_3 in eine Lösung von 10 ml TOP und 1 g TOPO gegeben. In den Synthesen 64 – 66 wurde das TOP vor der Nutzung destilliert. Bei diesen Synthesen wurde die Butyllithium-Mischung mit einer Spritzenpumpe bei 300 °C injiziert. Die untersuchten Tropfraten waren 5 ml/h (64), 10 ml/h (65) und 15 ml/h (66). Während der Zugabe vollzog die klare farblose Lösung einen Farbwechsel über gelb zu orange. Die Synthesen 64 und 66 wiesen zu dem noch eine Trübung auf.

Nach dem Zentrifugieren erhielt man aus allen Synthesen eine intensiv orange gefärbte Lösung als Produkt 1 und im Falle der Synthese 64 und 66 einen braun-orangen Niederschlag als Produkt 2.

Produkt 1 ließ sich bei keinem der getestet Systeme aufarbeiten. Während der Aufarbeitung entfärbte sich die Lösung und sie verbreitete einen intensiven phosphinartigen Geruch. Proben der Lösung wurden im TEM untersucht.

Die erhaltenen Niederschläge wurden dreimal in Toluol dispergiert und anschließend bei 4500 U/min zentrifugiert. Es wurden TEM Aufnahmen und Röntgendiffraktogramme angefertigt.

Synthese 63 wurde bei 320 °C durchgeführt und die BuLi-Mischung wurde mit der Hand in 40 Minuten zugegeben. Die Reaktionslösung vollzog einen vergleichbaren Farbwechsel zu orange. Nach dem Zentrifugieren wurden eine orangene klare Lösung und ein braun orangener Niederschlag erhalten. Die Lösung konnte nicht aufgearbeitet werden. Der Niederschlag wurde wie beschrieben gereinigt und charakterisiert.

3.3.1 Untersuchung weiterer Galliumquellen

In Synthese 67 wurden 10 ml TOP und 1 g TOPO unter Stickstoff in einen Kolben gegeben. Als Aktivierungsmittel diente Kaliumnaphthalid (KNaph), das zuvor hergestellt wurde.¹ Bei 50 °C wurde 1 ml des KNaph zur TOP/TOPO Lösung gegeben. Nach 60 Minuten verfärbte sich die Lösung rot. Es wurde erneut 1 ml KNaph zugegeben und eine intensiv grün gefärbte Lösung erhalten. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann 20 mg GaSO₄ (0.047 mmol) zu der Reaktionslösung gegeben. Man erhitzte die Lösung auf 300 °C und ließ 3 Stunden Rühren. Innerhalb dieser Zeit veränderte sich die Lösung zu einer bronzefarbenden Suspension.

Durch Zentrifugieren ließ sich ein Sediment von einer schwach gefärbten Lösung trennen. Aus der Lösung konnten keine Partikel gefällt werden.

Das Sediment wurde mit Toluol und Isopropanol gereinigt und im Röntgendiffraktometer vermessen.

40 mg GaSO₄ (0.094 mmol) und 0.25 mmol Ca₃P₂ (46 mg) als Phosphorquelle wurden in 10 ml THF gemischt (Reaktion 68). Zur braun-roten Reaktionssuspension wurde 1 ml KNaph zugegeben. Man ließ 180 Minuten bei Raumtemperatur rühren. Man erhielt eine schwarze Lösung, die nicht aufgearbeitet wurde.

Bei Reaktion 69 wurden in 10 ml TOP und 1 g TOPO 47 mg Galliumoxid (0.25 mmol) und 46 mg Ca₃P₂ (0.25 mmol) gemischt. Zu der entstehenden braunen Reaktionssuspension wurden bei 300 °C 0.2 ml BuLi (15% in Hexan) verdünnt in 8 ml Hexan zugetropft.

Die Reaktion wurde nach 20 Stunden beendet. Es ließ sich ein braun-schwarzer Niederschlag isolieren, der jeweils einmal mit Methanol und Toluol gewaschen wurde. Das gereinigte Produkt wurde mittels XRD untersucht.

Synthese 70 beruht auf dem Einsatz von Galliumisopropoxid. Zu 10 ml TOP wurden in der Glovebox 61 mg der Galliumquelle (0.25 mmol) und 46 mg Ca_3P_2 (0.25 mmol) gegeben. Die entstandene braune Reaktionssuspension wurde auf 300 °C erhitzt, wobei sie eine graue Farbe annahm. Es wurde innerhalb von 15 Minuten 0.2 ml BuLi (15% in Hexan) in 8 ml Hexan zugegeben. Nach 140 Minuten wurde die Reaktion beendet und nicht aufgearbeitet.

In 10 ml TOP wurden 0.91 mg Galliumacetylacetonat (Synthese 71) gegeben und bei 120 °C im Vakuum für 20 Minuten getrocknet. Anschließend wurden 46 mg Ca_3P_2 (0.25 mmol) zu der Lösung gegeben und auf 300 °C erhitzt. Man tropfte 0.2 ml BuLi (15% in Hexan) verdünnt in 8 ml Hexan in 10 Minuten zu der Lösung.

Die Reaktion wurde nach 5 Stunden beendet. Es konnte ein schwarzer Feststoff von einer braunen Lösung durch Zentrifugieren für 10 Minuten bei 4500 U/min getrennt werden. Der Niederschlag wurde abwechselnd je zweimal mit MeOH und Toluol gewaschen.

Aus dem braunen Überstand ließ sich durch Zufügen von Methanol und Isopropanol ein roter Feststoff fällen. Von beiden Produkten wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt.

In den Synthesen 72 - 76 wurde Galliumiodid als Galliumquelle untersucht. Es wurden jeweils 56 mg (0.25 mmol) Galliumiodid in 10 ml TOP und 1 g TOPO gelöst. Bei 300 °C wurde 0.25 ml BuLi (1.6 M in Hexan) in 4 ml ODE zugetropft.

Die Zugabe erfolgte bei den Synthesen 72 – 75 mit einer Spritzenpumpe. Die Tropfrate betrug 5 ml/h (72), 10 ml/h (73,74) und 15 ml/h (75). Bei diesen Synthesen wurde eine Farbänderung der klaren Reaktionslösung über gelb zu orange wahrgenommen. Die Reaktionen wurden nach 4 Stunden beendet. Aus den erhaltenen klaren Reaktionslösungen ließen sich keine Nanokristalle isolieren.

Bei Synthese 76 wurden 0.25 ml BuLi (1.6 M in Hexan) in 1 ml ODE gelöst. Diese Lösung wurde bei 300 °C innerhalb von 1 Minute injiziert. Nach 4 Stunden wurde die Reaktion beendet. Durch Zufügen von Methanol zur orangenen transparenten Reaktionslösung konnte ein leuchtend orangener Feststoff erhalten werden, der GaP Nanokristalle enthielt. Diese wurden in Toluol gelöst und für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die Partikel durch erneute Zugabe von Methanol in der Zentrifuge bei 4500U/min gefällt.

Diese Waschprozedur wurde weitere zweimal wiederholt. Von den isolierten Partikeln wurden TEM Aufnahmen angefertigt.

3.4 Synthese von In/InP Nanonadeln

Bei der Nadelsynthese wird in eine Lösung von TOP und TOPO schnell eine Lösung von Trimethylindium in Octadecen injiziert (vgl. *Hot Injection* Methode).

Im Vergleich zu anderen Nanodraht- oder Nanostäbchen-Synthesen von III-V Halbleitern werden hier die Metallkeime und die Nanonadeln in einem Schritt herstellt. Bei dieser Synthese wird auf das sonst in III-V Halbleiter-Nanoteilchensynthesen übliche, giftige und hochreaktive Tris(trimethylsilyl)phosphin verzichtet. Stattdessen wird TOP als P-Quelle genutzt. Als Indiumquelle dient Trimethylindium (TMI).

AVV4

In einem 25 ml Dreihalskolben werden 1 g TOPO und 10 ml TOP gegeben und mindestens 90 Minuten bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

Anschließend wird die Lösung unter Stickstoff auf die Reaktionstemperatur gebracht. Es wurden Temperaturen von 150 °C, 200 °C und 300 °C untersucht. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird 1 ml einer 0.25 molaren Trimethylindiumlösung in Octadecen injiziert.

Es wurden kontinuierlich Proben gezogen. Nach Ablauf der Reaktion, gewöhnlich innerhalb von 30 Minuten, wird die Heizquelle entfernt. Bei ca. 100 °C wird 10 ml Toluol injiziert um durch abruptes Abkühlen das weitere Wachstum der Nadeln zu unterbinden.

Aufarbeitung der Reaktionssuspension

Die Aufarbeitung der Nadeln erfolgte durch Zentrifugieren der Reaktionslösung bei 4500 U/min. Der entstandene grau braune Rückstand wird von der gelben überstehenden Lösung getrennt und mit Toluol versetzt. Die Nadeln werden 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend wieder zentrifugiert. Das hat zur Folge, daß sich überschüssige Liganden und Lösungsmittelmoleküle im unpolaren Toluol lösen. Die Nadeln sind hingegen aufgrund ihrer Größe unlöslich. Diese Waschschrirte können 4- bis 5-mal wiederholt werden.

3.4.1 Temperaturabhängigkeit

Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit wurden nach der AVV4 durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Synthesetemperaturen getestet, was aufgrund der veränderten Reaktivitäten zu unterschiedlichen Reaktionszeiten führte. Eine Reaktionstemperatur von 150 °C (Reaktion 79) führte zu einer Reaktionszeit von 22 h. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C (Reaktion 78) verkürzte die Zeit auf 21 Minuten, wohin gegen eine Reaktionstemperatur von 300 °C (Reaktion 77) in eine Reaktionsdauer von 17 Minuten benötigte. Das Ende der Reaktion wurde jeweils mit Eintreten der Verfärbung und Trübung bestimmt.

3.4.2 Kinetische Untersuchungen des Nadelwachstums

Zur Untersuchung der Kinetik des Nadelwachstums wurde eine Reaktion nach AVV4 bei 200 °C durchgeführt (Reaktion 80), wobei nach 18, 20, 21 und 31 Minuten jeweils eine Probe entnommen wurde. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach der AVV4.

3.4.3 Einfluss der Metallkonzentration

Zur Bestimmung des Einflusses der Metallkonzentration wurden die Synthesen nach der AVV4 bei 200 °C mit unterschiedlichen Metallkonzentrationen durchgeführt. Es wurden 0.4, 0.3 und 0.2 ml einer 0.25 M Lösung von TMI in ODE injiziert (Reaktionen 82, 83, 84).

3.4.4 Synthese von InP Nanokristallen mit InMe₃

Die Synthese von InP Nanokristallen mittels TMI und TOP wurde bei 300 °C durchgeführt (Synthese 86). Es wurden 0.1 ml einer 0.25 M TMI Lsg in ODE injiziert. Die Reaktionszeit betrug 16 h.

3.5 Charakterisierungsmethoden

3.5.1 Röntgendiffraktometrie

Die Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) gibt Auskunft über die Kristallinität einer Probe. Theoretisch wird sie durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben:

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

Hierbei ist n eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung wiedergibt, d ist der Abstand der Netzebenen, die an der Beugung beteiligt sind und θ ist der Beugungswinkel. Aus der Lage und der Intensitäten der Beugungsreflexe in einem Diffraktogramm lassen sich die Art des Kristallgitters, sowie die Substanzklasse ablesen. Bei sehr kleinen Kristalldomänen, wie sie bei Nanokristallen vorkommen, lässt sich zusätzlich aus der Reflexbreite die Größe der kristallinen Domänen berechnen. Dies erfolgt nach der Debeye-Scherrer-Gleichung:

$$D = \frac{57.3 \cdot K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot H} \quad (3)$$

Der Durchmesser D kann hiernach aus dem Formfaktor K, der je nach Morphologie des Kristalls zwischen 0.89 und 1.39 betragen kann, der Halbwertsbreite (H) und dem Kosinus des Winkels (θ) des Reflexes sowie der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung (λ) ermittelt werden. Ein Faktor von 57.3 dient zur Umrechnung von Bogenmaß in Grad.² Häufig wird der verwendete Formfaktor näherungsweise gleich 1 gesetzt für kugelförmige Partikel.

Zusätzlich lassen sich Aussagen über die Anisotropie in einem Kristall aus dem Röntgendiffraktogramm ableiten. Netzebenenscharen mit hoher Stapelabfolge erscheinen im Diffraktogramm schmaler als Netzebenenscharen mit geringer Stapelabfolge. So lassen sich zum Beispiel Wachstumsrichtungen von Nanodrähten und Nanostäbchen aufklären.

Die in dieser Arbeit gezeigten Diffraktogramme wurden mit einem X'Pert System der Firma Philips aufgenommen, das unter Brentano Geometrie arbeitet. Das Diffraktometer nutzt eine monochromatische $\text{CuK}\alpha_{1,\lambda_1}$ Strahlung der Wellenlänge 0.154 nm. Die entstehende Kupfer K β Strahlung wird durch Nickelfilter absorbiert.

Die Proben wurden durch Auftropfen einer kolloidalen Nanoteilchenlösung in Chloroform auf einen Siliziumträger (911) oder (711) präpariert. Die Nanonadeln wurden in Chloroform suspendiert und ebenfalls durch Auftropfen auf den Träger gebracht.

3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beruht auf der Durchstrahlung der zu untersuchenden Proben mittels beschleunigter Elektronen. Hierdurch wird ein Abbild der Probe erzeugt. Es lassen sich Aussagen über die Morphologie der Teilchen und deren Größenverteilung innerhalb der Probe treffen. Die Auswertung der TEM-Bilder erfolgte in dieser Arbeit mittels der ImageJ Software.

Ferner ist es möglich mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (HRTEM) eine Auflösung bis in den atomaren Bereich zu erreichen. Somit können, bei geeigneter Orientierung der Netzebenen, der Kristallinitätsgrad sowie der Netzebenenabstand bestimmt werden. Aus diesen Daten ließen sich zum Beispiel die Wachstumsrichtung der Nanonadeln bestimmen.

Die Aufnahmen wurden mit einem Philips CM 300 UT Elektronenmikroskop erzeugt. Als Elektronenquelle dient ein LaB_6 Kristall. Ferner besitzt das Mikroskop eine Beschleunigungsspannung von 300 kV.

Als Probenträger wurden kohlenstoffbeschichtete Cu-Netze benutzt, auf die eine Lösung bzw. Suspension der Nanopartikel (in Toluol) aufgetropft wurde.

Überschüssiges Lösungsmittelvolumen wurde mit einem Filterpapier aufgenommen. Die Bilder wurden mit einer CCD Kamera der Marke Gatan 694 erstellt.

Die erreichbare Punktauflösung betrug 0.17 nm. Durch einen angeschlossenen Oxford EDAX EDX – Detektor war es möglich, Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe zu erhalten.

3.5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die zu untersuchenden Proben werden mit einem gebündelten Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Hierbei kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen der Probe und den eingestrahlten Elektronen. Die Elektronen der Probenoberfläche können hierbei soviel Energie erhalten, dass sie aus dem Kristallverbund austreten. Diese austretenden Elektronen (Sekundärelektronen) werden detektiert und in einem graustufen Bild dargestellt. Man erhält ein Abbild der Oberfläche der Probe.

In dieser Arbeit wurde ein Mikroskop der Marke Leo 1550 mit einem FEG Emitter und einer Ultrasäule benutzt. Die maximale Auflösung dieser Gerätekonfiguration beträgt 1 nm. Die Proben wurden auf einen Siliziumwafer aufgetropft (vgl. Probenpräparation für XRD Untersuchungen) und in das Mikroskop eingeschleust.

3.5.4 UV/VIS Absorptionsspektroskopie

Die UV/VIS Absorptionsspektren wurden an einem Cary 50 Bio (Varian) Einstrahlspektrometer aufgenommen. Die Proben wurden in 1 cm Quarzglasküvetten (Hellma) vermessen. Als Referenz diente jeweils das Lösungsmittel, dessen Spektrum vom Absorptionsspektrum der Probe abgezogen wurde.

3.5.5 Emissionsspektroskopie

Die Emissionsspektren wurden an einem Cary Eclipse der Firma Varain in 1 cm Quarzglasküvetten (Hellma) gemessen. Zur Bestimmung der Fluoreszenzausbeute wurde als Standard Rhodamin 6G bei gleicher optischer Dichte vermessen.

3.5.6 Einteilchenfluoreszenz

Die Emissionsspektren einzelner geätzter InP Nanokristalle wurden an einem konfokalen *Laser Scanning Mikroskop* (CLSM) Fluorview 1000 (FV 1000) der Firma Olympus angefertigt. Eine Lösung der geätzten InP-Partikel in Toluol wurde auf einen Objektträger getropft und mit einem Deckglas versehen. Die Untersuchung erfolgte mittels eines Ölimmersionsobjektivs.

Für die Aufnahme von Emissionsspektren ist das Mikroskop mit einem Monochromator, Triax 320 von Jobin Yvon gekoppelt

3.5.7 Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der InP Nanonadeln und InP Nanokristallen

Die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der InP Nanonadeln und der InP Nanokristalle wurden an einem 4156C *Precision Semiconductor Parameter Analyzer* der Firma Agilent unter Verwendung der ICS Lite-Software von Metrics Technology, Inc angefertigt.

Im Falle der InP Nanonadeln wurden, wenn im Text nicht anders erwähnt, Goldstrukturen auf einen Silizium Wafer mit einer Siliziumoxidschicht von 100 nm durch Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Die Nadeln wurden in Toluol suspendiert und auf den Wafer aufgetropft. Überschüssiges Lösungsmittel wurde nach 90 s mit einem Filterpapier entfernt.

Die Nanonadeln wurden in einem Bereich von – 12 V bis 12 V vermessen.

Die elektrische Charakterisierung der InP und GaAs Nanokristalle wurde wie in Lit 3 beschrieben durchgeführt. Die Messungen wurden in einem Bereich von - 0.5 V bis 0.5 V und – 3 V bis 3 V durchgeführt. Für die Untersuchung der Photoleitfähigkeit der Nanokristalle wurde das Bauelement mit einer Kaltlichtlampe KL1500-Z der Firma Schott mit einer Halogenlampe von Osram (XENOPHOT, 15 V, 150 W) unter Verwendung einer Blende bestrahlt. Die Strahlungsdichte wurde auf 41 W/m² bestimmt.

Referenzen

- 1 Dissertation, Lipprandt, U. *Synthese von Blockcopolymeren und deren Komplexe mit DNA als nicht-virale Gentransfektionssysteme*, Hamburg **2000**, S. 96.
- 2 Warren, B. E. *X-Ray-Diffraction*, **1991**, Dover Publ Inc; Dover, Kap. 13.1.
- 3 Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos A. P. *Science*, **2002**, 295, 2425-2427.

4. Ergebnisse und Diskussionen

4.1 Synthese von III-V halbleitenden Nanokristallen durch Aktivierung eines Metallhalogenids mit Butyllithium

Eine neuartige, ungefährliche Syntheseroute zur Darstellung von III-V halbleitenden Nanostrukturen (z. B. InP, GaAs) konnte entwickelt werden. Diese beruht auf einer Aktivierung eines Metallhalogenids mit Butyllithium (BuLi).

Die Synthese führt zu InP und InAs Nanokristallen in einem Größenbereich von 3-15 nm. Durch Variation der Parameter war es möglich, ausgehend von dieser Synthese, Nanodrähte und Nanonadeln zu erhalten. Des Weiteren konnten basierend auf diesem Syntheseprinzip reproduzierbare Synthesen für GaP und GaAs Nanokristalle entwickelt werden.

Bei der entwickelten Syntheseroute wird TOP als Phosphorquelle oder Mg_3As_2 als Arsenquelle eingesetzt. Beide Quellen weisen eine geringere Reaktivität auf als $P(SiMe_3)_3$ bzw. $As(SiMe_3)_3$. Aus diesem Grund reagieren diese Quellen nicht spontan, wie die Tris(trimethylsilyl)komponenten, mit den Metallhalogeniden. Daher müssen die Metallquellen aktiviert werden. Experimentell hat sich in der zugrunde liegenden Arbeit gezeigt, dass sich Butyllithium zu diesem Zweck eignet. Es werden in situ hochreaktive Organometallverbindungen erzeugt, die mit der minder-reaktiven P- bzw. As-Quelle (V-Quelle) reagieren. Dies hat eine Umkehrung der Reaktivitäten zur Folge, was drastische Konsequenzen auf die Bildung der III-V halbleitenden Nanostrukturen hat. Durch die kontinuierliche Zugabe der BuLi-Lösung wird ein nicht klassischer Nukleations- und Wachstumsmechanismus angenommen (keine Separation beider Phasen) (s. Kap. 1.3).

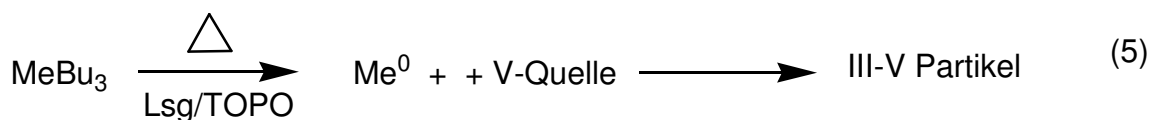
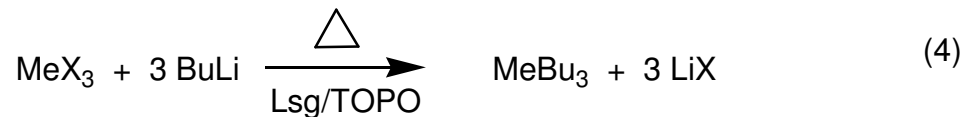
4.1.1 Modell des Synthesemechanismus

Die entwickelte Synthese beruht auf der kontinuierlichen Zugabe von BuLi zur Reaktionslösung bei hohen Synthesetemperaturen ($> 270\text{ °C}$). Es wird dadurch eine konstante *Precursor*-Konzentration für die Bildung der Nanokristalle in der Reaktionslösung erreicht. Dies steht im Widerspruch zur klassischen

Hot-Injection-Methode (s. Kap 1.3) in der die *Precursor*-Konzentration kontinuierlich abnimmt. Daher muss ein anderer Bildungsmechanismus der Nanokristalle postuliert werden.

Der erste Schritt der entwickelten Synthese ist eine Transmetallierungsreaktion des Metallhalogenids mit Butyllithium, wobei das elektropositivere Metall Lithium (Elektronegativität des Lithiums EN(Li):1) das elektronegativere Metall Indium (EN(In):1.7) bzw. Gallium (EN(Ga):1.6) austauscht.¹

Es bildet sich intermediär eine reaktive Organometallspezies z. B. InBu₃ bzw. GaBu₃ (s. Gleichung (1)). Die Darstellung von Metallorganyle (u. a. auch Indium- und Galliumorganyle) durch Transmetallierungsreaktionen ist in unterschiedlichen Publikationen bereits diskutiert worden.^{2,3} Diese Darstellungsrouten werden in der Regel aufgrund der geringen thermalen Stabilität der Metallorganyle bei Reaktionstemperaturen < 100 °C durchgeführt. Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass bei der in dieser Arbeit entwickelten Synthese alle Halogenatome durch Butylliganden substituiert werden.



Me: In, Ga

X: F, Cl, Br, I

Lsg: ODE, TOP

Das gebildeten reaktive Indium- bzw. Galliumorganyl zerfällt im weiteren Verlauf der Synthese (Gleichung 5) und setzt das Metallatom (In oder Ga) frei. Es konnte gezeigt werden, dass Ga(In)Halogenide und Ga(In)Organyle bzw. gemischte organyl Halogenverbindungen der beiden Elemente komplexe Strukturen mit Arsen- und Phosphorkomponenten eingehen.^{4,5} Aufgrund der räumliche Nähe ist eine Reaktion

des während der Reaktion freigesetzten Metalls und dem komplexierenden Phosphor bzw. Arsen wahrscheinlich.

Wegen der gering ausgeprägten Reaktivität der P- bzw. As-Quelle kann nur eine bestimmte Menge an Metall pro Zeiteinheit zur III-V Komponente umgesetzt werden (Reaktionsrate). Vermutlich hat das Verhältnis zwischen der Menge an freigesetztem Metall pro Zeiteinheit und der Reaktionsrate zur III-V Komponente erheblichen Einfluss auf den Syntheseverlauf und die entstehenden Produkte. Drei unterschiedliche theoretische Bereiche sind erreichbar (s. Abb. 4.1.1-1). Wird die Reaktionsrate zur III-V Komponente durch die Freisetzung des Metalls überschritten befindet sich das System in $B_{\text{über}}$ wohingegen das Stadium B_{unter} erreicht wird, wenn die Reaktionsrate unterschritten wird. Der optimale Bereich (B_{opt}) ist erreicht, wenn sich Freisetzung des Metalls und Reaktionsrate zur III-V Komponente in Balance befinden.

Im B_{opt} reagiert jegliches gebildete Metall zu den gewünschten III-V halbleitenden Nanokristallen. Hieraus resultiert eine homogene Nukleation der III-V halbleitenden Strukturen. Bei geeigneter Stabilisierung der entstehenden Strukturen, was eine Begrenzung des Wachstums zur Folge hat, sollte das Entstehen von nanoskaligen Partikeln die Folge sein. Es würden transparent gefärbte (InP, GaAs: braun, InAs: schwarz, GaP: orange) Lösungen der gelösten Nanokristalle nach der Synthese erhalten werden. Schematisch ist dies in Abb. 4.1.1-1 B_{opt} verdeutlicht.

Übersteigt die Freisetzung des Metalls die Bildungsrate zur III-V Spezies sollte der Überschuss an Metall in der Lösung zur Bildung von individuellen Metallkeimen führen. Diese wirken katalytisch auf das Wachstum von elongierten Teilchen nach dem SLS Mechanismus (s. Kap. 1.5.5). Im Bereich $B_{\text{über}}$ sollten daher bevorzugt makroskopische nadelartige Strukturen entstehen (s. Abb. 4.1.1-1 $B_{\text{über}}$). Diese sollten aufgrund ihrer Größe anhand einer Trübung im Reaktionsgemisch während der Synthese erkennbar sein.

B_{unter} ist erreicht, wenn die Menge an freigesetztem Metall die Bildungsrate zum Produkt unterschreitet. Die wenigen pro Zeiteinheit gebildeten Metallatome würden vermutlich von dem hohen Überschuss an Arsen- bzw. Phosphorquellen stark komplexiert werden und stehen somit keiner weiteren Reaktion zur Verfügung. Es wird vermutet, dass keine Änderung der Reaktionslösung in Bezug auf Farbänderung oder Trübung zu beobachten ist.

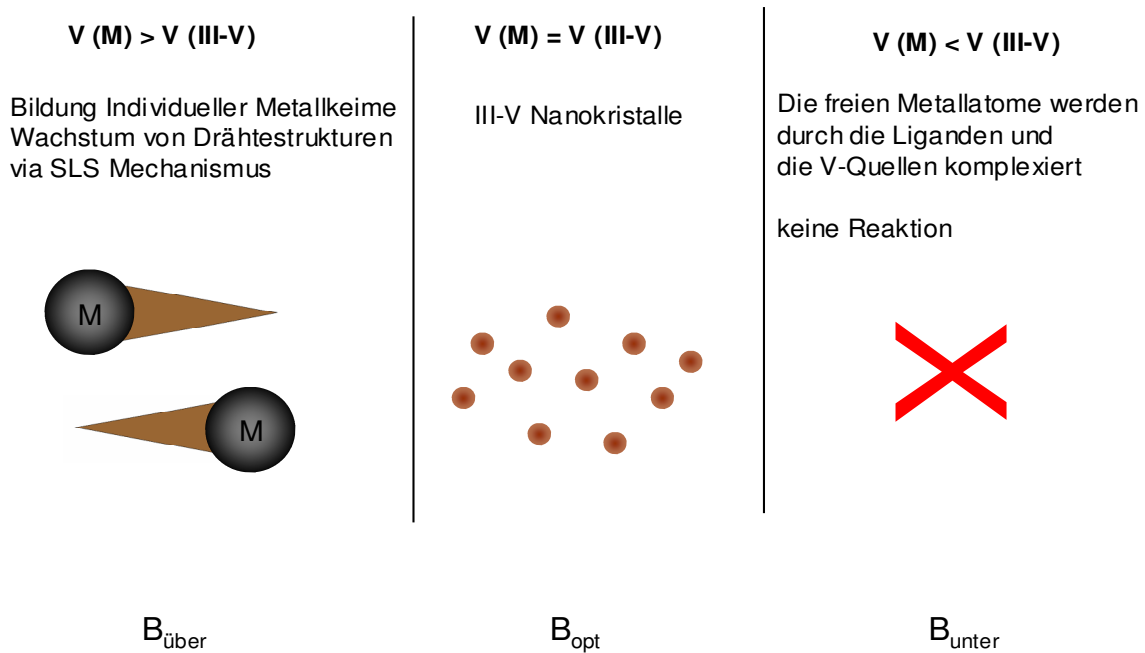


Abb. 4.1.1-1 Theoretische Konzentrationsbereiche der Synthese

Als prototypische Systeme wurden GaAs und InP untersucht. In einer InP-Standardsynthese wurden 0.125 mmol InCl_3 , 1g TOPO und 10 ml TOP zur Reaktion gebracht. Bei den jeweiligen Synthesetemperaturen (220 °C – 315 °C) wurden mittels Spritzenpumpe 0.1 mmol BuLi in 4 ml ODE in 45 Minuten zugetropft. Im Falle von GaAs wurden 0.25 mmol GaCl_3 mit 0.25 mmol Mg_3As_2 und 1 g TOPO in 10 ODE gemischt. Die Zugabe des BuLi erfolgte in gleicher Weise zur Synthese von InP Partikeln.

4.1.2. Untersuchung der Synthesetemperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Synthese von GaAs Nanokristallen wurde bei 250 °C, 270 °C und 315 °C (s. a. Experimentalteil 3.1.1) untersucht.

Bei der Synthesetemperatur von 250 °C verfärbte sich die Reaktionslösung innerhalb von 60 Minuten zu einer grau trüben Lösung. Hieraus konnten nach dem Zentrifugieren hauptsächlich große Galliumkugeln (EDX Ga 92.7%) von mehreren hundert Nanometern Durchmesser isoliert werden (s. Abb. 4.1.2-1a).

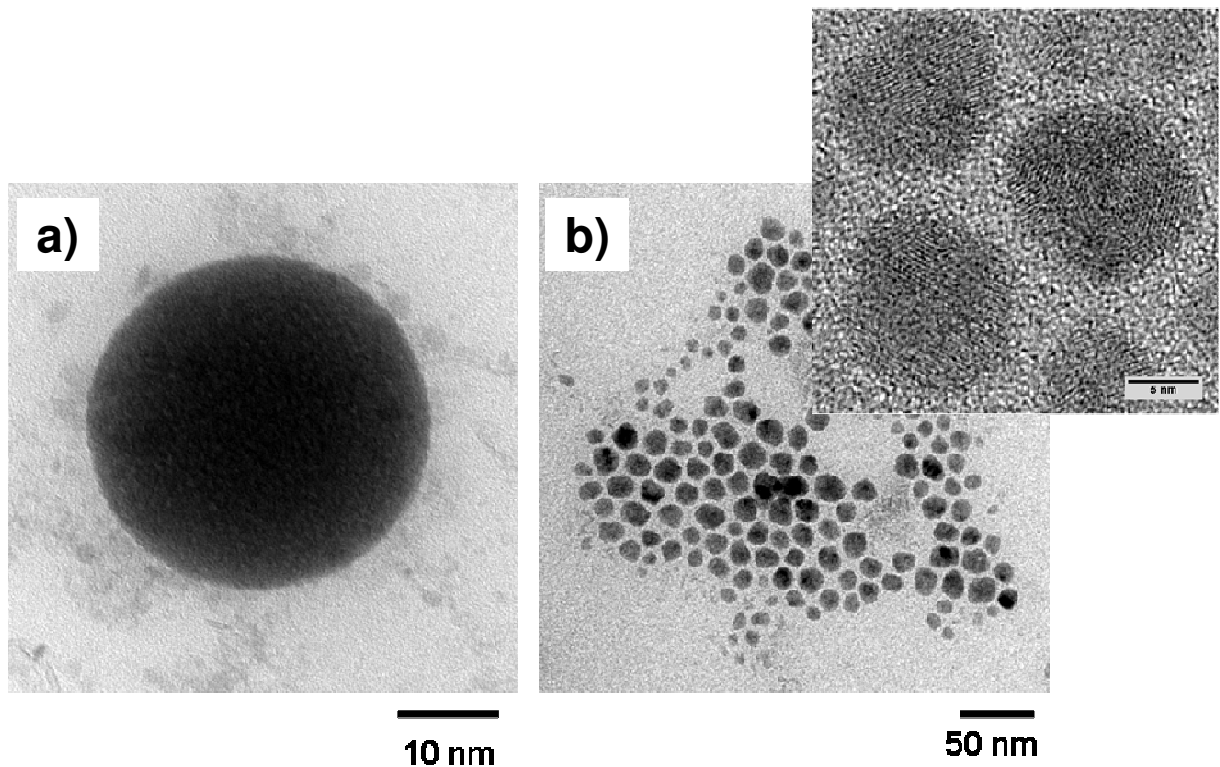


Abb. 4.1.2-1: TEM Aufnahmen: GaAs Reaktion: a) 250 °C (Reaktion 1),
b) 315 °C (Reaktion 4) inset rechts HRTEM-Aufnahme

Eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 270 °C führte zu keiner Veränderung der isolierten Produkte. Allerdings konnte das Auftreten der Trübung bereits nach 30 Minuten beobachtet werden. Die Trübung wies auf die Bildung makroskopischer Strukturen hin, die aufgrund ihrer Größe nicht durch die Stabilisatoren gelöst werden konnten.

Wurde die Synthesetemperatur auf die Siedetemperatur von Octadecen (Sdp. 315 °C) erhöht, so änderte sich der Syntheseverlauf drastisch die Lösung verblieb transparent und verfärbte sich tief braun. Die TEM-Aufnahmen des isolierten Produkts (Abb. 4.2.2-1b) zeigen polydisperse Partikel unterschiedlicher Morphologie in einem Größenbereich von 5 bis 20 nm. HRTEM-Aufnahmen (hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen) zeigen unterschiedliche kristalline Domänen innerhalb eines Partikels (s. Inset Abb. 4.1.2-1).

Durch EDX Messungen (Ga 50.2% As 49.8 %) konnte bestätigt werden, dass es sich hierbei um stöchiometrisch zusammengesetztes GaAs handelt. Das Diffraktogramm

des gereinigten Reaktionsproduktes (Abb. 4.1.2-2) zeigt sowohl verbreiterte Reflexe des kubischen GaAs (PDF 32-0389), als auch Reflexe des kubischen Magnesiumoxids (MgO) (PDF 85-0653), sowie einen scharfen Reflex bei 31 ° der dem [200] Reflex des Natriumchlorids (NaCl) zugeordnet werden kann (weitere Reflexe überlagern mit den Reflexen des GaAs). Das MgO bildete sich vermutlich aus nicht abreagiertem Mg_3As_2 während der Reinigung.

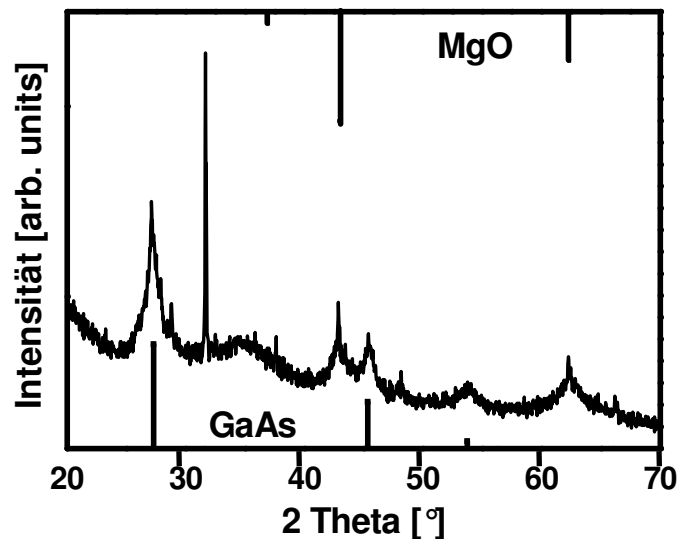


Abb. 4.1.2-2 Typisches XRD Diffraktogramm von GaAs Nanokristallen (Reaktion 4) und Referenzdiffraktogramme von MgO (oben) und GaAs (unten)

Bereits bei einer Synthesetemperatur von 250 °C konnte eine Transmetallierungsreaktion zur organometallischen Verbindung durchgeführt werden (s. a. Gl. 4). Dieses Produkt zersetzte sich innerhalb von 60 Minuten zu elementaren Galliumatomen, die sich zu Partikeln von einigen hundert Nanometern vereinten. Der Stabilisator TOPO belegte die Oberfläche der entstehenden Galliumpartikel und verhinderte somit ein Fusionieren der Partikel zu makroskopischen Strukturen.

Die Synthesetemperatur von 250 °C war jedoch nicht ausreichend, um die Arsenquelle zu aktivieren. Es konnten weder GaAs Nanokristalle noch Nadeln oder Drähte nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 270 °C führte zu einer schnelleren Zersetzung des angenommenen Galliumalkyls, ohne die Arsenquelle zu aktivieren.

Die Reaktionsrate zur III-V Verbindung ist, aufgrund der gering ausgeprägten Reaktivität der Arsenquelle bei diesen geringen Temperaturen, sehr niedrig. Da die

Freisetzung des Metalls hingegen hinreichend groß ist, befindet sich das System bei den niedrigen getesteten Reaktionstemperaturen (250 °C, 270 °C) im Konzentrationsbereich $B_{\text{Über}}$.

Bei einer Reaktionstemperatur von 315 °C konnten stabile GaAs Nanokristalle erzeugt werden. Offensichtlich war diese hohe Temperatur erforderlich, um neben der Transmetallierungsreaktion auch die Arsenquelle ausreichend zu aktivieren. Das System wechselte bei dieser Temperatur in B_{opt} , die Freisetzung des Galliums und die Bildungsrate der nun aktiven Arsenquelle waren in Balance.

Es lassen sich zwei Punkte festhalten:

- 1) Die Variation der Temperatur beeinflusst die Geschwindigkeit der Galliumfreisetzung; mit steigender Temperatur wird das Gallium schneller freigesetzt.
- 2) Magnesiumarsenid muss durch hohe Temperaturen aktiviert werden, um Arsen freizusetzen.

Ähnliche Ergebnisse konnten bei den temperaturabhängigen Synthesen von InP Partikeln beobachtet werden. Eine Reaktionstemperatur von 220 °C führte zur Bildung von nicht nanoskaligen Produkten, sichtbar am Entstehen einer trüben Reaktionslösung während der Synthese. Nach dem Zentrifugieren der Lösung konnte ein Sediment als Produkt isoliert werden. Ein Röntgendiffraktogramm dieses Sediments (Abb. 4.1.2-3) zeigt die charakteristischen Reflexe des tetragonalen Indiums (verglichen mit der Referenzkarte PDF 85-1409) und des kubisches Indiumphosphids (PDF 73-1983). Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesem Produkt um InP-Drähte oder Nadelstrukturen handelte, die aus einem Indiumkopf (EDX In: 80 %) und einem InP-Schwanz aufgebaut sind (vgl. Abb. 4.1.2-4 inset).

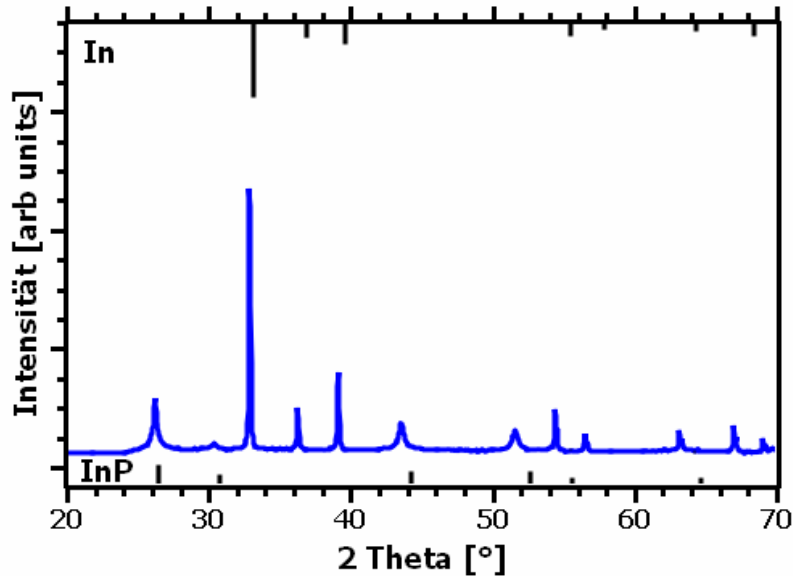
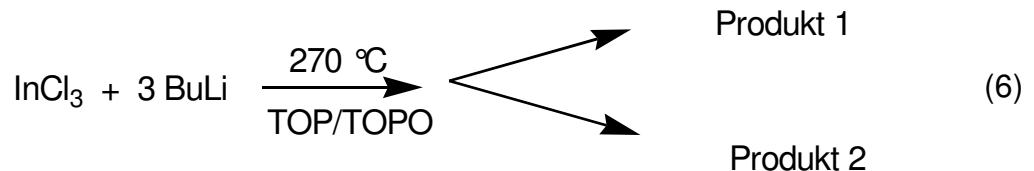


Abb. 4.1.2-3: XRD der InP Synthese bei 220 °C (Reaktion 8) und Referenzdiffraktogramme von In (oben) und InP (unten)

Erhöhte man die Synthesetemperatur auf 270 °C, konnten zwei Produkte isoliert werden. Nach dem Zentrifugieren erhielt man eine braune klare Lösung, die als Produkt 2 bezeichnet wird, und einen braunen schwarzen Niederschlag, der als Produkt 1 bezeichnet wird (s. Gl. 6). Aus Produkt 2 konnten InP Nanokristalle isoliert werden, Produkt 1 beinhaltet sowohl InP Drähte als auch InP Nadeln (s. Abb. 4.1.2-4a)

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 300 °C verschob das Verhältnis der Produkte 1 und 2 zu Produkt 1 (s. Gl. 6)



Es konnten aus einer intensiven braunen, klaren Lösung hauptsächlich InP Nanokristalle isoliert werden. In Abb. 4.1.2-4b sind Partikel unterschiedlicher Morphologie der Synthese 5 dargestellt, deren Durchmesser 7-10 nm beträgt. Mittels XRD-Untersuchungen konnte eine kubische Kristallstruktur der Partikel nachgewiesen werden (PDF 73-1983) (s. Abb. 4.1.2-5). Der berechnete mittlere Kristalldurchmesser des [220] Reflexes nach Gleichung 3 beträgt 8.1 nm. Aus EDX

Untersuchungen geht hervor, dass das Kristallgitter aus nahezu äquimolaren Mengen Indium und Phosphor aufgebaut ist (In 43.5 % P 56.5 %).

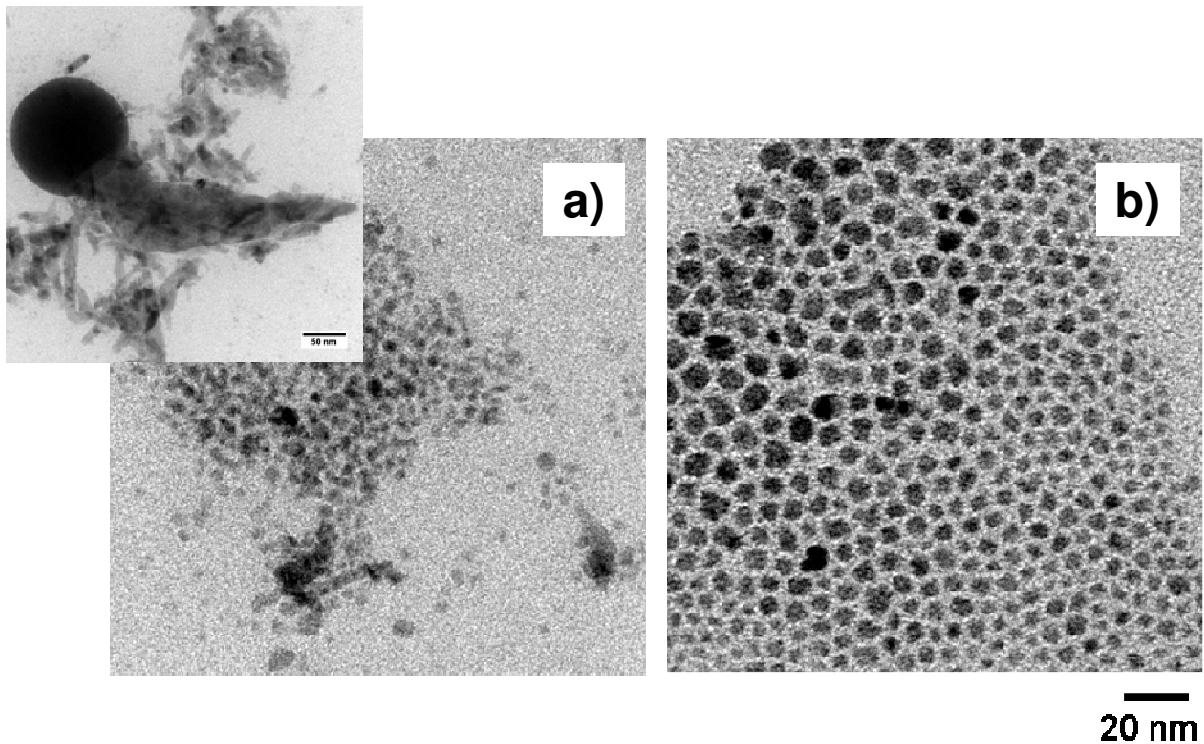


Abb. 4.1.2-4: TEM-Aufnahmen von InP Strukturen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen:
a) 270 °C (Reaktion 6) inset Abbildung einer Nanonadel aus In-Kopf und InP-Schwanz,
b) 300 °C InP Nanokristalle (Reaktion 5)

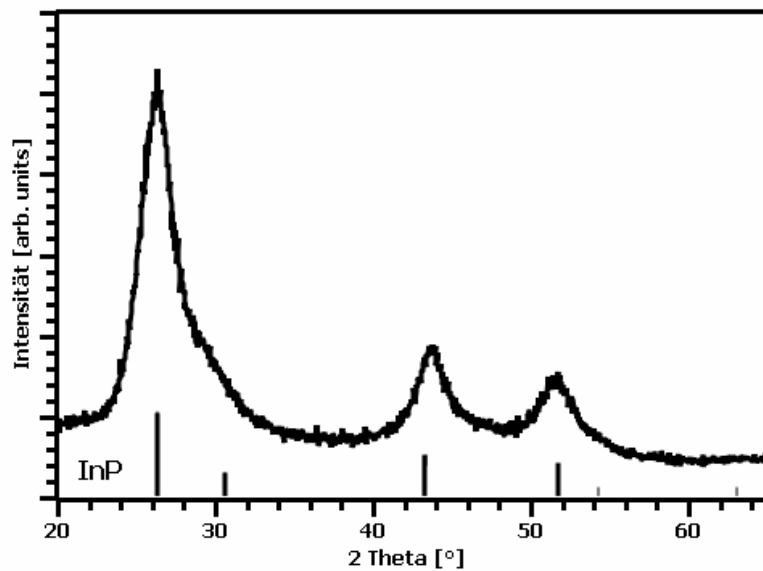


Abb. 4.1.2-5: Diffraktogramm InP Nanokristalle synthetisiert bei 300 °C (Reaktion 5) und Referenzdiffraktogramm von InP (unten)

Triocetylphosphin scheint eine deutlich reaktivere Phosphorquelle zu sein, als es das Magnesiumarsenid ist. Dies ist an der Bildung von InP bei vergleichbar geringen Temperaturen von 220 °C zu erkennen. Grund hierfür ist ein anderer Mechanismus der Phosphor-Freisetzung. In einem ersten Schritt wird bei niedrigen Temperaturen, vergleichbar zur GaAs Synthese, eine Organometallspezies durch den Transmetallierungsmechanismus gebildet. Diese zerfällt und bildet In⁰ Partikel. Das System befindet sich in B_{über}. Im Gegensatz zur Synthese von GaAs Nanokristallen, bei der eine weitere Reaktion dieser Partikel bei tiefen Temperaturen mit der Arsenquelle ausbleibt, bewirken die Indiumpartikel (auch Keime genannt) einen katalytischen Bruch der P-C-Bindung im TOP.⁵ Das nun freigesetzte Phosphor reagiert dann mit dem In⁰-Keim sowie weiterem freiem In⁰ in der Lösung nach dem SLS Mechanismus (s. Kap. 1.5.5) zu InP Drähten oder Nanonadeln. Diese sind, wie in den XRD Diffraktogrammen und TEM-Aufnahmen zu erkennen, aus einem In-Kopf sowie aus einem InP-Schwanz aufgebaut.

Ein System mit einem metallischen Kopf der über einen ohmschen Kontakt zu einem Halbleiter verbunden ist, stellt eine interessante Struktur für opto-elektronische Baueinheiten dar. Eine gezielte Steuerung der Größe und Form dieser Strukturen ist eine herausfordernde Aufgabe, die im Hinblick auf den Einfluss ihrer Eigenschaften und Integrierbarkeit in größere Baueinheiten einige interessante Aspekte verspricht (s. Kap. 4.4 ff).

Durch die Temperaturerhöhung wird das System vom Bereich B_{über} in den Bereich B_{opt} verschoben, deren Grenze bei einer Temperatur von 270 °C erreicht wird. Eine Erhöhung der Temperatur steigert die Reaktivität des TOP und die Zerfallsrate der Organometallverbindung. Es werden kleinere In⁰ Partikel gebildet, welche sofort nach der Bildung durch das nun aktivere TOP komplett aufgebraucht werden. B_{opt} ist bei einer Synthesetemperatur von 300 °C erreicht, bei der ein Gleichgewicht zwischen Zerfallsrate der Metallorganylverbindung und Bildungsrate zu InP vorliegt.

Der Einfluss der Synthesetemperatur auf die Reaktion konnte in beiden prototypischen Systemen untersucht werden. Die Reaktivität der Quellen ist ab einer Temperatur von 300 °C deutlich ausgeprägt, was eine hohe Reaktionsrate zur III-V Verbindung zur Folge hat. Ferner ermöglichen hohe Synthesetemperaturen einen

schnellen Zerfall der Organometallverbindungen. Hierdurch können kleine Metallpartikel erzeugt werden, die mit der Phosphor- bzw. Arsenquelle zu den gewünschten III-V halbleitenden Nanokristallen reagieren. Das System befindet sich bei hohen Temperaturen im optimalen Konzentrationsbereich.

Bei Temperaturen unter 300 °C wechselt das System in $B_{\text{über}}$. Eine Reaktion mit Mg_3As_2 ist nicht möglich. Trioctylphosphin bildet bei Temperaturen unterhalb von 300 °C elongierte Strukturen, die nach dem SLS Mechanismus gewachsen sind.

4.1.3 Untersuchung des Ga:As-Verhältnisses

Es wurde der Einfluss des eingesetzten Verhältnisses von Ga zu As untersucht. Getestet wurden ein zweifacher Überschuss an Ga gegenüber As (2:1), äquimolare Mengen (1:1) und ein Unterschuss von 0.5:1.

Im Kapitel 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass eine Temperatur von 315 °C erforderlich ist, um die Arsenquelle zu aktivieren. Alle Versuche zur Bestimmung des Einflusses des Ga:As Verhältnisses wurden daher in siedendem ODE durchgeführt (s. a. Kap. 3.1.2). Durch den Einsatz von 0.25 mmol $GaCl_3$ und 0.25 mmol Mg_3As_2 , wie es in einer Standardsynthese nach AVV 2 der Fall ist, wird ein Verhältnis von Ga:As von 2:1 erreicht. Es konnte bereits gezeigt werden (s. Kap. 4.1.2), dass unter diesen Bedingungen B_{opt} erreicht ist und polykristalline, polydisperse GaAs Partikel runder Morphologie entstehen (s. Kap. 4.1.2, s. Abb. 4.1.2-1b)

Durch eine Reaktion äquimolarer Mengen Ga und As (Reaktion 9) ließen sich zwei Produkte erhalten (s. Gl. 6). Nach dem Zentrifugieren wurden ein schwarzer Niederschlag (Produkt 1) sowie eine braun gefärbte Lösung (Produkt 2) geringer Intensität erhalten. Aus Produkt 2 konnten nanoskalige Produkte isoliert werden. In Abb. 4.1.3-1 sind eine TEM-Aufnahme sowie ein Diffraktogramm der erhaltenen Produkte gezeigt.

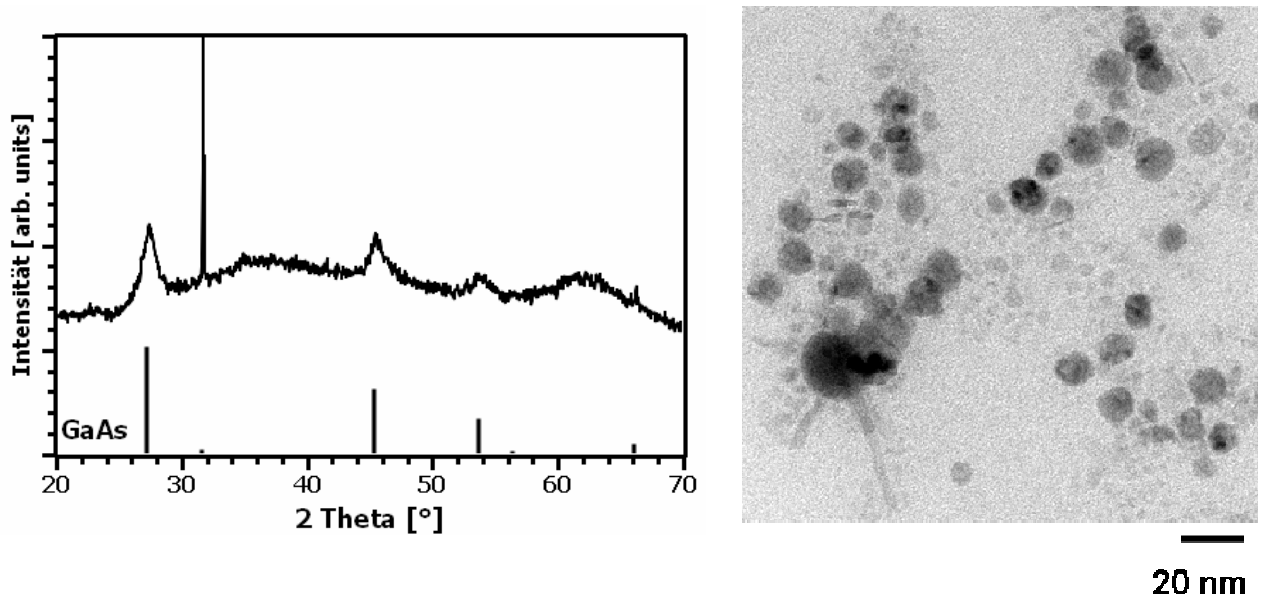


Abb. 4.1.3-1: Links Diffraktogramm von Produkt 1 und Referenzdiffraktogramm von GaAs (unten), rechts TEM Aufnahme von Produkt 2: GaAs Partikel und Nadeln Synthetisiert mit einem Verhältnis von Ga:As 1:1 (Reaktion 9)

Die TEM Aufnahme der Reaktion 9 (Abb. 4.1.3-1) zeigt Partikel unterschiedlicher Größe und Morphologie. Es sind nanoskalige GaAs Partikel (Produkt 2) runder und eckiger Morphologie in einem Größenbereich von 5- 20 nm zu erkennen. Außerdem ist eine Nanonadel (Produkt 1) bestehend aus einem Galliumkopf mit einem Durchmesser von 30 nm und einem GaAs-Schwanz mit einer Länge von 100 nm abgebildet. Das dazugehörige Pulverdiffraktogramm zeigt die Reflexe des kubischen GaAs (PDF 32-0389), sowie einen scharfen Reflex bei 31 °, der wie im Falle der Abb. 4.1.2-2 durch den [200] Reflex des NaCl erklärt werden kann.

Synthesen, die mit einem Überschuss an Arsen in der Lösung durchgeführt wurden, führten zu einer bevorzugten Bildung des Produkts 1. Es konnte nach der Synthese lediglich ein Sediment isoliert werden, dessen Pulverdiffraktogramm in Abb. 4.1.3-2 dargestellt ist.

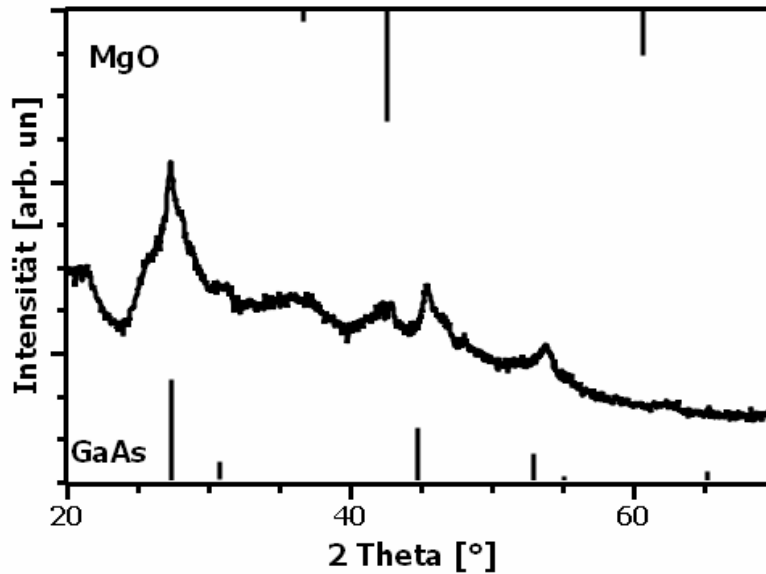


Abb. 4.1.3-2: XRD GaAs Verhältnis Ga:As 1:0.5 (Reaktion 10) und Referenzdiffraktogramme von MgO (oben) und GaAs (unten)

Es sind die typischen Reflexe des nanokristallinen kubischen GaAs zu erkennen (PDF 32-0389), sowie weitere Reflexe des Magnesiumoxid in der kubischen Phase (PDF 85-0653). MgO ist ein Abbauprodukt der Synthese, welches aus nicht reagiertem Mg_3As_2 durch die Anwesenheit von Sauerstoff während der Aufarbeitung entsteht.

Durch Änderung des Ga zu As Verhältnisses war es möglich, das System von B_{opt} (Ga:As 1:2) zu $B_{\text{über}}$ (Ga:As 1:0.5) zu verschieben. Bei äquimolaren eingesetzten Mengen von Ga und As befand sich das System zwischen diesen beiden Bereichen, was an der gleichzeitigen Bildung von nanoskaligen und makroskopischen Strukturen zu erkennen war. Offensichtlich wurde ein Teil des je Zeiteinheit entstehenden Galliums zu GaAs Partikeln umgesetzt. Es konnte in diesem Zeitintervall allerdings nicht genug Arsen freigesetzt werden, um jegliches freie Metall zu binden. Der verbleibende Überschuss an Galliumatomen bildete daher individuelle Galliumkeime, an denen dann nach dem SLS Mechanismus nadelartige Strukturen wuchsen.

Dieser Effekt wurde bei einem Unterschuss an Arsen in der Lösung weiter verstärkt. Hier war die Konzentration an Arsen zu gering, um einen Teil des freien Galliums zu binden. Es bildeten sich bevorzugt Metallkeime, an denen dann makroskopische

GaAs-Strukturen wuchsen. Das System wurde vollständig in den Bereich $B_{\text{über}}$ verschoben.

4.1.4 Einfluss des Halogenids

Zur Bestätigung der im ersten Schritt der Reaktion postulierten Transmetallierungsreaktion (s. Gl. 4) wurde der Einfluss unterschiedlicher Metallhalogenide auf die Synthese getestet. Findet ein Austausch der beteiligten Metallatome statt, so sollten die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Reaktion von den beteiligten Reaktionspartnern abhängig sein. In der Gruppe der Halogenide sinkt die Basenstärke von Fluor zu Iod. Die Basenstärke steht reziprok zur Fähigkeit der Ionen, negative Ladungen zu stabilisieren. Daraus folgt, dass ein Iodid-Ion eine negative Ladung deutlich besser stabilisiert, als ein Fluorid-Ion (siehe Abb. 4.1.4-1). Dies steht im Zusammenhang mit der Eignung dieser Gruppen als Abgangsgruppe einer Reaktion zu fungieren.

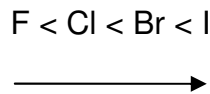


Abb 4.1.4-1: Fähigkeit neg. Ladungen zu stabilisieren steigt

Es wurden nach AVV1 InF_3 , InCl_3 , InBr_3 und InI_3 sowie und nach AVV2 GaF_3 , GaCl_3 , GaBr_3 und GaI_3 getestet.

Im Falle der Indiumverbindungen ist ein klarer Trend der Reaktivitätssteigerung von InF_3 zu InI_3 erkennbar. Wurde Indiumfluorid eingesetzt, konnten kleine InP Partikel geringer Kristallinität als einziges Produkt isoliert werden (s. Abb. 4.1.4-2a). Die Partikel wiesen eine einheitliche runde Form auf und waren in einem engen Größenbereich von 5 - 9 nm.

Setzte man InCl_3 als Quelle ein, war eine deutliche Beschleunigung des Syntheseverlaufs zu erkennen. Eine Verfärbung der Lösung war nach 8 Minuten zu beobachten (im Falle der InF_3 Synthese nach 14 Minuten). Aus der entstandenen klaren tiefbraunen Lösung konnten InP Nanokristalle isoliert werden. In Abbildung 4.1.4-2b ist eine TEM-Aufnahme der isolierten Partikel gezeigt. Die späherischen Nanokristalle wiesen eine Größenverteilung von 7-10 nm auf.

Durch den Einsatz von InBr_3 wurden große Strukturen erzeugt. Dies war an einer deutlichen Trübung der erhaltenen Reaktionslösung zu erkennen. Es konnten neben InP Nanokristallen auch Nadel, Stäbchen und Drähtestrukturen isoliert werden (s. a. Abb. 4.1.4-2c). Die Partikeldurchmesser betragen bis zu 20 nm. Die isolierten InP -Stäbchen hatten eine maximale Länge von 80 nm bei einem Durchmesser von 5 nm.

Eine ausschließlich trübe Lösung aus der nur ein Sediment isoliert wurde, konnte bei einer Synthese mit InI_3 beobachtet werden. Es konnten keine Nanopartikel isoliert werden, vielmehr wurden hier Drähte, Stäbchen und wurzelartige Strukturen beobachtet (Abb. 4.1.4-2).

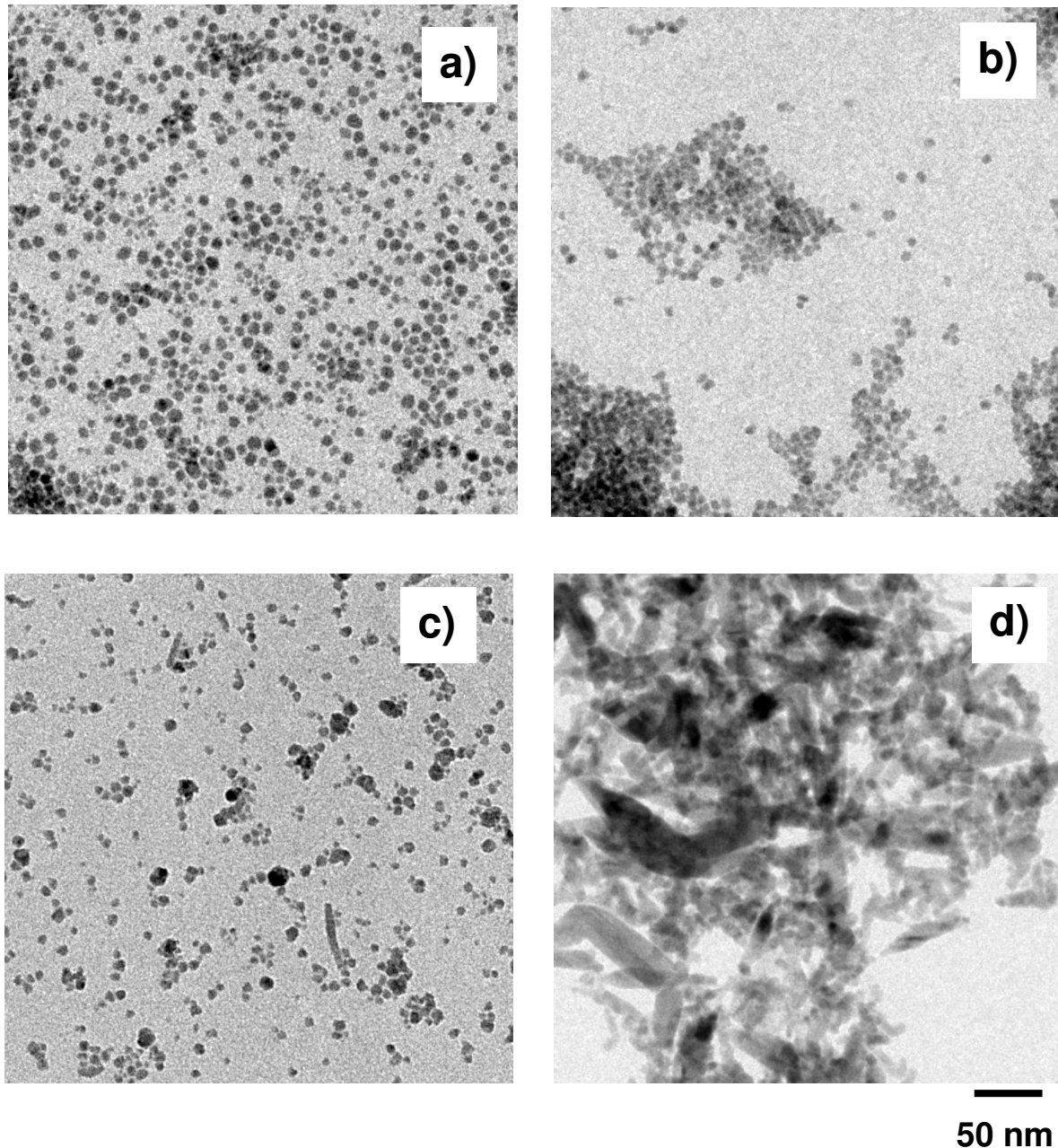


Abb. 4.1.4-2 TEM Aufnahmen von InP-Partikeln synthetisiert mit: a) InF_3 (Reaktion 14),
b) InCl_3 (Reaktion 5), c) InBr_3 (Reaktion 15), d) InI_3 (Reaktion 16)

Es wurden von allen Experimenten dieser Versuchsreihe pulverröntgenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abb. 4.1.4-3). In allen Diffraktogrammen sind die charakteristischen Reflexe des kubischen InP zu erkennen (PDF 73-1983). Im Falle des InF_3 sind sehr breite Reflexe vorhanden. Diese Verbreiterung der Reflexe nimmt zu InI_3 ab. Dies deutet daraufhin, dass die Größen der isolierten Strukturen in gleicher Richtung anwachsen (s. a. Kap 3.5.1). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den TEM-Aufnahmen.

Das Diffraktogramm der InBr_3 Synthese zeigt zudem schwach ausgeprägte Indiumreflexe der tetragonalen Phase (PDF 85-1409). Diese Reflexe weisen auf einen signifikanten Anteil an elementarem Indium in der Probe hin. Offensichtlich beinhalten die nadelartigen und drähteähnlichen Strukturen auch elementares Indium.

Ein Diffraktogramm in dem die Reflexe des Indiums an Intensität und Schärfe die des Indiumphosphids übersteigen, ist im Fall der InI_3 Synthese zu beobachten. Die isolierten wurzelartigen Partikel bestehen demnach sowohl aus Indium als auch aus InP .

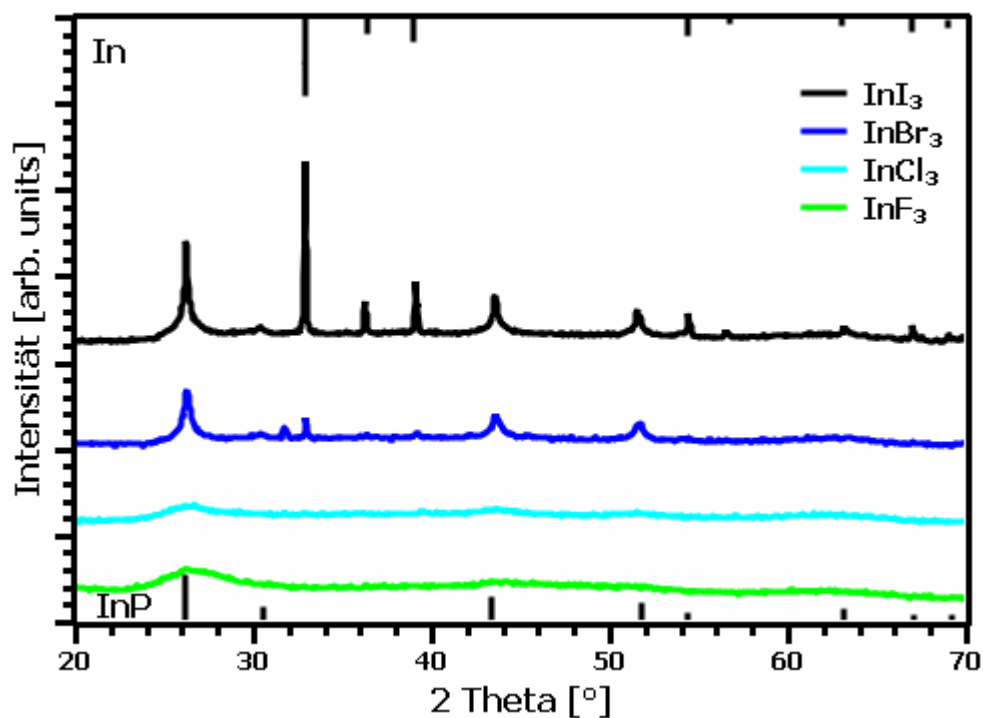


Abb. 4.1.4-2: Diffraktogramme der entstandenen Produkte Synthesen unterschiedlicher InHal_3 und Referenzdiffraktogramme von Indium (oben) und InP (unten)

Aus dem Auftreten einer trüben Lösung während der Synthese mit InI_3 , aus der ausschließlich makroskopische Strukturen isoliert wurden, kann geschlossen werden, dass sich das System im Zustand $B_{\text{über}}$ befand. Die Stärke der Abgangsgruppe war zu hoch, es wurde pro Zeiteinheit eine zu große Menge an Indium freigesetzt. Durch eine Erhöhung der Basenstärke der Abgangsgruppe zu Bromid, konnte die Freisetzung des Indiums verringert werden und somit das System in den Grenzbereich zwischen B_{opt} und $B_{\text{über}}$ verschoben werden. Es bildeten sich daher parallel nanoskalige und makroskopische Strukturen. Setzte man schlechtere

Abgangsgruppen wie Chlorid und Fluorid ein, wurde die Freisetzung des Metalls weiter verringert und das System war im optimalen Bereich.

Es kann festgehalten werden, dass die Eignung der Abgangsgruppe die Freisetzung des Metalls und somit die Bildung (Morphologie und Größe) des entstehenden Produktes beeinflusst. Theoretische Arbeiten stützen diese Aussage. So zeigte Timoshkin et al. 1999, dass die Dissoziationsenergie eines $\text{Ga(In)}\text{X}_3\text{As(P)}\text{H}_3$ Komplexes von Fluor zu Iod sinkt.⁶ Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich ein vor der Reaktion gebildeter TOP-InHal Komplex mit steigender Ordnungszahl des Halogenids leichter spaltet und somit für eine Transmetallierungsreaktion mit BuLi leichter zugänglich ist.

Die Untersuchungen der Galliumhalogenide lieferten vergleichbare Ergebnisse. Der Einsatz von GaF_3 führte zu keiner Reaktion. Es konnten weder GaAs Partikel noch Nadeln oder Drähte isoliert werden.

Ersetzte man das Fluorid durch Chlorid oder Bromid ließen sich aus den braun gefärbten Lösungen GaAs Nanokristalle isolieren. Die Durchmesser der isolierten Partikel stiegen von Chlorid (5 - 11 nm) zu Bromid (9 – 18 nm) an. In Abbildung 4.2.4-4 sind runde Partikel der GaCl_3 Synthese (a) und polymorphe Partikel der GaBr_3 Synthese (b) gezeigt.

Durch den Einsatz von GaI_3 wurde analog zur Synthese von InI_3 eine trübe braune Lösung erhalten, aus der Galliumkugeln isoliert wurden an denen unstrukturierte GaAs-Drähte wuchsen (s. Abb. 4.1.4-4).

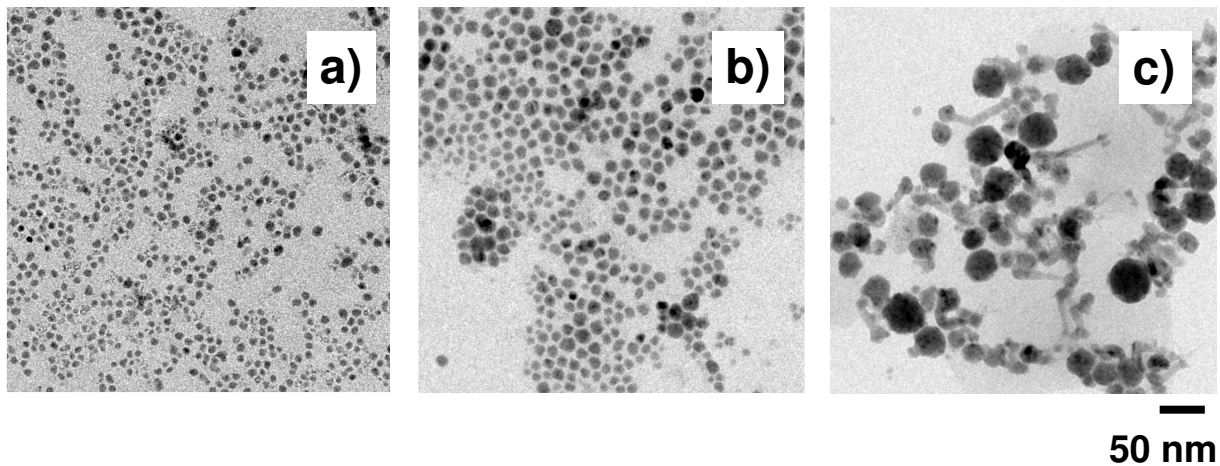


Abb. 4.1.4-4TEM-Aufnahmen von GaAs unterschiedlicher GaHal Quellen: a) GaCl_3 (Reaktion 17), b) GaBr_3 (Reaktion 12) c) GaI_3 (Reaktion 11)

Die zuvor bei den Indiumhalogeniden gefundene Abhängigkeit der Metallfreisetzung konnte durch die Untersuchung von Galliumhalogeniden bestätigt werden. Der Einsatz von Galliumfluorid führte zu keiner Reaktion. Die Freisetzung des Metalls unterschritt die Bildungsrate zu GaAs. Das System befand sich in B_{unter} .

Wurde GaCl_3 bzw. GaBr_3 eingesetzt, erfolgte die Freisetzung schneller und B_{opt} war erreicht. Im Falle von GaI_3 überschritt die Freisetzung des Galliums die Bildungsrate zu GaAs und das System wurde in den Bereich $B_{\text{über}}$ gedrängt.

Die gezeigten Ergebnisse weisen auf eine höhere Reaktivität der Indiumhalogenide im Vergleich zu ihren Galliumhomologen hin. Dies ist vor allem an der Reaktivität der Fluoride zu erkennen. Der Einsatz von Galliumfluorid führte unter den getesteten Bedingungen nicht zu GaAs Nanokristallen, während bei einer Synthese von InF_3 InP Nanokristalle erzeugt werden konnten.

Durch die Wahl des Halogenids war es möglich, das System in alle drei theoretischen Konzentrationsbereiche zu drängen. Die Struktur der entstehenden Produkte wurde maßgeblich durch die Art der Abgangsgruppe beeinflusst. Je besser die Abgangsgruppe war, desto höher war die Konzentration an freigesetztem Metall pro Zeiteinheit. Auf diese Weise ließen sich die Größe der entstehenden Nanokristalle, sowie deren Morphologie, beeinflussen. So war es durch den Einsatz von InI_3 und GaI_3 möglich, nadelartige Strukturen zu erzeugen. Ein Grenzbereich konnte durch den Einsatz von InBr_3 erreicht werden. Hier war es möglich InP Stäbchen zu erzeugen, deren Durchmesser im Bereich weniger Nanometer lagen.

Diese stellen aufgrund der Größenquantisierung (s. Kap. 1.2) eine interessante Struktur dar. Es konnten bisher nur wenige Syntheserouten für die Darstellung von InP-Stäbchen publiziert werden. Eine Optimierung einer BuLi aktivierten Synthese von InBr₃ zu InP Stäbchen ist ein wichtiges Ziel für weitere Arbeiten, um selektiv alle Morphologien an III-V Halbleiternanostrukturen erzeugen zu können.

4.1.5 Tropfrate

Durch unterschiedliche Zugabegeschwindigkeiten von BuLi kann die freigesetzte Menge an Metall pro Zeiteinheit variiert werden. Dies sollte sich in der Ausbildung unterschiedlicher Produkte in Abhängigkeit der Tropfrate auswirken, sofern die Reaktionsrate zur III-V Verbindung, wie in Kap. 4.1.1 angenommen, limitiert ist. Folglich sollte es eine optimale Zugabegeschwindigkeit (V_{opt}) geben, in der die freigesetzte Menge Metall äquimolar zur abreagierenden Menge zur III-V Verbindung ist. Die Größenverteilung der entstehenden Nanokristalle sollte ein Minimum bei V_{opt} erreichen.

Es wurden für die Bildung von InP und GaAs Nanokristallen jeweils Zugabegeschwindigkeiten von 2.5 ml/h bis 15 ml/h getestet. Als Metallhalogenid wurde jeweils das Chlorid eingesetzt.

Bei hohen Tropfraten des Butyllithiums (15 ml/h, 10 ml/h) erhielt man nach Beendigung der Reaktion zu InP Nanopartikeln eine trübe Lösung. Es entstanden elongierte wurzelartige Strukturen unterschiedlicher Größe (s. Abb. 4.1.5-1a). Das dazugehörige XRD ist in Abb. 4.1.5-d gezeigt. Verbreiterte Reflexe des kubischen InP sind zu erkennen (PDF 73-1983), sowie schwach ausgeprägte scharfe Reflexe des tetragonalen Indiums (PDF 85-1409). Es kann davon ausgegangen werden, dass die wurzelartigen Strukturen sowohl aus InP als auch aus In aufgebaut sind.

Reduzierte man die Zugabegeschwindigkeit auf 5 ml/h, ließen sich aus der entstehenden klaren braunen Lösung uniforme InP Nanokristalle in einem Größenbereich von 4 - 8 nm isolieren (s. Abb. 4.1.5-1b). In dem isolierten Produkt war es nicht möglich durch Röntgenuntersuchungen elementares Indium nachzuweisen.

Die Partikeldurchmesser stiegen (s. a. Abb. 4.1.5-1c), wenn die Geschwindigkeit auf 2.5 ml/h verringert wurde. Eine Auswertung der Synthese 23 zeigt teils spärliche Partikel mit einem Durchmesser von 4-10 nm sowie das Entstehen von elongierten Partikeln (siehe Inset).

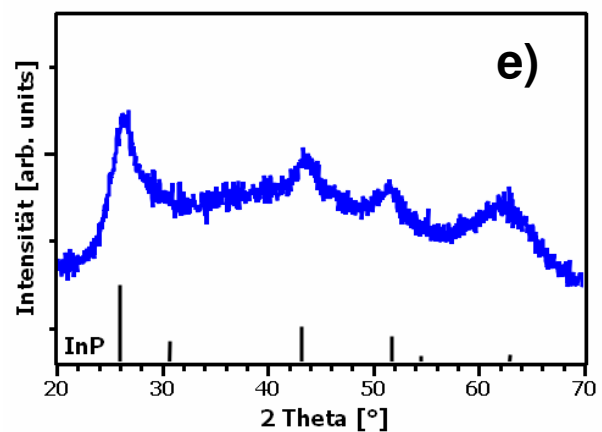
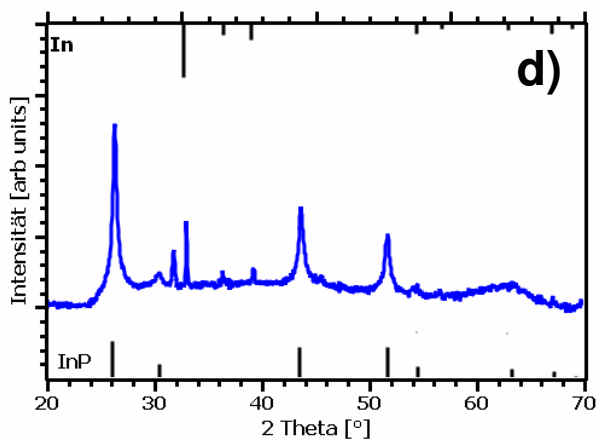
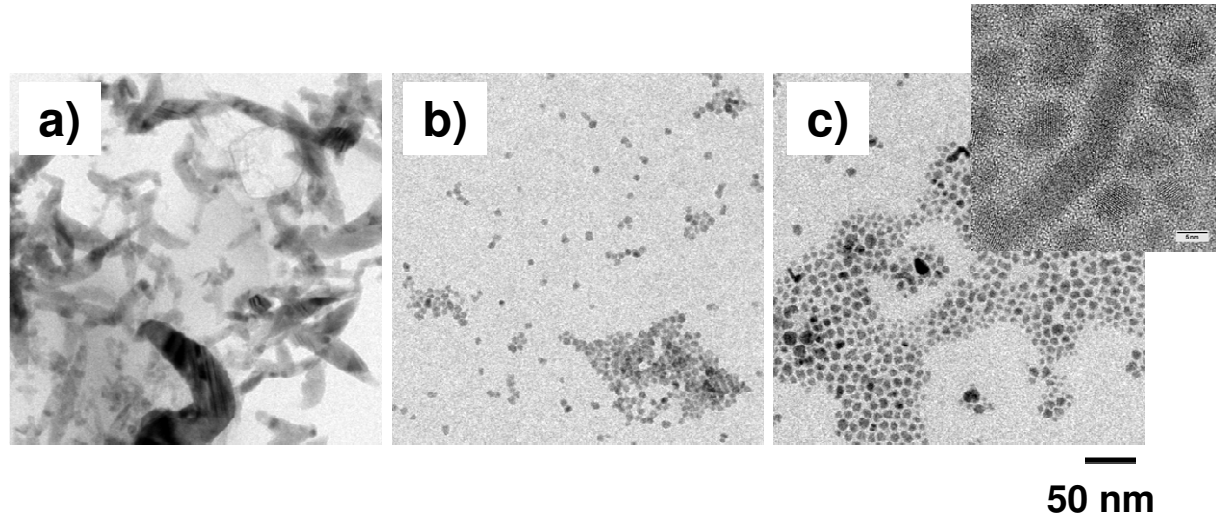


Abb. 4.1.5-1: obere Reihe TEM Aufnahmen von InP Strukturen synthetisiert bei unterschiedlichen Tropfraten a) 10 ml/h (Synthese 21), b) 5 ml/h (Synthese 22), c) 2,5 ml/h (Synthese 23), untere Reihe XRD Diffraktogramme von InP Strukturen d) 10 ml/h (Synthese 21), e) 5 ml/h (Synthese 22)

Bei hohen Tropfraten überstieg die Freisetzung des Indiums pro Zeiteinheit die Reaktionsfähigkeit des TOP. Somit befand sich das System in $B_{\text{über}}$. Reduzierte man die Zugabegeschwindigkeit, drängte man das System in den optimalen Bereich. Dieser war erreicht bei einer Zugabegeschwindigkeit von 5 ml/h. Verlangsamte man die Tropfrate auf 2.5 ml/h, stieg die Größenverteilung an. Zusätzlich wurden elongierte Strukturen isoliert.

Dieser Effekt muss in dem Wachstum der Kristalle begründet sein. Bei einer optimalen Tropfrate (V_{opt}) ist die freigesetzte Menge an Indium gleich der Reaktionsrate des TOP. Das hat zur Folge, dass das gesamte im Zeitintervall gebildete Indium zu InP reagiert. Durch die stabilisierende Wirkung von TOP und TOPO werden kleine homogene Partikel gebildet. Die Nukleation und das Wachstum der Partikel sind innerhalb dieses Reaktionsintervalls abgeschlossen. Durch das erneute Zufügen eines Tropfens BuLi wird das nächste Reaktionsintervall gestartet. Eine Nukleation neuer Partikel ist dem Wachstum bereits entstandener Partikel bevorzugt.

Entfernt man sich von V_{opt} , so ist ein leichter Überschuss an Indium oder an Phosphor in der Reaktionslösung vorhanden. Das kann zum einen zur Folge haben, dass die Oberflächen der gebildeten Partikel noch freie Bindungsstellen besitzen, die dann mit dem im nächsten Zeitintervall gebildeten Phosphor oder Indium weiterreagieren.

Oder die Überschussmengen reichern sich in der Lösung an bis sie selbst nukleieren und Nanokristalle bilden. Beide Möglichkeiten würden zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führen.

Im Falle der GaAs Synthesen führte die schnellste getestete Zugabe von BuLi (15 ml/h) zu 10 - 25 nm großen GaAs-Partikel, sowie individuellen Galliumkugeln (s. Abb. 4.1.5-2a).

Bei einer verringerten Zugabegeschwindigkeit von 10 ml/h waren die isolierten Partikel in einem Größenfenster von 5 - 11 nm und in der Regel wiesen sie eine runde Morphologie auf (s. Abb. 4.1.5-2b).

Nach Reduzierung der Tropfrate auf 5 ml/h konnten aus der klaren Reaktionslösung große polydisperse GaAs-Partikel mit einem maximalen Durchmesser von 20 nm isoliert werden, deren TEM Aufnahmen in Abb. 4.1.5-2-c gezeigt sind.

Es wurden sowohl große GaAs Agglomerate als auch ein signifikanter Anteil an Galliumkugeln (s. Abb. 4.1.5-2d) bei der langsamsten getesteten Tropfrate von 2.5 ml/h isoliert.

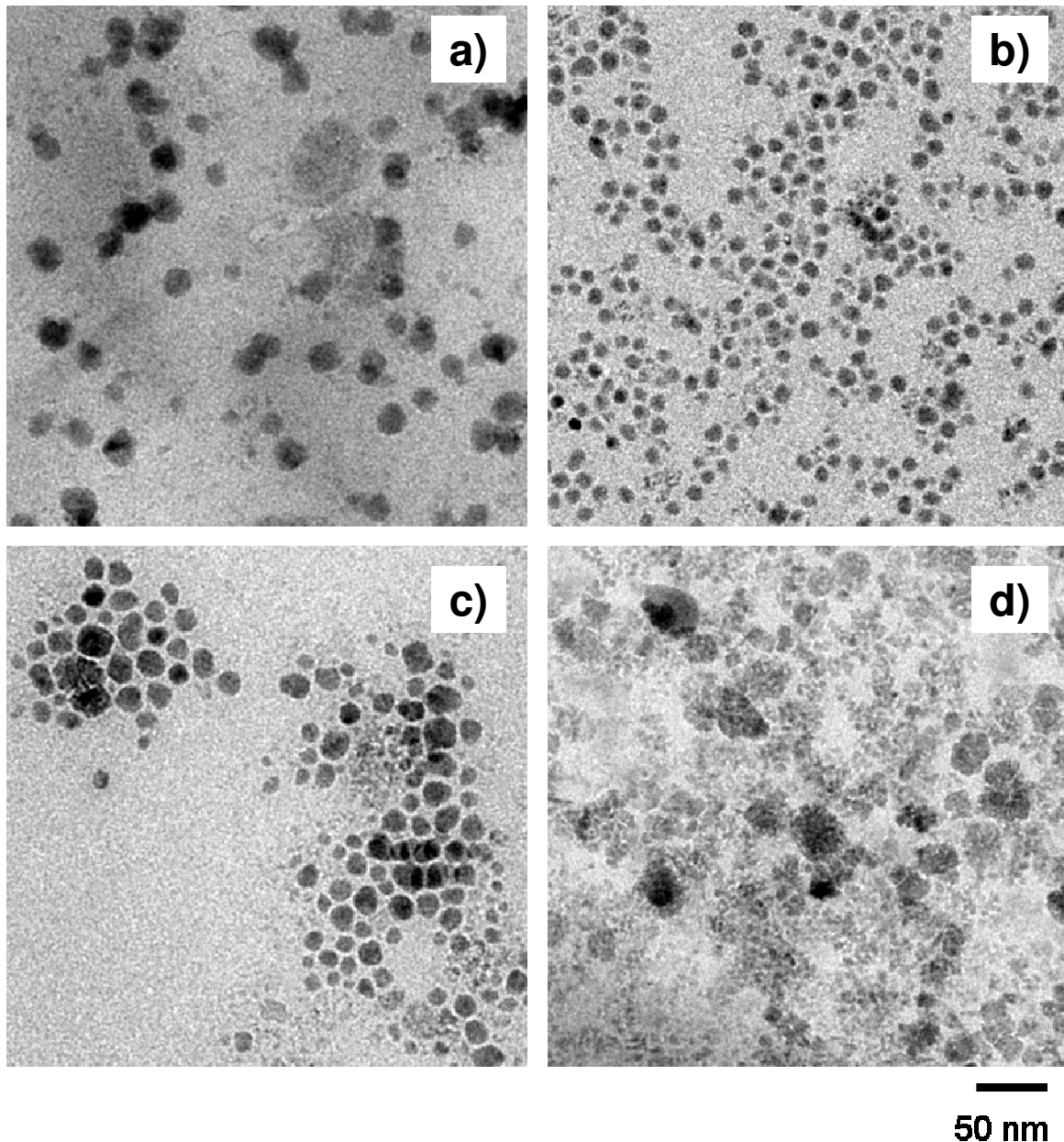


Abb. 4.1.5-2: TEM Aufnahmen von GaAs Partikel, synthetisiert bei unterschiedlicher Tropfraten
a) 15ml/h (Reaktion 19), b) 10 ml/h (Reaktion 17), c) 5 ml/h (Reaktion 4), d) 2.5 ml/h (Reaktion 18)

Durch Variation der Tropfraten war es möglich die Freisetzung des Metalls zu beeinflussen. Bei hohen Tropfraten befindet sich das System in $B_{\text{über}}$ und es werden makroskopische Gallium oder Indiumkugeln gebildet.

Im Fall des Indiums begünstigen diese den katalytischen Bruch der P-C Bindung des TOPs. Daraus resultiert eine erhöhte Phosphorkonzentration an den Oberflächen der Indiumkeime. Dies führt zu einem bevorzugten Wachstum von InP-Strukturen an der Oberfläche der Keime nach dem SLS-Mechanismus, während die Bildung individueller InP Nanokristalle unterdrückt wird. Die gebildeten Indiumkeime werden

durch das Wachstum zum großen Teil aufgebraucht. Dies begründet die geringen Reflexintensitäten des Indiums im XRD.

Im Falle der GaAs-Partikel ist keine katalytische Aktivierung, die zur Freisetzung des Arsens führt, möglich. Somit entstehen im Verlauf der Synthese unterschiedlich große Galliumkeime, bedingt durch die zu hohe Konzentration an freiem Gallium in der Lösung. Kleine Keime reagieren aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie bevorzugt mit dem Arsen in der Lösung zu GaAs Nanokristallen unterschiedlicher Größe. Größere Keime werden durch weiteres Anlagern von Gallium stabilisiert und bilden individuelle Galliumkugeln.

B_{opt} ist im Falle der GaAs Synthese ab einer Tropfrate von 10ml/h und im Fall der InP Synthese ab 5 ml/h erreicht. Die geringere V_{opt} der InP Synthese ist unerwartet. Obwohl TOP die reaktivere V-Quelle darstellt und in homogener Phase vorliegt, ist eine geringere Menge an freiem Indium in der Lösung optimal für die Bildung von homogenen Nanokristallen. Ein Grund hierfür könnte in einer geringeren thermalen Stabilität der indiumhaltigen Organylverbindung zu finden sein, was zu einem schnelleren und vollständigeren Zerfall führt.⁷

Innerhalb des optimalen Bereiches muss es eine Zugabegeschwindigkeit geben, bei der monodisperse Partikel erzeugt werden. Abweichung von V_{opt} führen über Wachstum und Nebennukleation zu polydispersen Partikelgrößen.

4.1.6 Einfluss der Tropfenkonzentration

Die Menge an Metall, die pro Zeitintervall durch die Zugabe von BuLi freigesetzt werden kann, ist nicht nur abhängig von der Tropfrate, sondern auch von der Tropfenkonzentration. Durch Variation der Tropfenkonzentration sollte die lokale Konzentration von Butyllithium an der Eintropfstelle beeinflusst werden können. Die Parameter für die Bereiche $B_{über}$, B_{opt} und B_{unter} sollten bestimmt werden.

Es wurden Konzentrationen von 0.05 mol/L bis 0.2 mol/L getestet. Die molare Menge an zugefügtem BuLi wurde konstant gehalten, daraus folgte eine Volumenänderung der zugetropften Lösungen. Die Tropfrate wurde nicht variiert, somit betragen die Zugabezeit zwischen 20 und 90 Minuten.

Der Einsatz hoher Tropfenkonzentrationen (0.2 mol/L) führte bei der Synthese von GaAs Nanokristallen zu einer grauen trüben Lösung. Eine TEM Aufnahme des isolierten Produkts ist in Abb. 4.1.6-1a dargestellt. Es konnten polymorphe GaAs Partikel und Nadeln einer breiten Größenverteilung isoliert werden, sowie mehrere Nanometer große Galliumsphären.

Eine Halbierung der Tropfenkonzentration resultierte in einer klaren Lösung brauner Farbe. Es konnten polymorphe, polydisperse GaAs Partikel isoliert werden deren Größenbereich zwischen 5 und 20 nm lag (Abb. 4.1.6-1b).

Uniforme Nanokristalle in einem ähnlichen Größenbereich wurden bei einer Tropfenkonzentration von 0.075 mol/L dargestellt. In Abb. 4.1.6-1c ist eine TEM-Aufnahme der isolierten Partikel der Synthese 28 gezeigt.

Eine weitere Verringerung der Tropfenkonzentration auf 0.05 mol/L unterband die Bildung von Nanokristallen. Es konnte lediglich ein Sediment isoliert werden. Pulverröntgenuntersuchungen dieses Sediments wiesen die Reflexe von MgO (PDF 87-0653) auf. Dies deutet auf nicht abreagiertes Mg_3As_2 nach Ende der Reaktion hin, welches während des Aufarbeitens zu MgO umgesetzt wurde.

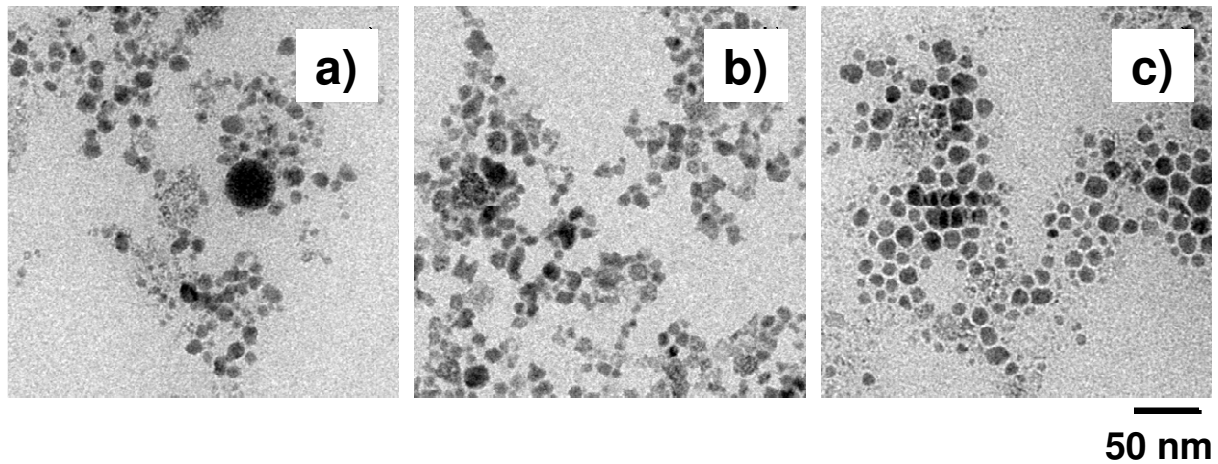


Abb. 4.1.6-1: TEM Aufnahmen der synthetisierten Produkte bei unterschiedlichen Tropfenkonzentrationen a) 0.2 mol/L (Reaktion 27) b) 0.1 mol/L (Reaktion 5), c) 0.075 mol/L, (Reaktion 29)

Das System war bei der geringsten getesteten Tropfenkonzentration nicht in der Lage, eine ausreichende Menge Gallium freizusetzen. Das System verblieb im Bereich B_{unter} . Durch eine Erhöhung der Tropfenkonzentration war es möglich, das System in den Bereich B_{opt} zu verschieben. Eine optimale Tropfenkonzentration K_{opt} liegt im Bereich von 0.075 mol/L bis 0.1 mol/L, da die hierbei entstandenen Größenverteilung der Partikel vergleichbar gering waren.

Eine Tropfenkonzentration von 0.2 mol/L verschob das System in den Bereich $B_{\text{über}}$. Durch das überschüssige Gallium wurden individuelle Galliumsphären und Gallium/Galliumarsenid-Kompositstrukturen erzeugt.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die vorhandenen Ergebnisse auch durch die Zugabedauer beeinflusst wurden, da diese von 20 bis zu 90 Minuten variierten. Aus diesem Grunde wurde eine weitere Versuchsreihe unternommen, in der die Konzentration an den vorgelegten (Ga- und As-) Quellen in der Lösung variiert wurde. Dies hat einen Einfluss auf die mögliche maximal entstehende Menge des Metallorganyls pro Zeitintervall. Durch die Variation der eingesetzten Konzentration an Metallhalogenid in der Lösung wird die lokale Konzentration an zur Verfügung stehender Metallquelle am Eintropfpunkt beeinflusst.

4.1.7 Variation der eingesetzten Metallkonzentration

Durch eine Variation der Totalkonzentration beider Vorläufersubstanzen in der Lösung, werden die lokalen Konzentrationen der Lösung beim Eintreffen des BuLi-Tropfens variiert.

Die Konzentration einer Standardsynthese beträgt 12.5 mmol/L und führt zu GaAs Nanokristallen in einem Größenbereich von 5 - 20 nm (s. Abb. 4.1.7-1a). Eine Erhöhung der Konzentration auf 18.75 mmol/L führte zu keiner signifikanten Änderung der isolierten Produkte.

Verringerte man die Konzentration an GaCl_3 in der Lösung auf 6.25 mmol/L, so setzte ein Farbwechsel zu braun nach 15 Minuten ein, der sich im weiteren Verlauf der Zugabe intensivierte. Das isolierte Produkt (s. Abb. 4.1.7-1b) beinhaltete amorphe Ga-As-Agglomerate mit einem deutlichen Ga Überschuss (EDX: 80% Ga 20% As).

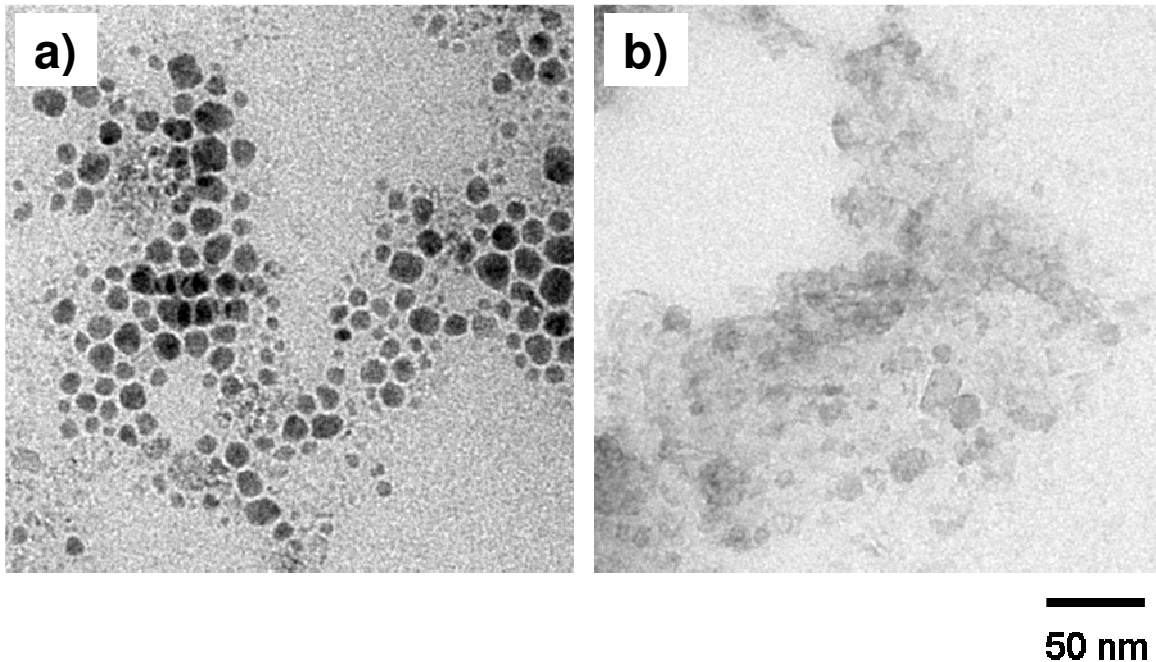


Abb. 4.1.7-1: TEM-Aufnahmen von GaAs Synthesen, hergestellt mit unterschiedlichen eingesetzten Konzentrationen a) 6.25 mmol/L (Reaktion 32), b) 12.5 mmol/L (Reaktion 4)

Aus den isolierten Produkten lassen sich nur wenige Abhängigkeiten ableiten. Offensichtlich gibt es ein unteres Konzentrationslimit, das benötigt wird, um

ausreichend freies Ga^0 zu erzeugen. Unterschreitet man dieses Limit entstanden, wie im Fall der 6.25 mM Lösung, unstrukturierte nicht kristalline Agglomerate von Ga und As. Das System befand sich in B_{unter} . Es wird vermutet, dass es sich bei dem isolierten Produkt um komplexe Galliumverbindungen handelte, deren Struktur und Zusammensetzung nicht aufgeklärt wurden.

Erhöhte man die Konzentration an GaCl_3 (respektive Mg_3As_2) in der Lösung, so war die lokale Konzentration beim Auftreffen des Tropfens BuLi hoch genug, um eine ausreichende Menge Galliumorganyl zu erzeugen, welches sich dann zu einer adäquaten Konzentration an freiem Ga^0 in der Lösung zersetzte.

4.1.8 Gleichzeitige Zugabe

Eine Schwäche der bisherigen Syntheseführung ist der entstehende Gradient der Metallkonzentration in der Lösung während des Zutropfens des Butyllithiums. Es wird permanent die lokale Konzentration an Metallhalogenid bzw. As/P Quelle verringert. Um eine konstante Metallkonzentration in der Lösung zu erhalten, wurde eine InCl_3 Lösung in TOP parallel zur der Butyllithiumlösung zu getropft. Diese Synthese führte zu einer klaren braun gefärbten Lösung. Die daraus isolierten InP Nanokristalle waren in einem engen Größenfenster von 4 bis 8 nm runder Morphologie (s. Abb. 4.2.8-1a). Vergleicht man die erhaltenen Partikel mit denen einer Standardsynthese (Abb. 4.2.8-1b), so ist eine deutliche Verringerung der Partikelgröße zu erkennen.

Durch das parallele Zutropfen der Metallquelle war eine konstante allerdings geringere Konzentration an InCl_3 in der Lösung vorhanden. Es wurde pro Zeiteinheit weniger Metall zur metallorganischen Verbindung umgesetzt, was eine Verringerung der Partikelgröße zur Folge hatte. Das System befand sich in B_{opt} , was an der entstehenden transparenten braunen Lösung und der Entstehung nanokristalliner Strukturen zu erkennen war.

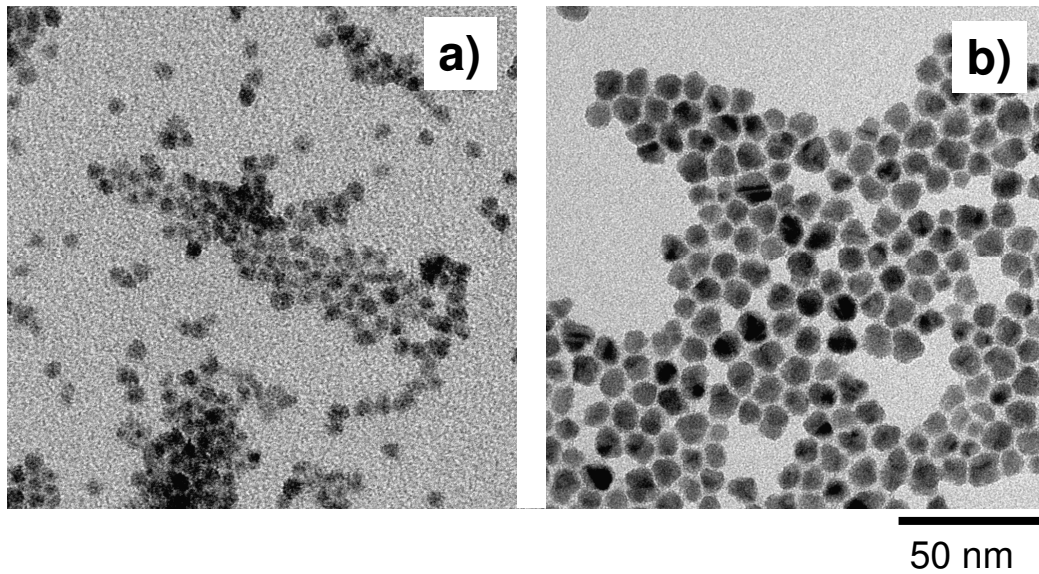


Abb. 4.1.8-1: TEM Aufnahmen von InP Partikel: a) gleichzeitige Zugabe des InCl_3 sowie des BuLi (Reaktion 35), b) Standard InP Synthese (Reaktion 5)

4.2 Synthese von InAs Nanokristallen

Die Darstellung von InAs Nanokristallen durch Aktivierung von Indiumhalogeniden mit Butyllithium stellt eine Herausforderung dar. Die Indiumhalogenide sind bei diesem Syntheseweg ein reaktiverer Partner als die Galliumhalogenide, im Gegensatz dazu ist das Mg_3As_2 im Vergleich wenig reaktiv. Daher ist die Ausbildung von In^0 deutlich ausgeprägter, als bei der Synthese zu InP in der TOP eine hinreichend gute Quelle darstellt.

Übertrug man die Standardsynthesen von InP und GaAs auf InAs Nanokristalle, (AVV3) vollzog die Reaktionssuspension einen Farbwechsel während des Zutropfens zu einer schwarz-braunen transparenten Lösung innerhalb der ersten 30 Minuten. Dies deutete auf eine mögliche Bildung von InAs Nanokristallen hin. Während des weiteren Zutropfens von BuLi zeigte die Lösung eine graue Trübung. Das Auftreten der Trübung weist, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, auf das Entstehen makroskopischer Strukturen hin.

Es konnte nach dem Zentrifugieren der Reaktionslösung ein schwarzes Sediment als Produkt 1 und eine schwach gefärbte schwarze transparente Lösung als Produkt 2 isoliert werden. Beide Produkte wurden mittels XRD untersucht. Das Diffraktogramm von Produkt 1 (s. Abb. 4.2-1a blaue Linie) zeigt schmale Reflexe des tetragonalen

Indiums (PDF 85-1409), sowie verbreiterte Reflexe des kubischen InAs (PDF 73-1984). Das Diffraktogramm des Produkts 2 hingegen (s. Abb. 4.2-1 rote Linie) wies charakteristische Reflexe von InAs, In₂O₃ und Indium auf. Es ließen sich, die in Abb. 4.2-2a und b dargestellten, Nanopartikel aus dem Produkt 2 fällen.

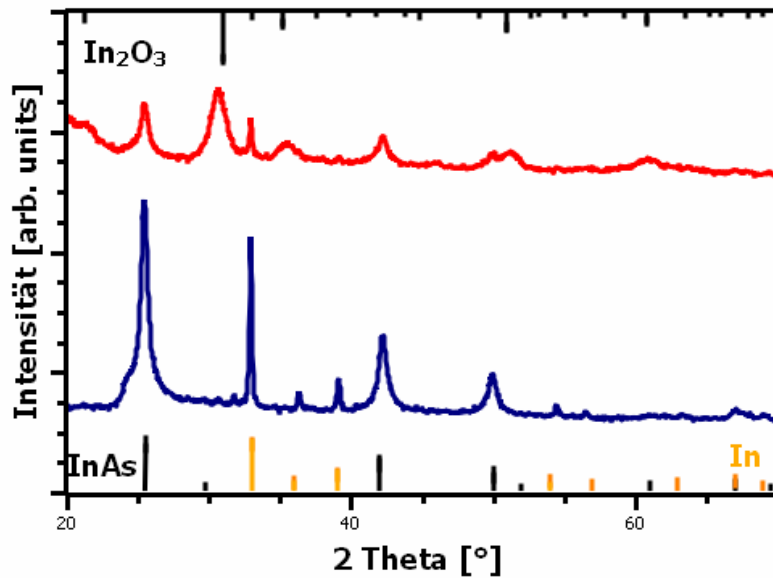


Abb. 4.2-1 Referenzdiffraktogramme von In₂O₃ (oben), In und InAs (unten) und Diffraktogramm der Synthese 36: blaue Linie Produkt 1, rote Linie Produkt 2

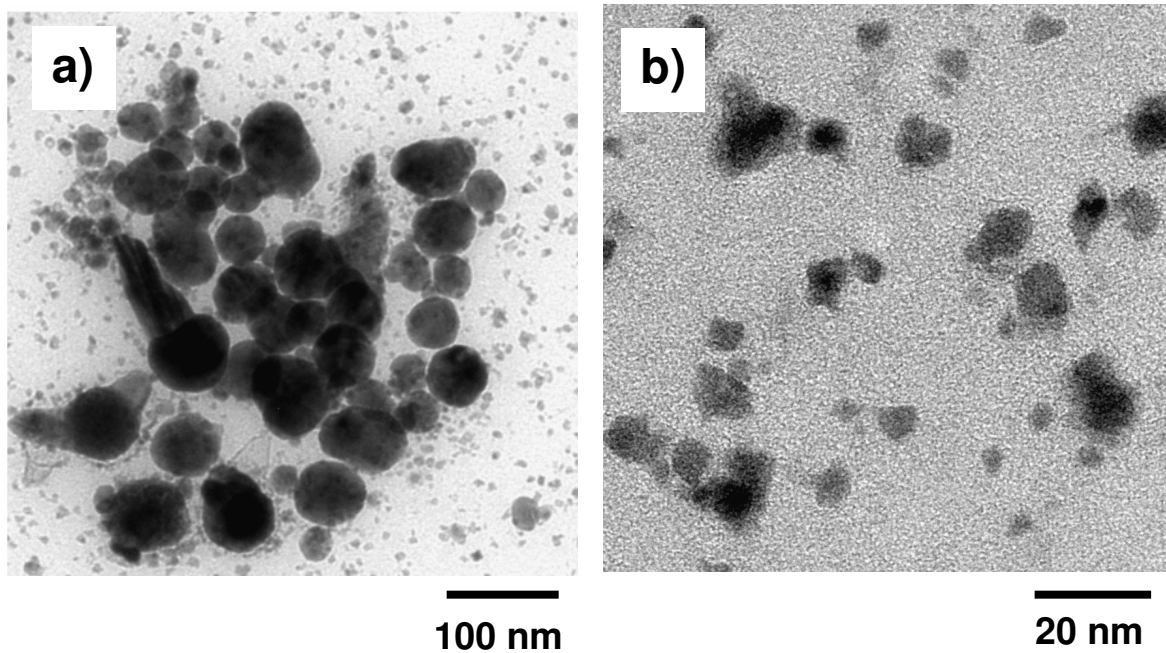


Abb. 4.2-2a) und b) TEM-Aufnahmen von Produkt 2

Die TEM Aufnahmen der Synthese 36 (Abb. 4.2-2a) zeigen makroskopische Strukturen, die aus einem runden Indiumkeim aufgebaut sind und daran anhaftenden InAs-Strukturen. Ferner können nanoskalige Partikel gefunden werden. Eine vergrößerte Aufnahme dieser Partikel ist in Abb. 4.2-2b gezeigt. Die Nanokristalle weisen runde sowie eckige Morphologien unterschiedlicher Größe auf. Es wurde vermutet, dass es sich bei diesen Partikeln um In_3O_2 und InAs Nanokristalle handelte.

Die Synthese zu InAs Nanokristallen muß in Lösungsmitteln durchgeführt werden, die nicht mit BuLi oder der entstehenden metallorganischen Verbindung sowie deren Abbauprodukten reagiert. Da TOP, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, unter den gewählten Bedingungen zu InP Nanokristallen reagiert, wurde es durch das inerte ODE ersetzt. Die Änderung des Lösungsmittels von TOP zu ODE hatte auf die Transmetallierungsreaktion des InCl_3 zur organometallischen Verbindung keinen negativen Einfluß. Es konnte Indium freigesetzt werden. Allerdings wies diese Reaktion eine geringere Bildungsrate zur III-V Verbindung auf als das prototypische InP System. Folglich überstieg die Freisetzung des Indiums die Bildungsrate zu InAs. Das System befand sich daher in $B_{\text{über}}$. Dies führte zur Bildung von Indiumkeimen in der Lösung, an denen dann nach dem SLS Mechanismus InAs Strukturen wuchsen. Die Entstehung von In_2O_3 Partikeln ist ebenfalls auf die Bildung individueller, allerdings nanoskaliger, In^0 Partikel zurückzuführen. Diese Partikel oxidieren aufgrund ihrer Oberflächenenergie während der Aufarbeitung der Reaktionslösung zu Indiumoxid.

Das Auftreten einer braun-schwarzen transparenten Lösung nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten und die isolierten InAs Nanokristalle, deuten auf einen optimalen Konzentrationsbereich in der ersten Phase der Synthese hin. Vermutlich befand sich ein Überschuss an der reaktiven Arsenspezies in der Lösung. Dieser wurde durch die kontinuierliche Zugabe von BuLi und der dadurch bedingten Metallfreisetzung aufgebraucht. In einer späteren Phase der Reaktion wird keine ausreichende Menge an Arsen freigesetzt um das gebildete Indium zu binden. Das System wechselt in $B_{\text{über}}$.

In einem zweiten Versuch sollte daher die Zugabe des Butyllithiums beim Auftreten einer schwarz-braun gefärbten transparenten Lösung abgebrochen werden.

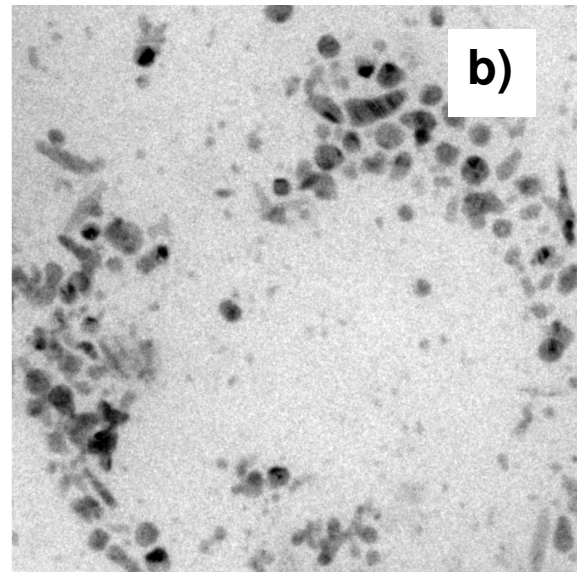
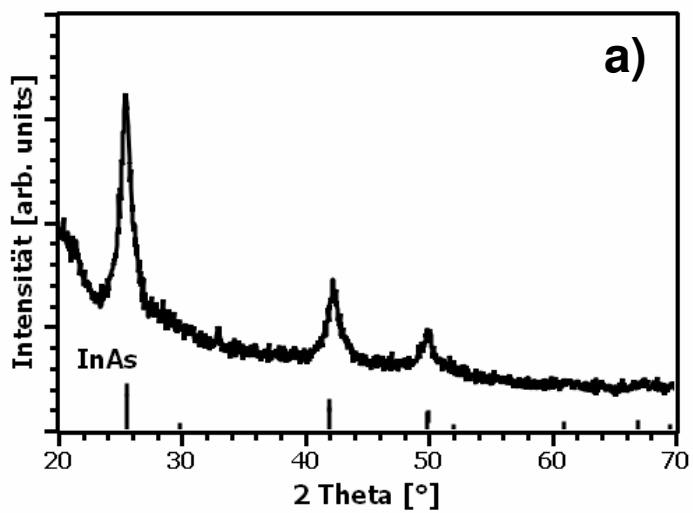
Um die Stabilität der Partikel in Lösung zu steigern, wurden nach Beendigung der BuLi Zugabe 10 ml TOP zur Reaktionslösung gegeben. Es konnte eine intensiv gefärbte Lösung nach dem Zentrifugieren erhalten werden. Die darin enthaltenen Partikel konnten isoliert und charakterisiert werden.

Das Diffraktogramm dieser Synthese (Synthese 38) ist in Abb. 4.2-3a) dargestellt. Es sind ausschließlich Reflexe der kubischen Phase von InAs zu erkennen (PDF 73-1984). Eine Berechnung der Teilchengröße des [220] Reflexes nach Gleichung 2 hatten einen Teilchendurchmesser von 15 nm als Ergebnis.

Der TEM Aufnahmen der entstandenen Kristalle (Synthese 38) läßt sich entnehmen, dass es sich bei den gebildeten Partikeln um polymorphe Strukturen sehr unterschiedlicher Größe handelte (s. Abb. 4.2-3b).

Hauptsächlich waren die Partikel elongiert, was auf ein Wachstum nach dem SLS Mechanismus schließen lässt. Dies bedingt die Anwesenheit von isolierten In^0 Partikeln in der ersten Phase der Reaktion, die mit dem Arsen in der Lösung zu elongierten Teilchen wuchsen.

Die Änderung der Zugabedauer an BuLi und die damit einhergehende geringere zugeführte Menge an BuLi führte zur ausschließlichen Bildung von InAs Strukturen. Größe und Form der Partikel lassen auf den Zustand des Systems in Bereich $B_{\text{über}}$ schließen.



50 nm

Abb. 4.2-3: a) XRD unten InAs, mittig InAs Nanokristalle der Synthese 38 nach 30 Minuten Reaktionszeit, b) TEM Aufnahme der InAs Partikel Synthese 38 nach 30 Minuten Reaktionszeit

Ein Erhöhen des Indium zu Arsen Verhältnisses von 1:2 (Standardsynthese) auf 1:4 (Synthese 39) sollte die Reaktionsrate zur III-V Komponente erhöhen und somit zu einer Verschiebung des Systems in den Bereich B_{opt} führen.

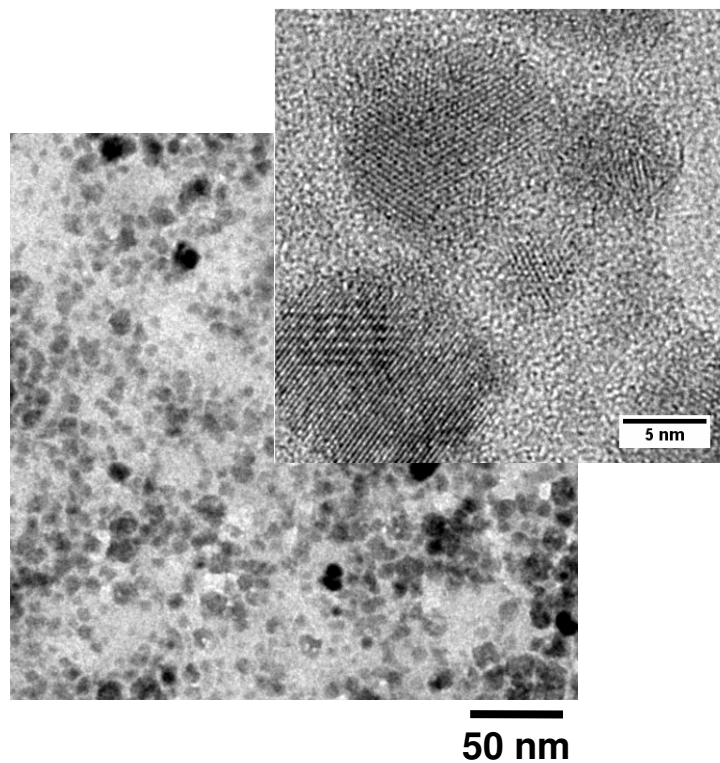


Abb. 4.2-4: InAs Partikel synthetisiert In:As 1:4 (Reaktion 39)

In Abb. 4.2-4 ist eine TEM Aufnahme der Synthese 39 gezeigt. Die isolierten Partikel waren polymorph und in einem Größenbereich von 2- 10 nm. Ein Vergleich mit der TEM Aufnahmen in Abb. 4.2-3 b zeigt eine deutliche Reduzierung an elongierten Strukturen. Es war also möglich, durch die Erhöhung des In:As Verhältnisses die Bildung von kristallinen InAs Nanokristallen positiv zu beeinflussen.

4.2.1 Variation der TOPO Menge

Trioctylphosphinoxid besitzt eine Affinität zu Indium.⁸ Es wird vermutet, dass hierdurch die Freisetzung des Indiums behindert wird. Durch eine Erhöhung der Stabilisatorkonzentration sollte es daher möglich sein, kleine Indiumkeime zu bilden und deren Wachstum zu hindern. Das Verhältnis zwischen Freisetzung des Indiums und Reaktionsrate zu InAs sollte daher positiv beeinflusst werden können, sodass das System in B_{opt} verbleibt.

Es wurde die eingesetzte TOPO Menge von 1 – 6 g variiert. Gleichzeitig wurde die Zugabedauer des BuLi auf 2 h, erhöht um eine möglichst geringe Konzentration der Indiumorganylkomponente in der Lösung zu erzeugen.

In allen getesteten Systemen konnte als Hauptprodukt nach dem ersten Zentrifugieren ein Niederschlag erhalten werden, der nach dem Reinigen im XRD vermessen wurde.

In Abb. 4.2.1-1 sind zwei Diffraktogramme dargestellt. Das rote Diffraktogramm kann dem Produkt der Synthese mit 3 g TOPO (Synthese 48) zugeordnet werden. Das grüne Diffraktogramm zeigt die Reflexe des Produkts der Synthese, die mit einer Menge von 6 g TOPO (Synthese 49) durchgeführt wurde. Beide Diffraktogramme weisen die Reflexe des kubischen InAs (PDF 73-1984) und des tetragonalen In (PDF 85-1409) auf. Ein Vergleich beider Diffraktogramme zeigt ein Verschieben der Reflexintensitäten. Im Falle der Synthese mit geringer TOPO Menge (Synthese 48) sind scharfe Indiumreflexe deutlich im Diffraktogramm zu erkennen. Durch die Erhöhung der TOPO Konzentration war es möglich, die Intensität der Indiumreflexe herabzusetzen, was mit einem geringeren Anteil an Indium in der Probe korreliert werden kann.

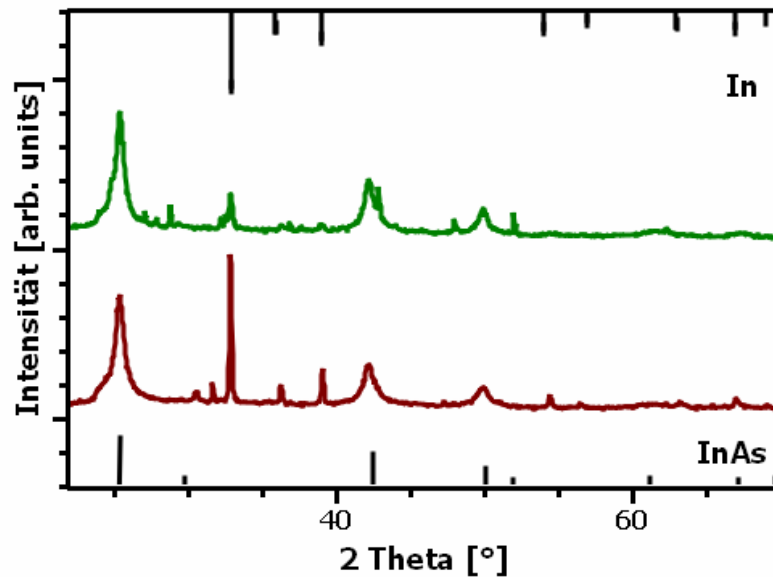


Abb. 4.2.1-1 XRD oben Indium, unten InAs, mittig InAs Partikel der Synthese 48 (3 g TOPO) : rote Linie, InAs Partikel der Synthese 49 (6 g TOPO): grüne Linie

Die Menge an eingesetztem TOPO beeinflusst die Freisetzung von In^0 während der Synthese. Durch Erhöhung der TOPO Menge ist es möglich die Bildung von isolierten Indiumpartikeln zu unterbinden.

Die Verbreiterung der InAs Reflexe deutet auf die Bildung nanoskaliger Strukturen hin. Offensichtlich ist die stabilisierende Wirkung des TOPOs nicht ausreichend hoch, um die gebildeten Nanopartikel in der Lösung zu stabilisieren. Dies führt dazu, dass alle Nanostrukturen durch das Zentrifugieren ohne das Zufügen eines Fällungsmittels sedimentieren und keine Partikel in der Lösung verbleiben, wie es für stabilisierte Nanokristalle zu erwarten ist.

4.2.2 Amine als Stabilisatoren und Lösungsmittel in der Synthese von InAs Nanokristallen

Die bisher erreichten Ergebnisse weisen auf eine erfolgreiche Anwendung der Butyllithium aktivierten Synthese auf InAs Nanokristalle hin. Es konnten InAs Nanokristalle erzeugt werden, deren Löslichkeit gering ausgeprägt war.

Um die Löslichkeit der Partikel zu steigern, müssen diese mit geeigneten Liganden stabilisiert werden. Die Syntheseführung erlaubt nur eine geringe Auswahl von Stoffklassen, die während der Synthese nicht mit Butyllithium oder einer

entstehenden Indiumorganylverbindung reagieren. Hierzu zählen Amine und Phosphoroxidliganden.

Um die Löslichkeit der InAs Partikel zu steigern, wurde Hexadecylamin (HDA) in Kombination mit TOPO oder als alleiniger Stabilisator getestet. Ebenso wurden Trioctylamin und Oleyamin als Stabilisator und Lösungsmittel untersucht.

Erweiterte man die Standardsynthese von InAs Nanokristallen (AVV 3) durch das Zufügen von 1 g HDA, konnten keine stabilen Nanokristalle in der Lösung erzeugt werden. Das Diffraktogramm des entstandenen Niederschlags zeigte hauptsächlich Reflexe von In und In_2O_3 .

Durch den Verzicht auf das Lösungsmittel ODE konnte unter Einsatz von 5 g TOPO und 5 g HDA eine schwarze transparente Lösung nach dem Zentrifugieren erhalten werden. Es ließen sich InAs Partikel aus dieser Lösung isolieren. Die Stabilität dieser Partikel in unpolaren Lösungsmitteln konnte im Vergleich zur Standardsynthese nicht gesteigert werden. Aus diesem Grunde wurde in einem weiteren Versuch nach Beendigung der BuLi Zugabe 5 ml TOP zugegeben, um die gebildeten Nanokristalle ausreichend zu stabilisieren.

Eine TEM Aufnahme der isolierten Partikel dieser Reaktion (Synthese 52) ist in Abb. 4.2.2-1 gezeigt. Es war möglich große, polymorphe, polykristalline InAs Partikel in einem Größenbereich von bis zu 40 nm zu erzeugen.

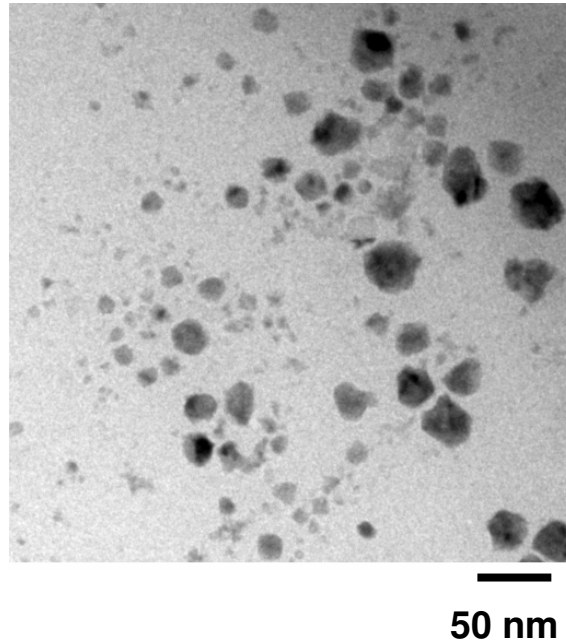


Abb. 4.2.2-1 TEM Aufnahme der Synthese 52: InAs-Nanokristalle (5g TOPO, 5g HDA)

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Versuche unternommen, das Lösungsmittel ODE durch Amine zu ersetzen. Es wurden Trioctylamin (TOA) sowie Oleyamin (OA) getestet.

Eine Synthese von InAs Nanokristallen in OA führte nach dem Zentrifugieren zur Bildung einer gering gefärbten Lösung schwarzer Farbe. Es konnten polydisperse InAs Partikel isoliert werden, die bezüglich Qualität und Größenverteilung keine Verbesserung der vorangegangenen Systeme darstellten.

Wurde TOA eingesetzt, schied sich während der Reaktion ein silber-grauer glänzender Spiegel im Kolben ab. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um elementares Indium handelte. Aus der überstehenden Lösung konnten keine weiteren Produkte isoliert werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich keine Nanokristalle gebildet hatten.

Amine bewirken keine bessere Stabilisierung der InAs Partikel in Lösung. Bei hohen Konzentrationen von HDA und TOPO konnten stabile allerdings polymorphe, große InAs Partikel erzeugt werden. Die Synthese in Oleyamin war erfolgreich bezüglich der Bildung von InAs Partikeln, führte allerdings nur zu geringen Ausbeuten an InAs Partikeln. In Trioctylamin war keine Reaktion zum gewünschten Produkt zu

beobachten. Die Freisetzung des Metalls scheint ungehindert zu sein. Dies kann auf die sterische Hinderung der organischen Reste des Amins zurückgeführt werden. Es kommt zu einer Überschreitung der Bildungsrate zur III-V Komponente. Das System befand sich in $B_{\text{über}}$.

Es konnten InAs Nanokristalle mit linearen Amin-Liganden als Stabilisator bzw. Lösungsmittel erzeugt werden. Der stabilisierende Effekt verzweigter Amine ist zu gering um die Freisetzung des Metalls ausreichend zu behindern und sind somit nicht nutzbar für die Butyllithium aktivierte Synthese von InAs Nanokristallen.

4.2.3 Einfluss weiterer Lösungsmittel auf die Synthese von InAs Nanokristallen

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Synthese von InAs Nanokristallen zu untersuchen, wurde das bisher genutzte ODE durch geeignete andere langkettige Alkane ersetzt. Als Stabilisator wurde TOPO benutzt.

Es wurden Lösungsmittel aller Klassen (unverzweigtes Alkan, unverzweigtes Alken, verzweigtes Alkan, verzweigtes Alken) getestet, um eine Abhängigkeit der Synthese von der An- bzw. Abwesenheit von Doppelbindungen oder Verzweigungen im Lösungsmittel zu untersuchen. In den Standardsynthesen wurde das langkettige unverzweigte Alken Octadecen eingesetzt, welches eine endständige Doppelbindung besitzt.

In weiteren Synthesen wurde ODE ersetzt durch ein unverzweigtes Alkan (Tetracosan), ein verzweigtes Alken (Squalan), sowie ein verzweigtes Alkan (Squalen) (s. Abb. 4.2.3-1).

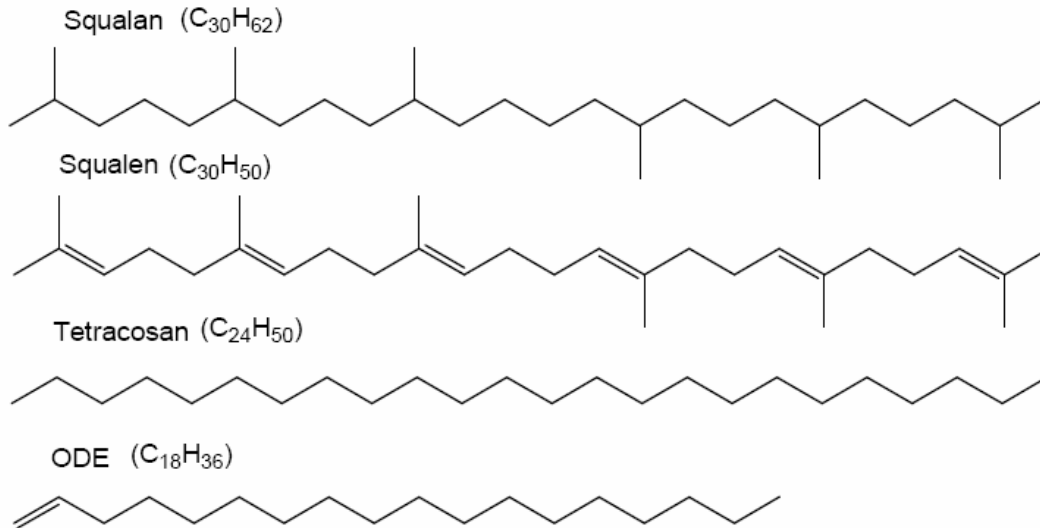


Abb. 4.2.3-1 Darstellung verschiedener Lösungsmittel

Die Synthese in Squalan führte zu keinen isolierbaren InAs Teilchen. Das nach dem Zentrifugieren isolierte Sediment wurde mittels XRD untersucht. Abb. 4.2.3-2 zeigt das dazugehörige Diffraktogramm (grün). Es sind schmale Indiumreflexe der tetragonalen Phase (PDF 85-1409) hoher Intensität zu erkennen, sowie verbreiterte Reflexe des kubischen InAs (PDF 73-1984) geringerer Intensität.

Die Nutzung von Squalen verbesserte die Reaktionsführung deutlich. Es wurde nach dem Zentrifugieren neben einem schwarzen Sediment auch eine schwach gefärbte schwarze Lösung erhalten, aus der Nanokristalle isoliert werden konnten. Das dazugehörige Diffraktogramm (Abb. 4.2.3-2 braun) zeigt schwach ausgeprägte Reflexe, die der kubischen Phase des InAs (PDF 73-1984) zugeordnet werden konnten.

Die Synthese in Tetracosan wurde aufgrund des höheren Siedepunktes des Lösungsmittels bei 350 °C durchgeführt, um eine stärkere Aktivierung der Arsenquelle zu erreichen. Es konnte eine schwarz-braune Lösung dargestellt werden. Die enthaltenen InAs Partikel konnten nach einer aufwendigen Aufarbeitung (s. Kap. 3.2.4) charakterisiert werden. Das isolierte Produkt der Synthese wies Reflexe des kubischen InAs (PDF 73-1984), des tetragonalen In (PDF 85-1409) und des kubischen InP (PDF 73-1983) auf (Abb. 4.2.3-2 blau).

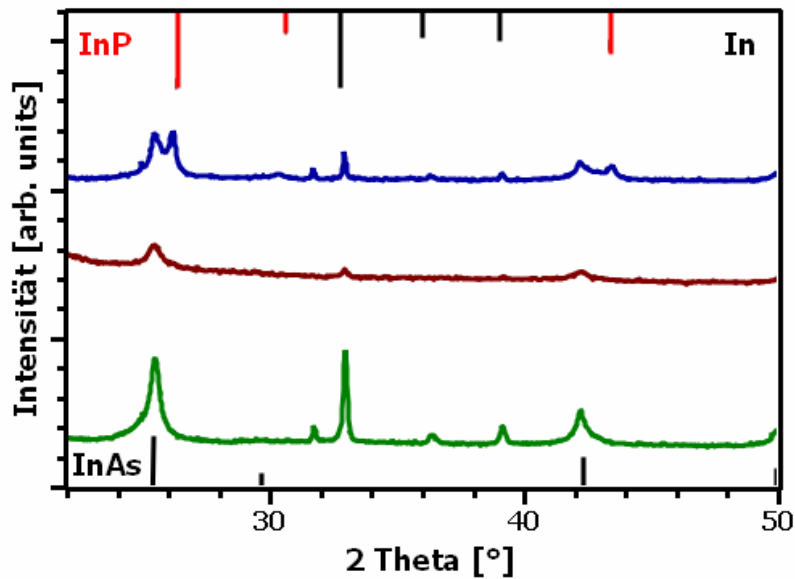


Abb. 4.2.3-2 Diffraktogramme oben InP (rot) und In (schwarz), unten InAs, mittig InAs Synthesen in unterschiedlichen Lösungsmitteln: Squalan (Reaktion 56): grünes Diffraktogramm, Squalan (Reaktion 55): braunes Diffraktogramm, Tetracosan (Reaktion 57): blaues Diffraktogramm

Das Auftreten von InP Reflexen bei der Synthese von InAs Nanokristallen in Tetracosan, deutet darauf hin, dass es durch sehr hohe Reaktionstemperaturen von 350 °C möglich war, TOPO als Phosphorquelle zugänglich zu machen.

Bezüglich einer besseren Stabilisierung der Partikel bzw. Syntheseführung in verzweigten oder unverzweigten Alkanen / Alkenen lässt sich keine eindeutige Aussage treffen. In langkettigen Alkanen (Tetracosan) sowie in verzweigten Alkenen ließen sich InAs Strukturen erzeugen. In allen untersuchten Systemen war die Bildung von In^0 deutlich ausgeprägt, was zur Entstehung makroskopischer Strukturen führte. Folglich konnte keine Verschiebung des Systems in B_{opt} erreicht werden.

4.2.3.1 Tetracosan

Durch den Einsatz hoher Temperaturen (350 °C) bei der Synthese von InAs Nanokristallen in Tetracosan war es möglich TOPO als Phosphorquelle zu aktivieren (s. Kap. 4.2.3). Um Tetracosan als mögliches Lösungsmittel für die Synthese von InAs Nanokristallen zu untersuchen müssen daher andere Stabilisatoren gefunden werden. Es wurden zu diesem Zweck HDA, TOA und Triphenylphosphinoxid (TPPO) eingesetzt.

Wurde TOA (Synthese 61) oder TPPO (Synthese 58) als Stabilisator benutzt, konnte ausschließlich ein schwarz-graues Sediment isoliert werden. Die Diffraktogramme der beiden Synthesen sind in Abb. 4.2.3.1-1 dargestellt und zeigen schmale Indiumreflexe des tetragonalen Indiums (PDF 85-1409) sowie verbreiterte InAs Reflexe (PDF 73-1984) der kubischen Phase.

Hingegen war es bei der Nutzung von HDA als Ligand (Synthese 59) möglich, eine transparente schwarz gefärbte Lösung zu erhalten. Das Diffraktogramm dieser Partikel zeigt vorwiegend die Reflexe des kubischen InAs (PDF 73-1984) (s. Abb. 4.2.3.1-1). Die TEM Aufnahmen der isolierten Partikel sind in Abb. 4.2.3.1-2 dargestellt. Es hatten sich Drähtestrukturen sowie Partikel während der Synthese gebildet.

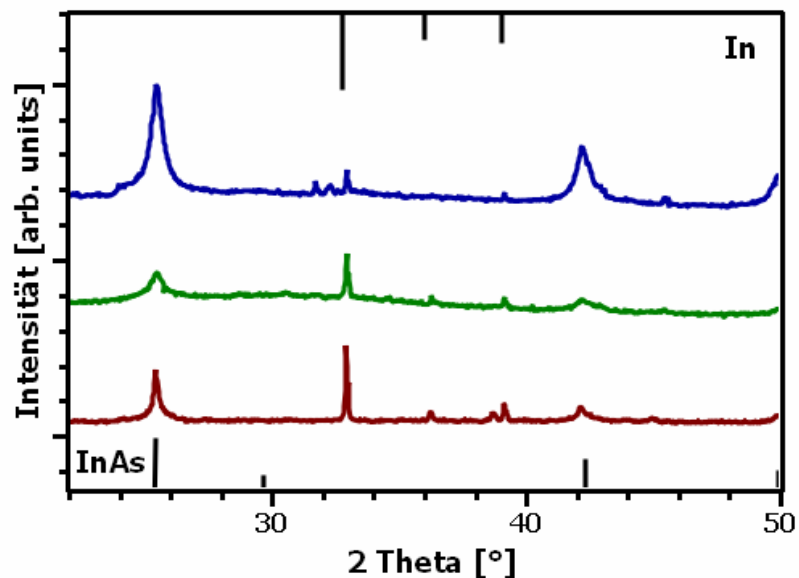


Abb. 4.2.3.1-1 Diffraktogramme oben Indium unten InAs mittig Diffraktogramme der InAs-Synthesen in Tetracosan unter Nutzung unterschiedlicher Stabilisatoren braun: TOA (Synthese 61), grün: TPPO (Synthese 58), blau: HDA (Synthese 59)

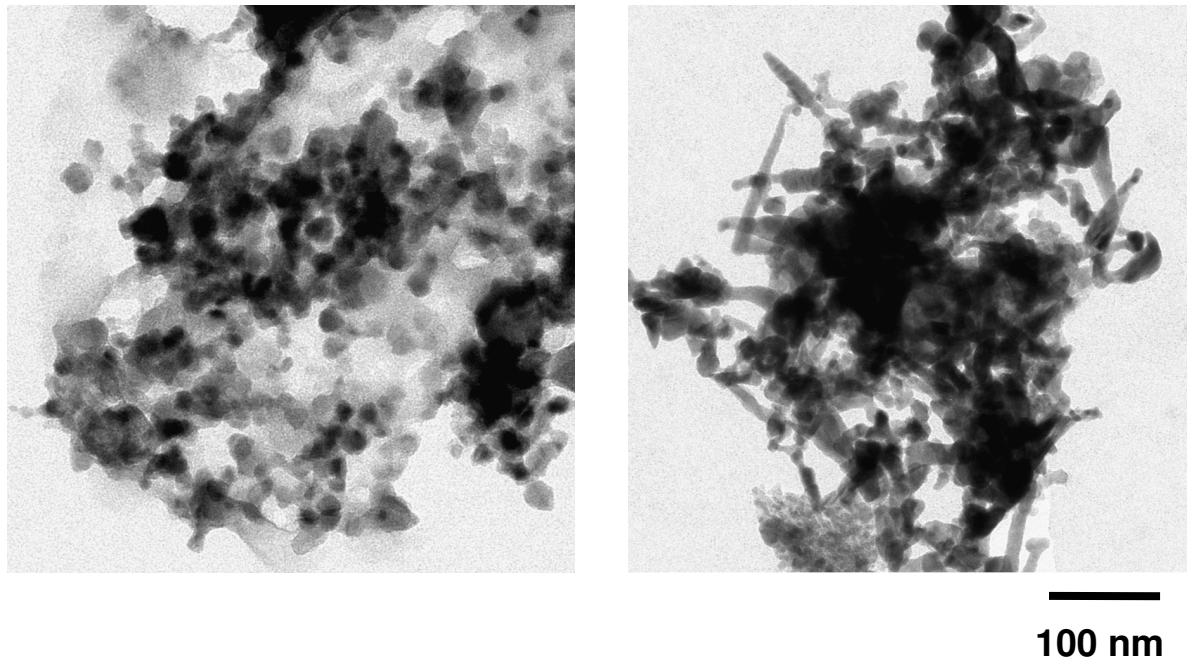


Abb. 4.2.3.1-2 TEM Aufnahmen der InAs Synthese in Tetracosan und HDA (Synthese 59)

Bei allen untersuchten Ligandensystemen befand sich das System in $B_{\text{über}}$. Im Fall von TOA und TPPO war die Freisetzung des Indiums nahezu ungehemmt und es bildeten sich, wie im XRD erkennbar, große Mengen an freiem Indium. Durch die Nutzung von HDA war es möglich die Freisetzung von Indium soweit herabzusetzen, dass sich ausschließlich InAs bildete. Die elongierten Strukturen weisen allerdings auf ein vorherrschendes Wachstum nach dem SLS Mechanismus hin, was wiederum die Entstehung von kleinen Indiumkeimen zu Beginn der Synthese voraussetzt. Es kann demnach festgehalten werden, daß sich das System bei den hier getesteten Ligandensystemen ausschließlich im Bereich $B_{\text{über}}$ befand.

4.3 Synthese von GaP Nanokristallen

Die Synthese von GaP Nanokristallen durch die Aktivierung mit BuLi stellte sich am schwierigsten dar. Wurde die Synthese von GaP Nanokristallen vergleichbar der Standardsynthesen für InP (AVV1) und GaAs (AVV2) bei 300 °C durchgeführt, wobei 0.25 ml BuLi in 4 ml ODE innerhalb von 40 Minuten zur Reaktionslösung getropft wurden (Synthese 64, 65, 66), konnte nach dem Zentrifugieren ein Niederschlag als Produkt 1 sowie eine intensiv orange gefärbte Lösung als Produkt 2 isoliert werden (s. Gl. 3). Aus Produkt 1 konnten GaP-Drähte isoliert werden. Die Aufarbeitung von Produkt 2 war aufwendig und schwierig (s. Kap 3.3). Es konnten keine Partikel gefällt

werden. TEM Aufnahmen des Produktes 2 zeigen amorphe Partikel. Vorläufige EDX Untersuchungen zeigten, daß diese Strukturen aus Gallium und Phosphor aufgebaut waren. Lagerte man sie nicht unter Inertgasatmosphäre, so zersetzten sie sich an der Luft.

Um kristalline Strukturen zu erhalten muss zum einen eine hohe thermische Energie in das System gebracht werden um die erforderliche Gitterenergie aufzubringen. Zum anderen muss die Geschwindigkeit des Kristallwachstums den geordneten Einbau der Atome erlauben. Übersteigt die Wachstumsgeschwindigkeit ein kritisches Maß ergeben sich Stapelfehler bis hin zu einem unkontrolliertem Wachstum, in dem sich die Atome wahllos aneinander ordnen, was zu amorphen Strukturen führt.

Dies ist im Falle der oben genannten GaP Synthese geschehen. GaCl_3 ist ein recht moderat reagierendes Agens. TOP hingegen setzt relativ leicht unter katalytischem Einfluss Phosphor frei. Ist nun die Reaktion zum Galliumorganyl langsam, entsteht eine geringe Menge freies Gallium in der Lösung. Dieses Gallium ist nicht in der Lage isolierte Ga-Keime zu formieren, da es durch TOP komplexiert wird. Es bilden sich nicht-kristalline Agglomerate von Ga und P, welche sich auch durch langes Rühren bei hoher Temperatur nicht kristallisieren lassen. In dieser Phase der Reaktion befindet sich das System in B_{Unter} .

Übersteigt die Konzentration an freiem Gallium in der Lösung ein kritisches Maß, führt dies zur Bildung von Galliumkeimen in der Lösung. An diesen Keimen wachsen dann nach dem SLS Mechanismus GaP-Drähte. Das Entstehen von nicht nanoskaligen Produkten weist auf den Zustand $B_{\text{Über}}$ in der Endphase der Reaktion hin. Um B_{opt} zu erreichen, muss in der ersten Phase der Synthese mehr Gallium freigesetzt werden um die Bildung der Komplexe zu verhindern und ein Kristallwachstum zu initiieren.

Aus diesem Grund wurde die Tropfrate des BuLi erhöht, da dies bei der Synthese von GaAs und InP Nanokristallen zu einer Erhöhung der Metallfreisetzung führte (s. Kap 4.1.5). Die Änderung der Tropfrate hatte keinen Einfluß auf die entstehenden Produkte. Die Freisetzung des Galliums war trotz erhöhter BuLi-Zugabe nicht ausreichend hoch genug, um die Bildung von Ga/P-Komplexen zu übersteigen und Nanokristalle zu erzeugen.

Eine weitere Möglichkeit die Freisetzung des Galliums zu erhöhen, besteht in der Wahl reaktiverer Galliumquellen (s. Kap 4.1.4). Dies sollte zu einer Erhöhung der Galliumkonzentration in der Lösung führen, die dann eine Nukleation kleiner Galliumpartikel gewährleistet. Die Partikel sollten dann während ihres Entstehungsprozesses mit TOP zu den gewünschten GaP Nanokristallen reagieren.

Es konnte gezeigt werden, dass GaI_3 das reaktivste Galliumhalogenid ist (s. Kap. 4.1.4). Setzte man bei der Synthese von GaP Nanokristallen GaI_3 ein, konnte die Bildung makroskopischer Strukturen unterdrückt werden (Synthese 72-75).

Nach Beendigung der Synthese wurden transparente orange gefärbte Lösungen erhalten. Durch Zugabe geeigneter Fällungsmittel war es nicht möglich Nanokristalle zu isolieren. TEM Aufnahmen von Proben dieser Lösung zeigten amorphe nanoskalige Partikel. Es konnte mittels EDX gezeigt werden, dass diese Partikel aus Ga und P aufgebaut waren. Der Wechsel zu einer reaktiveren Galliumquelle führte zu einer Erhöhung der Galliumfreisetzung je Zeiteinheit. Es konnten GaP Partikel erzeugt werden. Diese Partikel waren amorph, was vermutlich in einer zu schnellen Reaktionsrate zu GaP begründet ist. Auch bei der Nutzung von GaI_3 als Galliumquelle befindet sich das System in B_{Unter} .

In einem weiteren Versuch sollte die Freisetzung des Galliums weiter beschleunigt werden. Hierzu wurde die Tropfenkonzentration an zugefügtem BuLi erhöht und die Zugabedauer auf unter 1 Minute verringert (Synthese 76). Nach Ende der Reaktion wurde eine transparente Lösung orangener Farbe erhalten. Aus dieser Lösung ließen sich durch Zugabe von Methanol und Zentrifugieren (vgl. AVV 1) Nanokristalle isolieren.

Die entstandenen Partikel (s. Abb. 4.3-1) besaßen unterschiedliche Morphologien. Neben elongierten und sphärischen Strukturen waren quadratische Strukturen auffällig. Diese wiesen in ihrer Mitte einen Hohlraum auf. Denkbar ist zum einen ein fusionieren mehrerer Partikel während der Synthese, zum anderen könnten in einem ersten Schritt der Synthese Galliumkeime erzeugt werden. Setzt man eine geschlossene TOP-Hülle um die Galliumkeime voraus, kann diese die innenliegenden Keime aufzehren. Es entstehen quadratische Strukturen, die aufgrund des Verlustes des Galliums eine Lücke in der Mitte aufweisen. Ein

ähnliches Wachstum konnte zum Beispiel bei CoS Nanokristallen beobachten werden.⁹

Durch EDX Untersuchungen wurde eine Zusammensetzung der Partikel aus 46.7 % Phosphor und 53.3 % Gallium nachgewiesen. In Abb. 4.3.1 ist im Inset eine hochaufgelöste TEM Aufnahme der GaP- Strukturen gezeigt. Es ist die hohe Kristallinität der erhalten Partikel an den dargestellten Netzebenen zu erkennen.

Eine Erhöhung der Reaktivität der Galliumquelle sowie eine höhere Konzentration der BuLi-ODE-Mischung bei gleichzeitiger schneller Injektion verschob das System in B_{opt} . Es ist eine Bildungsrate des Galliums sowie eine Reaktionsrate zu GaP in gleicher Größenordnung erreicht.

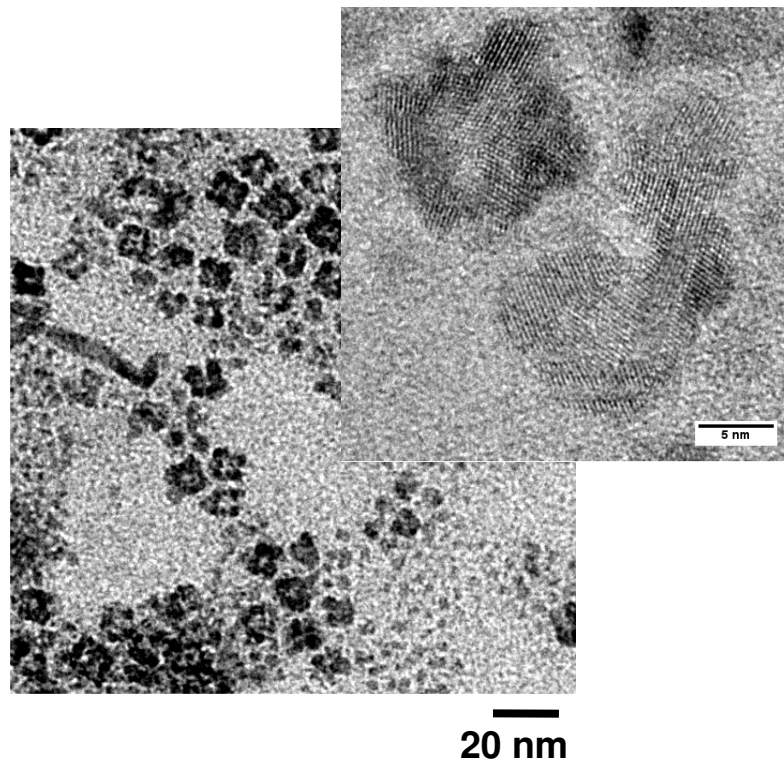


Abb. 4.3-1 GaP Nanokristalle der Synthese 76

Es wurden weitere Versuche unternommen, reaktivere Galliumquellen und Phosphorquellen zu finden. Auch Kalliumnaphthalid wurde als Aktivierungsmittel getestet (Synthesen 67-71). Keines der getesteten Systeme war erfolgreich in Bezug auf die Bildung nanokristalliner GaP Strukturen.

4.4 Optimierung der Eigenschaften von InP-Nanokristallen

Die Nutzung von lumineszenten Nanokristallen im *biolabeling* setzt eine enge Größenverteilung, gute optische Eigenschaften (breiter Anregungswellenlängenbereich, schmale Emissionsbande, hohe Quantenausbeute), sowie deren Löslichkeit im Anwendungsmedium voraus (s. Kap. 2). Um die in dieser Arbeit dargestellten InP Nanokristalle für diese Anwendung nutzbar zu machen, wurden ihre Eigenschaften optimiert.

4.4.1 Größenselektives Fälln von InP-Nanokristallen

Es konnten die hergestellten polydispersen InP Nanokristalle durch größenselektives Fälln in Fraktionen einheitlicher Größe getrennt werden. Hierbei wurde zu einer InP Nanokristalllösung in Toluol Methanol zugefügt, bis das erste Auftreten einer Trübung zu erkennen war. Durch Zentrifugieren bei 4500 U/min konnte eine Fraktion großer InP Nanokristalle isoliert werden. Zu der überstehenden braunen Lösung wurde, nach deren Abdekantieren, weiteres Methanol zugefügt und erneut zentrifugiert. In Abb. 4.4.1-1 sind die TEM Aufnahmen der Reaktionslösung sowie exemplarisch zwei getrennte Fraktionen der größenselektiven Fällung gezeigt.

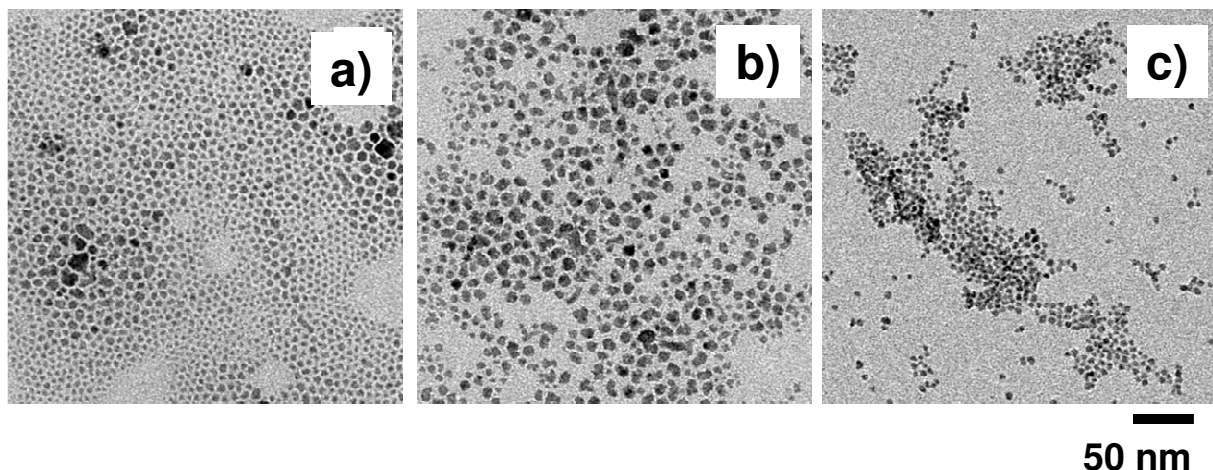


Abb. 4.4.1-1 TEM Aufnahmen InP Nanokristalle a) Reaktionslösung, b) Fraktion 1, c) Fraktion 2

In Fraktion 1 befanden sich hauptsächlich InP Nanokristalle mit einem Durchmesser zwischen 8 und 12 nm. Hingegen konnten in Fraktion 2 hauptsächlich Nanokristalle

mit einem Durchmesser von ca. 5 nm nachgewiesen werden. In den Absorptionsspektren (Abb. 4.4.1-2) der Fraktionen und der Reaktionslösung ist zu erkennen, dass sich mit engerer Größenverteilung eine ausgeprägtere Absorptionskante bildete. So ist bei Fraktion 2 (blaues Absorptionsspektrum) eine Absorptionskante bei 680 nm zu erkennen. Die Absorptionsspektren der Reaktionslösung sowie der Fraktion 1 sind hingegen ohne Ausprägung.

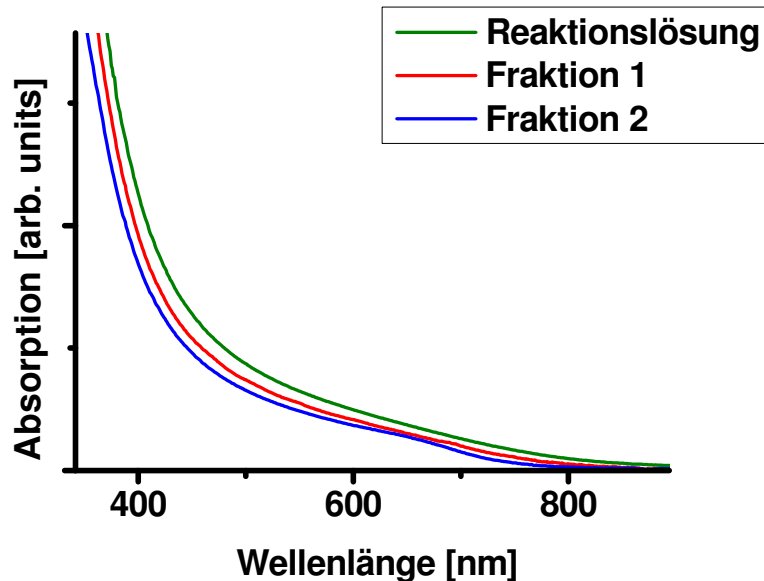


Abb. 4.4.1-2 Absorptionsspektren der InP Nanokristalle: Reaktionslösung sowie 2 Fraktionen nach größenselektiver Fällung

Durch weitere selektive Fällungsschritte sollte es möglich sein, monodisperse Nanokristalllösungen zu erhalten.

4.4.2 Steigerung der Lumineszenz der InP Nanokristalle durch HF ätzen

Die folgenden Ergebnisse wurden in Kooperation mit Frau Dipl. Chem. Andjana Panicker sowie Herrn Dipl. Chem. Sebastian Jander erreicht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzausbeute von InP Nanokristallen durch das Ätzen mit HF deutlich gesteigert werden kann.¹⁰ Dieses Verhalten konnte mit den in dieser Arbeit hergestellten InP-Nanokristallen ebenfalls beobachtet werden. Die Lumineszenz der InP Nanokristalle war vor dem Ätzen mit HF nicht detektierbar und konnte durch das HF Ätzen auf 13 % Fluoreszenzausbeute

gesteigert werden. Der Ätzprozeß wurde nach Lit (10) durchgeführt. Hierbei wurde eine Probe der InP Nanokristalllösung in Toluol zu 25 ml Butanol und 0.25 TOPO gegeben. Dieser Lösung wurden einige μl HF-Lösung zugefügt. Man überführte die Lösung in ein PTFE Gefäß und bestrahlte die Probe 15 h mit einer Xenonlampe 450 W durch einen Bandkantenfilter. Durch die Bestrahlung werden im Nanokristall Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Wird nun ein Loch durch eine freie Bindungsstelle eines Phosphoratoms an der Kristalloberfläche „gefangen“, wird das Phosphoratom für einen Angriff durch Fluorid-Ionen aktiviert. Dies hat zur Folge, dass die sogenannten *Dangling Bonds* des Phosphors mit Fluorid abgesättigt werden, was zu einer Steigerung der Fluoreszenzausbeute führt.

Die geätzten Partikel wurden durch Zugabe von Acetonitril gefällt und wie üblich gereinigt. Abbildung 4.4.2-1 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von InP Nanokristallen nach HF ätzen. Das Emissionsmaximum lag bei 639 nm (s. Abb. 4.4.2-1).

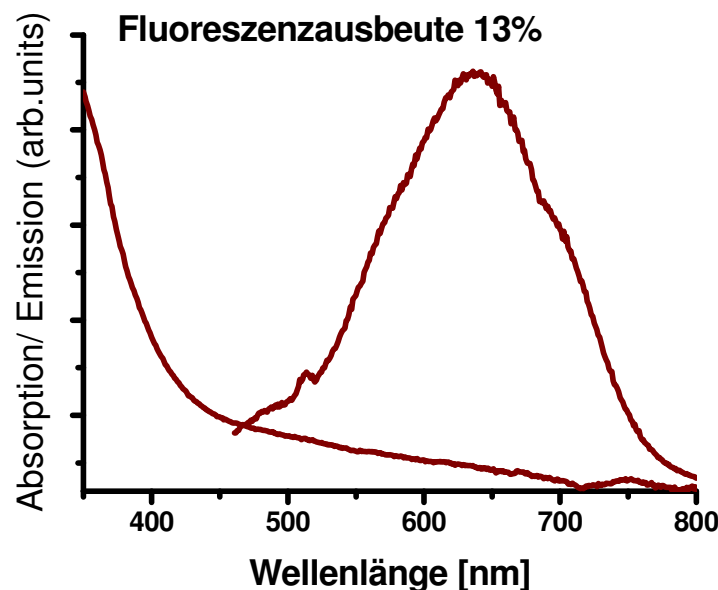


Abb. 4.4.2-1 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von mit HF geätzten InP Partikeln

Die geätzten InP Nanokristallproben zeigten eine bemerkenswerte Langzeitstabilität von 30 Tagen.

Für ein besseres Verständnis der optischen Eigenschaften der geätzten Kristalle wurden Einteilchenfluoreszenzspektren aufgenommen. Die Einteilchenfluoreszenz gibt

Aufschlüsse über die beteiligten Strahlungsprozesse und lässt somit Rückschlüsse auf die Gründe für die geringe Fluoreszenzausbeute der geätzten InP Nanokristalle zu.

Mit einem Konvokalmikroskop konnte ein *Blinking* einzelner geätzter InP Nanokristalle nachgewiesen werden. Die Anregungswellenlänge betrug 488 nm bei 1.83 kW/cm². Die zeitliche Auflösung der Messungen wurde auf 1 µs eingestellt.

Es ist ein diffuses *Blink*-Verhalten des InP Nanokristalls zu erkennen (s. Abb. 4.4.2-2). Die unterschiedlichen Strahlungsintensitäten sind auf mehrere an/aus Zustände des InP Nanokristalls innerhalb eines Zeitintervalls zurückzuführen.

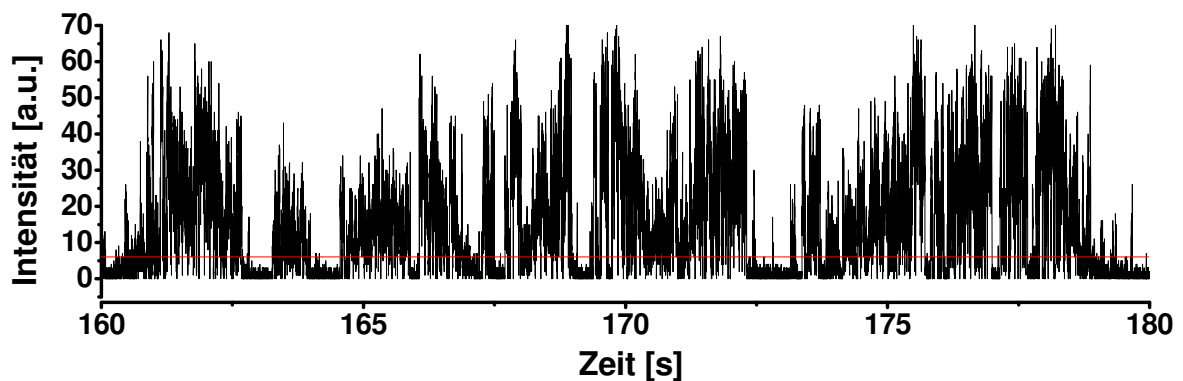


Abb. 4.4.2-2 Zeitabhängige Darstellung der Emission eines InP Nanokristalls

Ein ähnliches *Blink*-Verhalten HF geätzter InP Nanokristalle, die nach der Dehalosylierungsmethode hergestellt wurden, konnte im Jahre 2001 durch Kuno et al. gezeigt werden.¹¹ Das *Blink*-Verhalten von Nanokristallen ist Gegenstand aktueller Forschung. Der zugrundeliegende Mechanismus ist bisher nicht vollständig aufgeklärt. Man vermutet, dass das *Blinking* auf die Entfernung bzw. das Hinzufügen von Ladungsträgern durch benachbarte Moleküle auf den Nanokristall zurückzuführen ist. Hierbei sind ionisierte Nanokristalle, deren Ladungsträgerbilanz nicht ausgeglichen ist, unfähig Photonen zu emittieren.

Das Modell stellt hierbei ein Maß für die Anzahl von *Trap*-Zuständen auf der Oberfläche des Nanokristalls dar, da sich hier bevorzugt die „Fremdmoleküle“ anlagern. Das diffuse *Blink*-Verhalten der hier geätzten InP-Nanokristalle ist somit ein Zeichen für eine große Anzahl verbleibender *Trap*-Zustände auf der Oberfläche des Nanokristalls nach dem Ätzen. Um ein *Blinking* der Nanokristalle zu unterbinden und somit die Fluoreszenzausbeute zu steigern, muss das HF-Ätzen optimiert werden,

oder die Synthese von Kern-Schale-Strukturen auf die, in dieser Arbeit dargestellten, InP Nanokristalle übertragen werden.

4.4.3 Ligandenaustausch an InP Nanokristallen

Um InP Nanokristalle zugänglich für einen Einsatz im *biolabeling* zu machen, müssen die Partikel nicht nur eine hohe und stabile Fluoreszenz und einen breiten Absorptionswellenlängenbereich aufweisen, sondern auch im wässrigen Milieu des Körpers stabil dispergiert sein. Die in dieser Arbeit synthetisierten InP Nanokristalle sind aufgrund der Syntheseführung in unpolaren Lösungsmittel löslich. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Löslichkeit von Nanokristallen durch den Austausch der Ligandenhülle kontrolliert werden kann.¹²

Durch ein einfaches Verfahren konnten die Liganden an den in dieser Arbeit hergestellten InP Nanokristallen ausgetauscht werden. Zu 100 μL Teilchenlösung einer InP Nanokristalllösung in Toluol wurde 50 mg Ligand ((SH)₃PEO1000) (s. Abb. 4.4.3-1) gegeben. Man fällte die Partikel durch Zufügen von Hexan aus, trocknete die Probe und nahm sie anschließend in Wasser wieder auf.

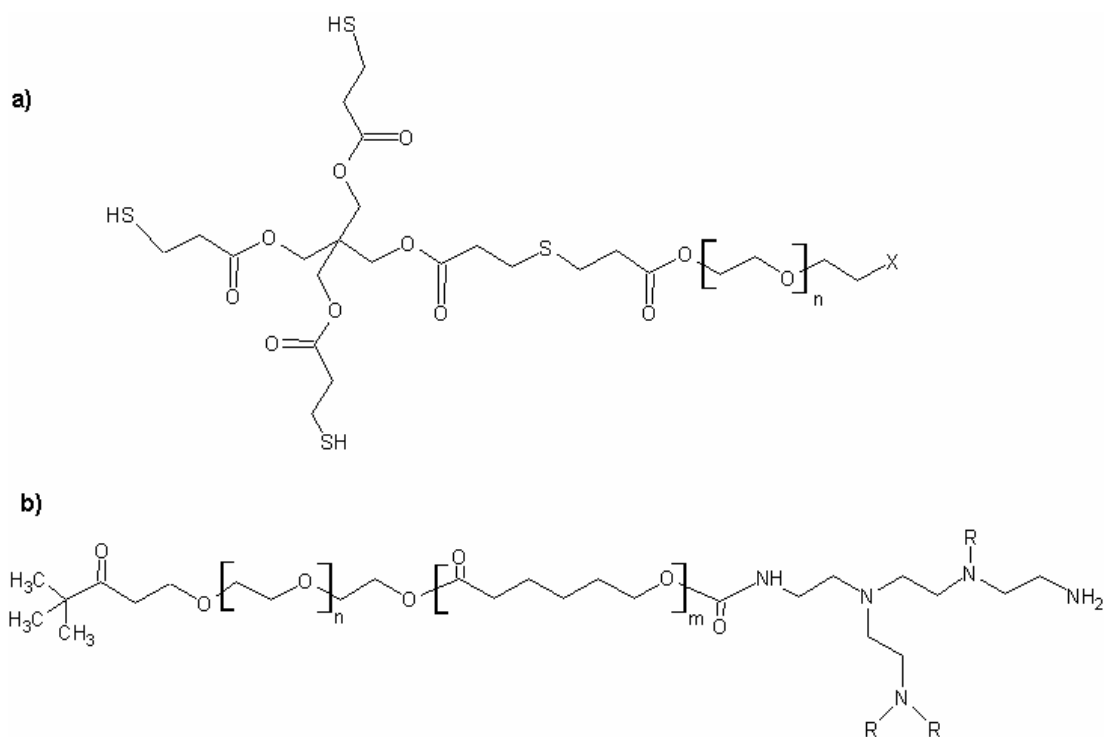


Abb. 4.4.3-1 Schematische Darstellung der wasserlöslichen Liganden a) ((SH)₃PEO1000),
b) [Methoxy-PEO_2000-PCL_450]_2-PEI_700

In einem weiteren Versuch konnten die InP Nanokristalle durch einen Ligandenaustausch mit [Methoxy-PEO_2000-PCL_450]_2-PEI_700 in Wasser überführt werden. Hierbei wurde eine Teilchenlösung in Tetrahydrofuran (THF) ($8 \cdot 10^{-9}$ mol/l) mit 14.4 mg des Liganden versetzt. Nach 10 Minuten erfolgte eine rasche Zugabe von 4 mL Wasser. Das THF wurde im Stickstoffstrom ausgetrieben. Die Partikel waren in beiden untersuchten Systemen über einen langen Zeitraum (Wochen) im wässrigen Milieu stabil dispergiert. Die gezeigten Ergebnisse wurden in Kooperation mit Dipl. Chem. Marc Thiry und Dipl. Chem. Elmar Pösel erzielt.

4.5 Fotoleitfähigkeit

Ein weiteres viel versprechendes Einsatzgebiet von III-V halbleitenden Nanokristallen ist ihre Nutzung in Solarzellen.¹³ Es gibt unterschiedliche Solarzellentypen, die sich in Aufbau und eingesetzten Materialien unterscheiden. Bei den Solarzellen der „ersten Generation“ handelt es sich um Festkörpersolarzellen, die zum Beispiel aus kristallinem oder amorphem Silizium hergestellt werden. Sie werden bereits weit verbreitet als Energielieferant eingesetzt. Sie stellen allerdings aufgrund ihres geringen Wirkungsgrades (25 %, Laborbedingungen)¹⁴ und ihrer sehr kostspieligen und aufwendigen Herstellung keine Alternative zu den fossilen Brennstoffen dar. Als Solarzellen der „zweiten Generation“ werden organische Solarzellen bezeichnet. Diese Solarzellen haben den Vorteil, dass ihre Bestandteile (organische leitende Polymere) durch ein einfaches Verfahren, wie *Spincoating* aufgebaut werden können. Aus diesem einfachen Herstellungsverfahren folgen sehr geringe Herstellungskosten. Ein Nachteil dieses Solarzellentyps ist die geringe Fähigkeit der Polymere das Licht der Sonne zu absorbieren. Man versucht daher durch geeignete Zusätze die Absorptionsfähigkeit der Solarzellen zu steigern. Hier haben sich Nanokristalle als vielversprechendes Material gezeigt. Zum einen lassen sie sich aus einer Lösung ebenfalls durch *Spincoating* auftragen. Zum anderen besitzen sie außerordentlich gute absorptive Eigenschaften. Man spricht in diesem Fall von Hybridsolarzellen.¹⁵

Bei der Bestrahlung dieser Hybridsolarzellen mit Sonnenlicht werden Exzitonen (Elektronen-Loch-Paare) erzeugt. Durch eine geschickte Kombination von n- und p-leitenden Materialien werden die erzeugten Ladungsträger getrennt. So werden zum Beispiel Polymere eingesetzt, die bevorzugt lochleitend sind und somit für

Elektronen eine Barriere darstellen. Die Nanokristalle dienen als Zentren für die Erzeugung der Ladungsträger bei den Hybridsolarzellen (s. Abb. 4.5-1). Die Bandlücke der beteiligten Nanokristalle muß eine Absorption des weiten Wellenlängenbereichs des von der Sonne ausgestrahlten Lichts gewährleisten. InP (E_g : 1.35 eV) und GaAs (E_g : 1.42 eV) gelten daher als viel versprechendes Material für die Anwendung in Hybridsolarzellen.¹³

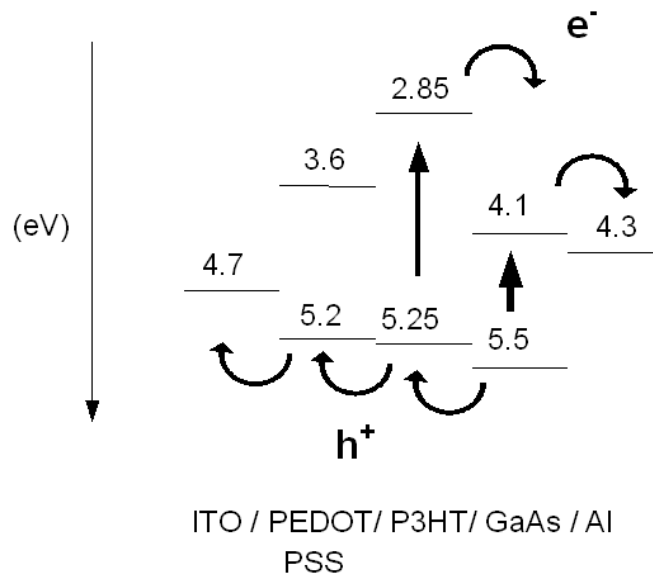


Abb. 4.5-1 Energiediagramm einer Hybridsolarzelle unter Verwendung von GaAs Nanokristallen. Die angenommene Richtung des Ladungstransports ist durch die Pfeile gekennzeichnet.

Die erste Solarzelle, die auf halbleitenden CdS und PbS Nanokristallen basiert wurde im Jahre 1994 in der Arbeitsgruppe Weller veröffentlicht.¹⁶ Hingegen wurde die erste Hybridsolarzelle, die CdSe-Nanoteilchen und leitfähige Polymere verbinden, von der Gruppe um Alivisatos 2007 verwirklichen.¹⁷

Ein identischer Aufbau wurde in Kooperation mit Dipl. Chem. Alina Chanaewa basierend auf den in dieser Arbeit dargestellten InP und GaAs Nanokristallen realisiert (Abb. 4.5-2). Hierbei wurden auf eine mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtete Glasplatte ein lochleitendes Polymer aufgebracht: PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/Polystyrolsulfonat). Auf diese Polymerschicht wurde die eigentlich aktive Schicht bestehend aus einem leitenden Polymer: P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)) und den Nanokristallen plaziert. Abschließend wurde als Gegenelektrode ein Aluminiumkontakt aufgedampft.

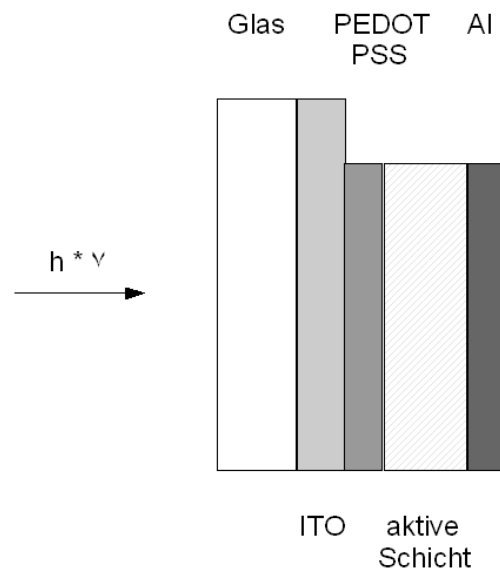


Abb. 4.5.2 Schematischer Aufbau einer Solarzelle, aktive Schicht besteht aus P3HT und den III-V halbleitenden Nanokristallen

Variierte man die an ein auf InP Nanokristallen basiertes Bauelement angelegte Spannung, so wurde eine zu erwartende Diodenkennlinie des Stromflusses gemessen (s. Abb. 4.5-1). Diese resultiert aus der oben erwähnten geschickten Kombination der Materialien. Somit ist nur ein Stromfluss in eine Richtung möglich. Bei der vermessenen Zelle setzte der Stromfluss bei einer Spannung von 1.8 V ein. Die Hysterese der Messkurve ist auf Aufladungseffekte in den Polymerenschichten zurückzuführen. Diese resultieren aus einem nicht optimalen Aufbau der Schichten (Einbau von Fremdstoffen, inhomogene Schichten).

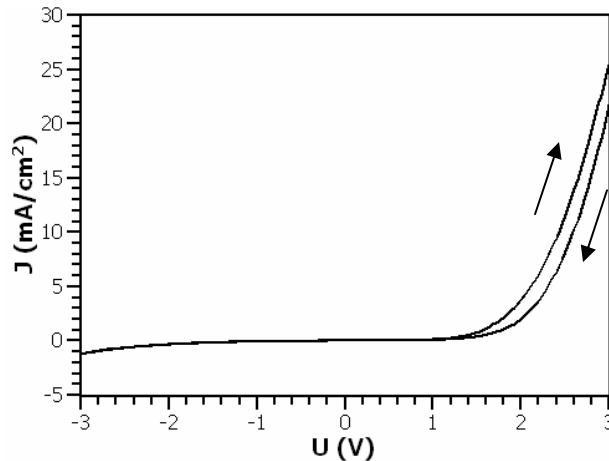


Abb. 4.5-1: Stromspannungskurve von einem Solarmodul auf Basis von InP Nanokristallen

Variierte man die Spannung in einem kleineren Bereich von - 0.5 bis + 0.5 V, so konnte eine Lichtabhängigkeit des Stromflusses beobachtet werden. Der erzeugte Photostrom bei 0 V angelegter Spannung (Kurzschlussstrom) beträgt - 0.25 μA (s. Abb. 4.5-2a). In Abbildung 4.5-2b ist das lichtabhängige Verhalten des Bauelements verdeutlicht. Unter Bestrahlung mit Licht steigt der Stromfluss bei konstant angelegter Spannung (- 0.5 V) jeweils um 0.2 μA an und verbleibt während der Bestrahlung auf diesem höheren Niveau. Beim Abschalten der Lichtquelle sinkt der Strom auf 0.013 mA. In einem Vergleichsexperiment in dem eine Solarzelle ohne InP Nanokristalle untersucht wurde, konnte ein Fotostrom von 0.02 μA gemessen. Dieser Fotostrom wird durch das Polymer P3HT erzeugt. Durch die Ergebnisse wird verdeutlicht, dass die Nutzung von InP Nanokristallen in Hybridsolarzellen eine Steigerung des Fotostroms um 0.18 μA erzeugt.

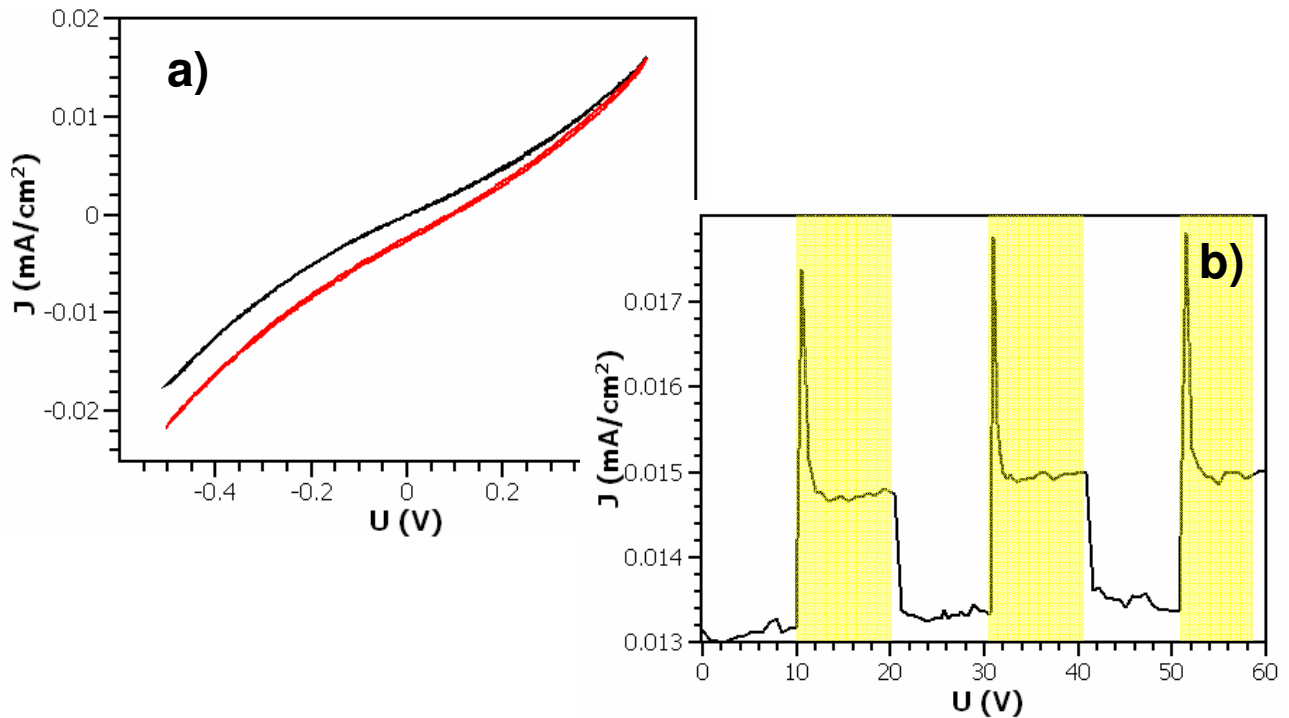


Abb. 4.5-2a) Stromspannungskurve von einer InP-Nanokristall-Hybridsolarzelle: schwarz Dunkelkennlinie rot: Hellkennlinie b) Stromspannungscharakteristik einer InP-Nanokristall-Hybridsolarzelle unter Bestrahlung: die gelben Bereich geben die Beleuchtungszeit wieder

Ein identischer Aufbau konnte unter Verwendung von GaAs-Nanokristallen verwirklicht werden. In Abbildung 4.5-3 sind die Hellkennlinie (rot) und Dunkelkennlinie (schwarz) einer solchen Solarzelle gezeigt. Auch unter Verwendung von GaAs-Nanokristallen konnte eine typische Diodenkennlinie nachgewiesen werden. Der Stromfluss der Dunkelkennlinie setzte hierbei bei einer angelegten Spannung von ca. 1.3 V ein. Der erzeugte Kurzschlussstrom betrug - 12 μ A.

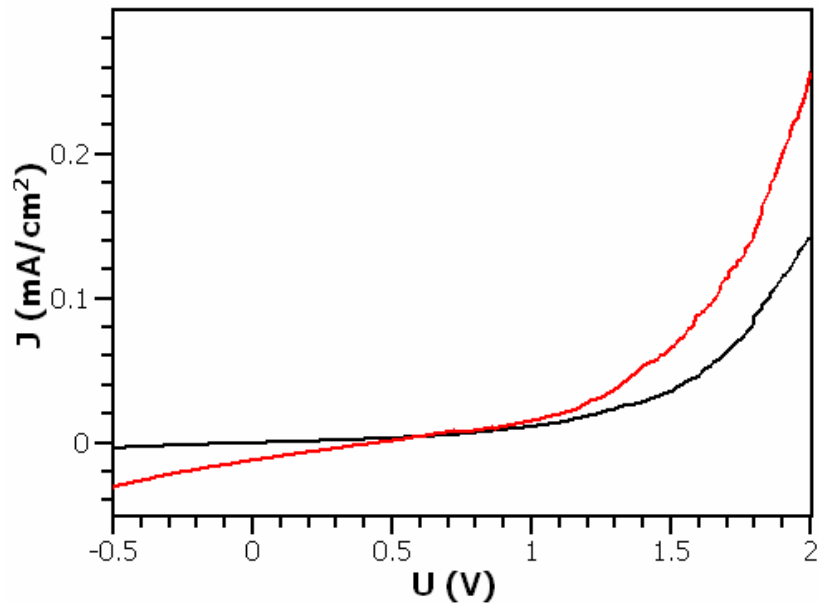


Abb. 4.5-3 Stromspannungskennlinien von Solarzellen mit GaAs-Nanokristallen:
 Dunkelkennlinie: schwarze, Hellkennlinie: rot

Es konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit dargestellten InP und GaAs Nanokristalle als Zentren für die Ladungsträgererzeugung in Hybridsolarzellen dienen können. Beide Systeme zeigen eine charakteristische Diodenkennlinie und weisen einen Photostrom von einigen μA auf.

Die hier gezeigten Kennlinien der Hybridsolarzellen mit InP und GaAs Nanokristallen stellen einen ersten Hinweis auf eine mögliche Nutzung dieser Systeme in fotovoltaischen Elementen dar. Die *Performance* der gezeigten InP und GaAs Hybridsolarzellen liegt bisher weit unter denen der etablierten Systeme. Dies ist zum Beispiel an dem Schneiden der Hell- und Dunkelkennlinie der GaAs-Zelle zuerkennen. Durch Optimierungen des Aufbaus der Hybridsolarzellen sollte es allerdings möglich sein eine deutlich Steigerung der *Performance* der Solarzellen zu erhalten.

4.6 Eintopfsynthese von InP-Nanonadeln

Durch die Zersetzung von Trimethylindium (InMe_3) in einem Gemisch aus TOP und TOPO ist es möglich, InP Nanonadeln in einer simplen Eintopfreaktion zu erzeugen. Im Gegensatz zu der etablierten Dehalosylierungsreaktion, in welcher die hochreaktive, gefährliche Phosphorkomponente $\text{PSi}(\text{Me}_3)_3$ eingesetzt wird, konnte eine Syntheseroute mit einer schwach reaktiven Phosphorkomponente (TOP) und einer moderat reaktiven Indiumkomponente (InMe_3) realisiert werden. TOP wurde bereits als Phosphorquelle in verschiedenen Metallphosphidsynthesen, u. a. InP, benutzt.¹⁸⁻²⁰

Die Umkehrung der Reaktivitäten hat dramatische Konsequenzen auf Nukleation und Wachstum der InP Nanonadeln während des SLS Prozesses (siehe Kap 1.5.5). Dieser beruht auf dem Wachstum von halbleitenden Nanodrähten an flüssigen Metallkeimen aus einer Lösung der Halbleiterquellen bei hohen Temperaturen.

Trimethylindium zersetzt sich bereits bei Temperaturen um 125 °C, wohingegen TOP stabil gegenüber Temperaturen bis zu 300 °C ist. Daraus resultiert, dass in einem ersten Schritt Indiumatome freigesetzt werden, welche dann Indiumkeime bilden. Aufgrund der geringen Schmelztemperatur von Indium (156 °C) sind diese Keime flüssig und bilden somit kleine Tropfen in der Lösung. Diese Tropfen werden durch TOP zum einen an der Ausbildung makroskopischer Strukturen gehindert, zum anderen werden sie in der Lösung stabilisiert.

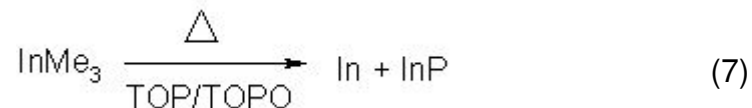
Die Oberflächen der Indiumtropfen wirken katalytisch auf einen P-C-Bindungsbruch in dem an der Oberfläche gebundenen TOP.²⁰ Hieran schließt sich eine Reaktion der nun freien Phosphorspezies mit dem Indiumkeim an. Hat die InP Keimbildung eingesetzt, wird das weitere Wachstum durch Indium und Phosphor von der Keimoberfläche genährt. Es beginnt ein Wachstum nach dem *seeded growth* Mechanismus (s. Kap 1.5.5).

Vergleichbar zur Butyllithium aktivierten III-V halbleitenden Nanokristallsynthese (siehe Kap. 4.1 ff) muss die Zersetzung des TOPs an der Keimoberfläche zur

Wachstumsrate der Nadeln ausgeglichen sein, um uniforme InP-Nadeln aus einem Indiumkeim zu erzeugen (optimaler Bereich).

Überschreitet die Freisetzung des Phosphors die Wachstumsrate einer Nadel, sollten sich Indiumkeime mit mehr als einer Nadeln bilden. Unterschreitet die Freisetzung die Wachstumsrate der Nadel sollte dies zu makroskopischen Indiumagglomeraten führen.

In einer Standardsynthese wurden 10 ml TOP (20 mmol) mit 1g TOPO im Vakuum auf 120 °C erhitzt, um alle flüchtigen Stoffe zu entfernen. Anschließend wurde unter Stickstoff 0.25 mmol InMe₃ in 1 ml ODE bei einer bestimmten Reaktionstemperatur (150 °C – 300 °C) schnell injiziert.



4.6.1 Strukturelle Aufklärung

Die In/InP Nanonadeln wurden mittels XRD und TEM charakterisiert. Abbildung 4.6.1-1 zeigt ein Diffraktogramm von Nadeln synthetisiert bei 300 °C nach 2 Minuten Reaktionszeit. Das aufgenommene Diffraktogramm wurde mit den Referenzdiffraktogrammen von InP (PDF 73-1983) und In (PDF 85-1409) verglichen. Es sind scharfe Reflexe des tetragonalen Indiums sowie verbreiterte Reflexe des InP zu erkennen. Diese Reflexe können der Zinkblendestruktur des InP zugeordnet werden und deuten auf ein kristallines Wachstum der Nadeln hin. Geringe Abweichungen der Reflexintensitäten des Indiumphosphids zur Referenzkarte sind in der Nadelstruktur des InP begründet, die bevorzugt entlang der kristallographischen (111) Achse wachsen. Energiedisperse röntgenspektroskopische (EDX) Untersuchungen der Keime und der Nadel zeigen, dass die Keime hauptsächlich aus Indium aufgebaut sind, wohingegen die Nadeln zu 60% aus Indium und zu 40% aus Phosphor bestehen. Der Überschuss an Indium kann durch freies Indium hervorgerufen werden, welches während der Synthese in die Nadeln eingebaut wurde. Alternativ könnten die Nadeln eine indiumreiche Oberfläche besitzen.

Durch hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (HRTEM) konnte eine bevorzugte Wachstumsrichtung der Nadel entlang der 111 Achse bestätigt werden. Die Nadeln sind kristallin, enthalten aber aufgrund der hohen Wachstumsrate einige Stapelfehler. In Abbildung 4.6.1-1 ist eine HRTEM Aufnahme einer Nadel in $\langle 110 \rangle$ Projektion gezeigt. Die Fourier Transformation dieses Bildes zeigt die korrespondierenden Abstände für die $[111]$, $[200]$ und $[220]$ Kristallebenen.

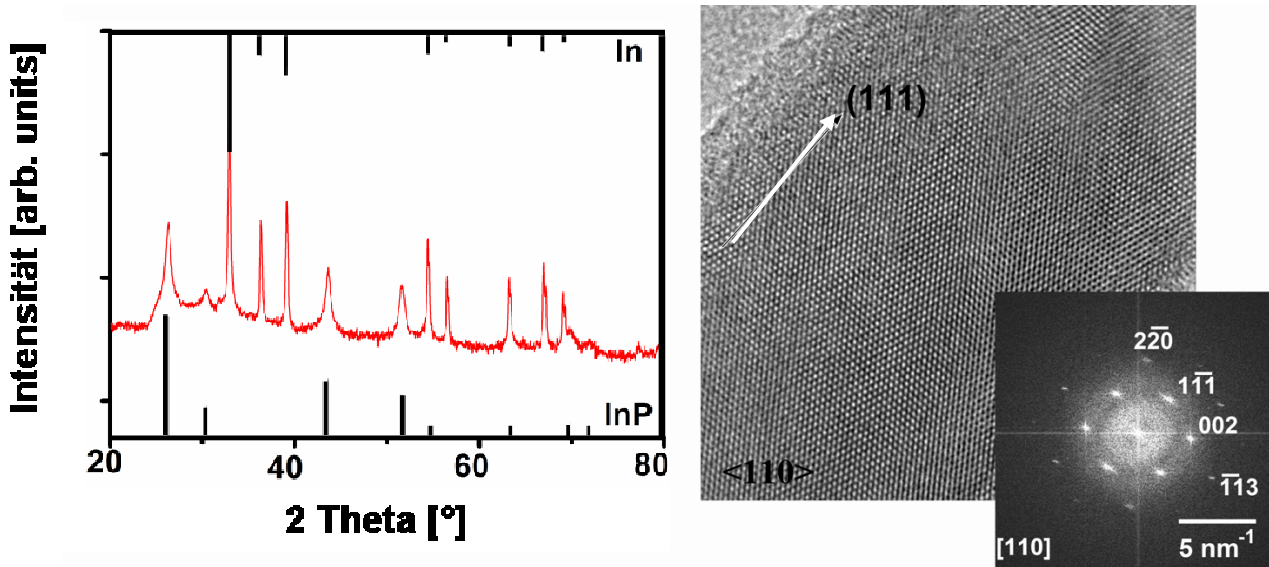


Abb. 4.6.1-1: links XRD Diffraktogramm von In/InP Nadeln (Mitte), InP (unten), und purem In (oben), rechts HRTEM Aufnahme von einer InP Nadel in $\langle 110 \rangle$ Orientierung mit einer Wachstumsrichtung entlang der (111) Achse (Pfeil) und der korrespondierenden FT (Inset)

Ferner wurde die Grenzfläche des Indiumkeims zur InP Nadel untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich hierbei auf eine phänomenologische Untersuchung beschränkt. Der Durchmesser der Nadeln an der Grenzfläche zum Keim war immer geringer als der Durchmesser des Keims. Üblicherweise konnte ein Verhältnis von 1:3 nachgewiesen werden. Die polykristallinen Indiumkeime haben vorzugsweise eine $[002]$ Orientierung an der Grenzfläche zur Nadel (s. Abb. 4.6.1-2a unteres FFT). Während der Synthese ist der Keim aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen flüssig. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich das Gitter des Keims während des Abkühlens am Gitter des bei diesen Temperaturen festen InP orientiert. In Abbildung 4.6.1-2b ist eine hochaufgelöste TEM-Aufnahme der aufeinandertreffenden Kristallebenen gezeigt. Es ist die $[110]$ Orientierung des

Zinkblende-Kristallgitters der InP Nadel zu erkennen, sowie die (002) Abstände der kristallinen Domäne des Indiums.

Es konnte ferner Abstände von 2.93 Å auf den Oberflächen der Keime nachgewiesen werden. Dieser Abstand kann keinem Indiumabstand zugeordnet werden. Allerdings entspricht er dem [200] Abstand des InP. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich eine dünne Schicht von InP auf den Keimen befindet.

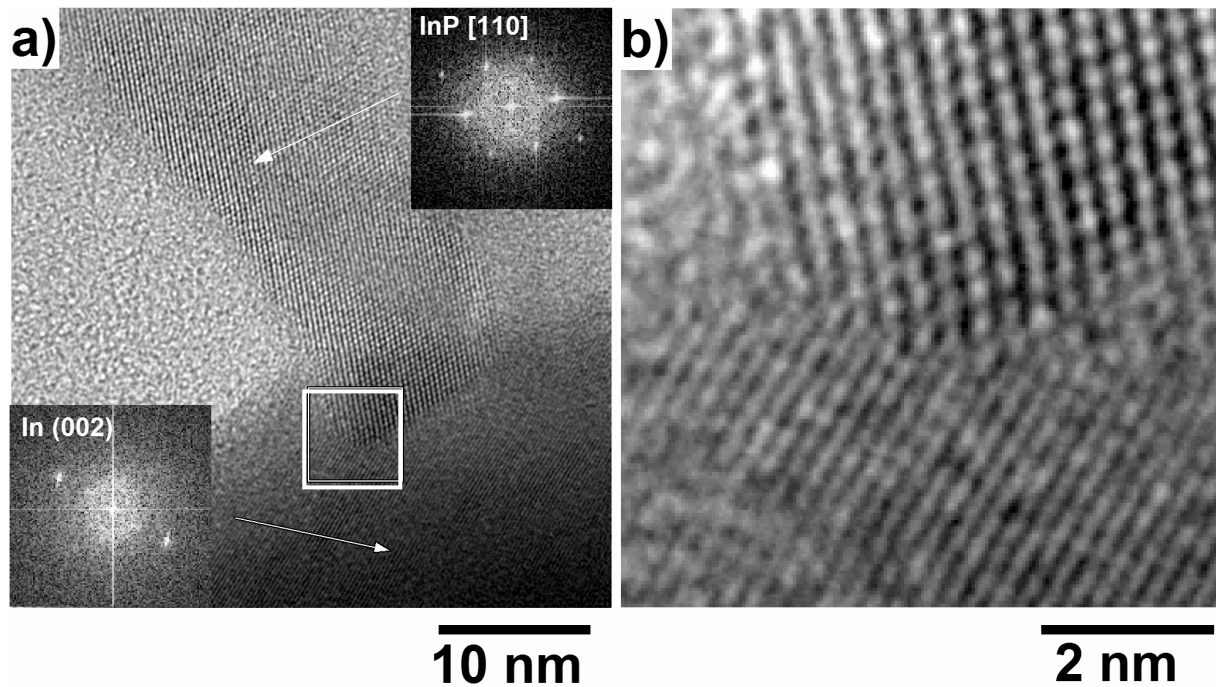


Abb. 4.6.1-2a HRTEM Aufnahme der In/InP Grenzfläche mit einer FFT von InP [110] (oben) und einer FFT In (002) (unten), b) Vergrößerung des Ausschnitts in 4.6.1-2 a

4.6.2 Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Nadelwachstum

Es konnte bereits gezeigt werden, daß die Reaktivität von TOP durch die Reaktionstemperatur drastisch beeinflusst werden kann (siehe Kap.4.1.2). Daraus sollte ein vergleichbarer Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Synthese der In/InP Nanonadeln resultieren. Im optimalen Temperaturbereich (T_{opt}) sollten die Freisetzung des P und die Wachstumsrate der Nadel ausgeglichen sein, was die Ausbildung einer individuellen Nadel pro Keim forcieren sollte. Im Temperaturbereich unterhalb des Optimums ($T < T_{opt}$) wird eine langsame Zersetzung des TOPs mit einer einhergehenden geringen Phosphorbildung erwartet. Daraus sollte eine regellose Nukleation resultieren, was ein polymorphes Produkt begünstigt. Überschreitet man

die optimale Bildungstemperatur ($T > T_{\text{opt}}$) für eine Nadel, sollte das Wachstum mehrerer Nadeln an einem Indiumkeim bevorzugt werden. Ist ein Maximum an Reaktivität erreicht mit zusätzlich hoher Phosphorfreisetzung sollte dies zu einem Aufbrauchen der Indiumkeime führen und die Bildung von InP Drähten oder im Extremfall InP Nanokristallen begünstigen.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der InP-Nadelsynthese wurde ein Temperaturbereich von 150 bis 300 °C getestet. Eine Synthesetemperatur von 300 °C führte zu einem schnellen Verlauf der Reaktion. Die Lösung verfärbte sich innerhalb einer Minute von farblos über gelb, orange, braun zu trüb grau. Die TEM-Aufnahme nach 17 Minuten Reaktionszeit zeigt polydisperse Indiumkugeln mit Durchmessern von 80-290 nm, an denen wurzelartige InP Strukturen gewachsen waren (Abb. 4.6.2-1a). Die Mehrheit der Indiumkeime trug mehr als eine individuelle Nadel. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf 200 °C verlangsamte die Reaktion deutlich. In den ersten Minuten der Reaktion war kein Farbwechsel zu erkennen. Erst nach 21 Minuten war es möglich, aus der trüb grauen Reaktionslösung Nanonadeln zu isolieren, deren Indiumkeimdurchmesser zwischen 80 - 130 nm lagen. Größtenteils war an den Keimen nur eine individuelle gerade Nadel gewachsen, die mehrere μm Länge hatte (Abb. 4.6.2-1b). Ein Absenken der Reaktionstemperatur auf 150 °C in den Bereich des Schmelzpunktes von Indium ($\text{mp}(\text{In})=156 \text{ °C}$) führte zu deutlich längeren Reaktionszeiten. In vergleichbaren Zeiträumen war keine Reaktion wahrzunehmen. Erst nach 22 h war es möglich, Indiumkeime mit einem Durchmesser bis zu 600 nm zu isolieren, an denen InP Strukturen gewachsen waren (Abb. 4.6.2-1c), die sowohl strukturierte geradlinige Bereiche aufwiesen, wie regellose wurzelartige Bereiche.

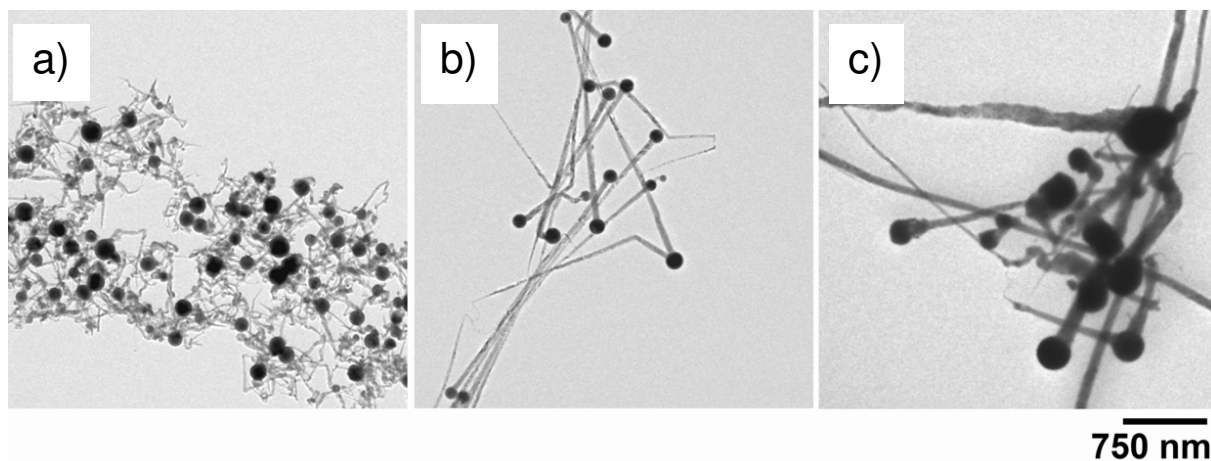


Abb. 4.6.2-1: Übersicht der TEM Bilder von In/InP Nadeln synthetisiert bei a) 300 °C nach 17 min, b) 200 °C, nach 21 min, c) 150 °C, nach 22 h

Das Wachstum der Nadeln wird durch die Präsenz der In^0 Keime bestimmt. Auf der einen Seite ist deren Oberfläche notwendig für den katalytischen Bruch der P-C-Bindung in TOP. Auf der anderen Seite sind sie die Voraussetzung für das Wachstum nach dem SLS Mechanismus.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Zersetzung des InMe_3 langsam (Zersetzungstemp. ca 125 °C). Daraus folgt, dass sich in der ersten Phase der Reaktion wenig freies Indium in der Lösung befindet. Somit ist es dem System nicht möglich, einzelne isolierte In^0 Keime zu erzeugen. Im Verlauf der Reaktion überschreitet die In^0 Konzentration ein kritisches Maß und es bilden sich In^0 Keime, an deren Oberfläche dann das Wachstum der Nadeln erfolgt.

Die großen Durchmesser der Indiumkeime sowie das Wachsen wurzelartiger Bereiche der Nadeln lassen auf eine geringe Reaktivität des TOPs bei 150 °C schließen. Die gezeigten Ergebnisse weisen auf einem Temperaturbereich kleiner T_{opt} hin.

Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das InMe_3 schnell und vollständig. Das schnellere Wachstum der Nadeln und die kleineren Keimdurchmesser lassen auf eine höhere Reaktivität von TOP bei hohen Temperaturen schließen. Die Bildung einzelner strukturierter Nadeln an je einem Indiumkeim deutet auf eine Temperatur nahe der optimalen Temperatur hin.

Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 300 °C übersteigt die Bildungsrate von InP die Wachstumsrate einer einzelnen Nadel. Hieraus resultiert ein Wachstum von mehreren Nadeln an einem Keim. Offensichtlich ist der Bereich $T > T_{\text{opt}}$ erreicht.

Die Temperaturabhängigkeit der entstehenden Produkte steht im Einklang mit dem angenommenem Modell.

4.6.3 Wachstumskinetik

Alle kinetischen Untersuchungen wurden bei einer Reaktionstemperatur nahe T_{opt} bei 200 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Zersetzung des InMe_3 ausreichend schnell und die Reaktivität des TOPs ausreichend hoch (s. a. Kap 4.6.2).

Während des Reaktionsbeginns wurden keine isolierbaren Partikel gebildet. Erst nach 18 Minuten trat ein schneller Farbwechsel auf. Zu diesem Zeitpunkt konnten kleine Nadeln mit einer maximalen Länge von 700 nm isoliert werden. Der Durchmesser der Indiumkeime war unterhalb von 100 nm (Abb. 4.6.3-1a). Innerhalb der nächsten 2 Minuten wuchsen die Nadeln auf einige μm Länge an. Der Durchmesser der Indiumkeime wuchs im gleichen Zeitabschnitt ebenfalls (Abb. 4.6.3-1b). Es ist also festzuhalten, dass das freie In^0 in der Lösung sowohl als Quelle für das sich bildende InP diente, als auch als In-Quelle für ein Anwachsen der Keime.

Nach 21 Minuten beträgt die Länge der isolierten Nadeln einige μm . Die Anzahl von Indiumkeimen, an denen sich mehrere Nadeln befanden, nahm nach 31 Minuten zu. Die Reaktion galt daher als beendet (Abb. 4.6.3-1c). Offensichtlich wird es mit fortschreitender Reaktionszeit wahrscheinlicher, dass sich einzelne Nadeln zu mehreren Nadeln zusammenfügen.

Erstaunlicherweise war es zu keinem Zeitpunkt der Reaktion möglich, einzelne In^0 Keime zu isolieren. Es wird angenommen, dass die katalytische Zersetzung des TOP während oder parallel zur Bildung der In-Keime einsetzt bzw. dass sehr wenige Indiumatome ausreichen, um eine katalytische Spaltung der P-C Bindung des TOPs zu erreichen. Der freiwerdende Phosphor reagiert instantan zu InP mittels des SLS-Mechanismusses.

Durch den hohen Phosphorüberschuß ist eine ausreichend starke Belegung der sich bildenden Metalloberfläche gewährleistet. Das führt auf der einen Seite zu einer Stabilisierung der In-Sphären in der Lösung und auf der anderen Seite zu einer ausreichend hohen Konzentration an TOP an der Oberfläche des Indiumkeims, um freies Phosphor zu bilden.

In einem Blindexperiment bei dem TOP durch ODE ersetzt wurde, konnten keine Indiumkeime isoliert werden. Stattdessen bildete sich makroskopisches Indium. Es ist daher anzunehmen, daß die Menge an zugesetztem TOPO allein nicht ausreicht, um isolierte Indiumkeime zu stabilisieren.

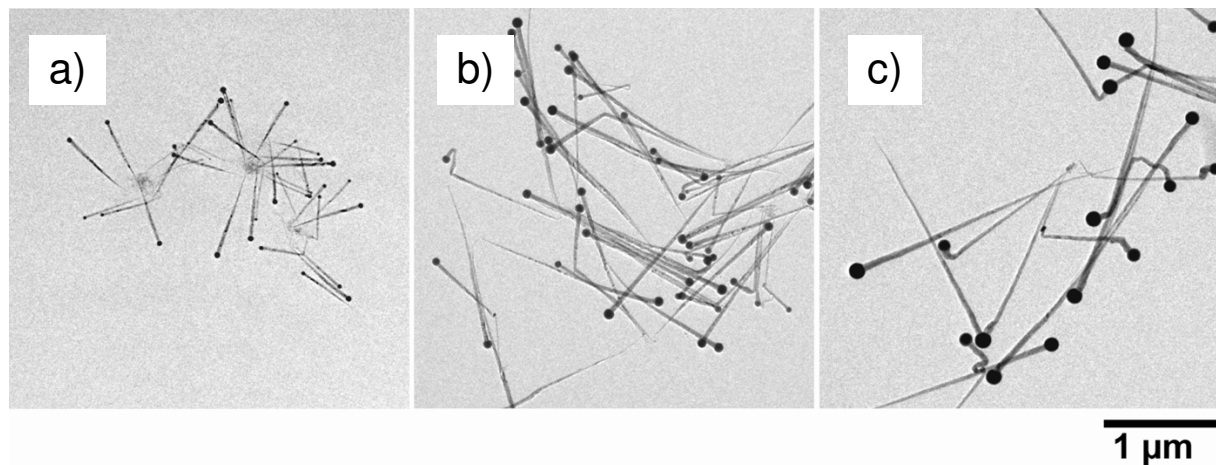


Abb. 4.6.3-1: TEM Übersicht von In/InP Nadeln synthetisiert bei 200°C.
Probenentnahme nach a) 18 min, b) 21 min, und c) 31 min

4.6.4 Einfluss der Metallkonzentration

Um ein besseres Verständnis der Reaktion zu erhalten, wurde das Verhältnis von In:P bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C variiert. In einer typischen Synthese (Kap 4.6.2) beträgt das molare Verhältnis des eingesetzten InMe_3 zu TOP ca 1:100. Reduzierte man die Metallkonzentration auf 1:250, so führte dies zu kleineren Indiumkeimen an denen sowohl strukturierte gerade Nadeln als auch unförmige Bereiche entstanden (Abb. 4.6.4-1a). Durch eine weitere Reduzierung der Metallkonzentration auf 1:300 konnten InP Drähte, an denen keine In-Keime mehr anhafteten, erzeugt werden (Abb. 4.6.4-1b). Vermutlich wurden die entstandenen

Indiumkeime während des Wachstumsprozesses von dem gebildeten Phosphor komplett zu InP umgesetzt und somit aufgebraucht. Reduzierte man die Menge des eingesetzten Indiums unter 0.025 mmol (1:500) konnten keine Nadeln oder Drähte isoliert werden. Die Lösung verfärbte sich innerhalb von 16 Stunden von farblos über gelb, orange zu intensiv rot und braun (s. Abb. 4.6.4-2). Aufgrund des zu erwartenden Größenquantisierungseffektes von halbleitenden Nanokristallen kann dies ein Zeichen für ein Wachstum von InP Nanopartikeln während der Synthese darstellen. Aus der klaren Lösung konnten mittels Fällungsreagenzien InP Partikel isoliert werden (a. Abb. 4.6.4-1c). Diese wiesen allerdings einen hohen amorphen Anteil auf und waren in einem Größenbereich von 3 - 5 nm. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 Stunden bei 200 °C erzeugte keine Änderung im Blick auf die Größe und die Kristallinität der Probe. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 300 °C konnte die Reaktion beschleunigt werden, aber auch hierbei gab es keine Verbesserung bzgl. der Kristallinität und der Größeneinstellung der entstehenden Partikel.

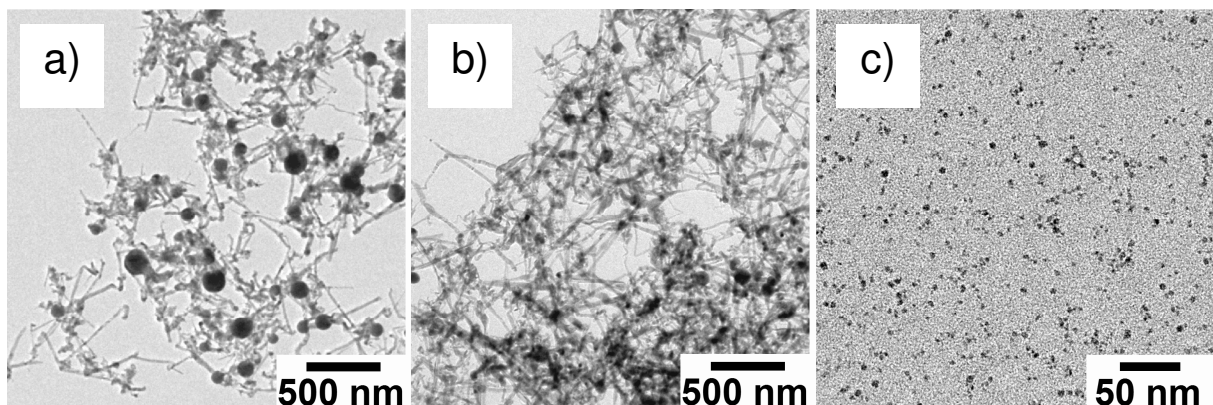


Abb. 4.6.4-1: TEM Bilder von InP Synthesen mit variierenden molaren Verhältnissen von In:TOP bei 200 °C. (a) 1:250, (b) 1:300, and (c) 1:500. c)

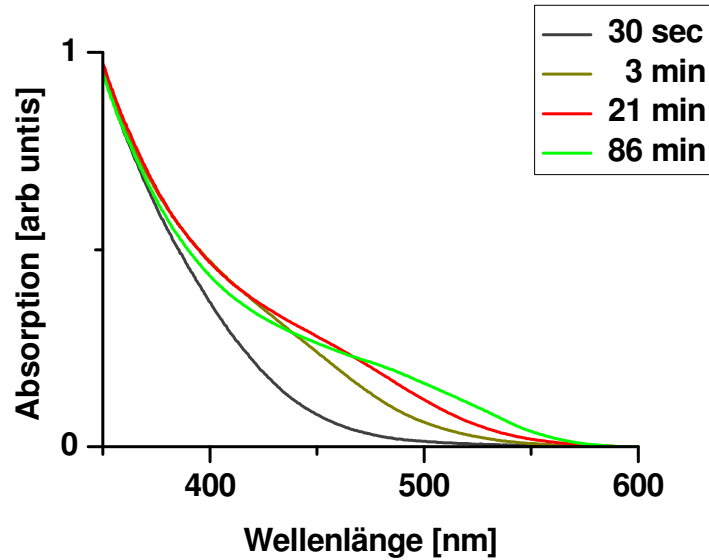


Abb. 4.6.4-2: Absorptionsspektren InP-Nanokristalle aufgenommen zu unterschiedlichen Reaktionszeiten

Es wurde außerdem die TOP Konzentration auf 10% der sonst eingesetzten Menge reduziert. Bei 200 °C wurden in eine Mischung von 10 ml ODE, 1 g TOPO und 1 ml TOP 0.25 mmol InMe₃ in 1 ml ODE injiziert. Nach 100 Minuten konnten allerdings nur unstrukturierte Indiumaggregate isoliert werden (durch EDX bestimmt). Es kann davon ausgegangen werden, dass ein großer Überschuss von TOP vorhanden sein muss, um

- a) die In Keime zu stabilisieren und deren Agglomeration zu makroskopischen Strukturen zu unterbinden
- b) eine ausreichende Quelle an Phosphor darzustellen.

Der stabilisierende Einfluss von TOPO hingegen wirkt auf die Morphologie der wachsenden Nadeln.

4.6.5 Elektrische Charakterisierung

Die folgenden Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit J. Prof. Christian Klink. Aufgrund ihrer Kopf-Schwanz-Morphologie sind die Nadeln für eine Nutzung als elektronisches Bauelement sehr geeignet. Ein Blick auf die beteiligte Austrittsarbeit (E_F) des Indium (3.8 eV)²¹ und Elektronenaffinitäten des InP (4.4 eV)²² zeigt, dass sich zwischen dem In-Kopf und dem InP-Schwanz ein Ohm'scher Kontakt ausbilden müsste. Hingegen sollte ein Übergang vom InP zu einer Goldelektrode

(Austrittsarbeit Au: 5.1 eV)²³ eine Schottky Barriere darstellen. Hier bildet sich aufgrund der unterschiedlichen Energielevels eine Verarmungszone an Elektronen aus, was zu einer Bandverbiegung führt. Eine Darstellung der Energielevel und der Bandverbiegung ist in Abb. 4.6.5-1 gezeigt.

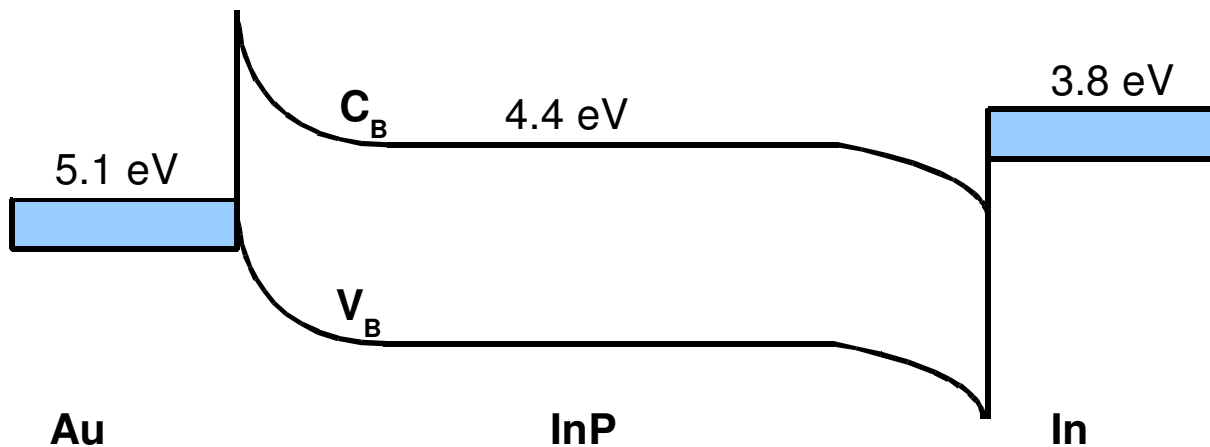


Abb. 4.6.5.-1: Schematische Darstellung der Bandverbiegungen und beteiligten Energielevels einer Baueinheit aus Au/InP/In

Variiert man nun die an eine Nadel angelegte Spannung, so resultiert daraus entweder eine schmale Barriere (Abb. 4.6.5-2 oberhalb der gestrichelten Linie) oder eine breite Barriere (Abb. 4.6.5-2 unterhalb der gestrichelten Linie). Im ersten Fall kann eine Erniedrigung der Spannung zu einem erhöhten Stromfluss führen, da die Schottky Barriere schmaler wird und somit ein Tunneln der Elektronen ermöglicht. Im zweiten Fall können Elektronen durch den Halbleiter emigrieren, sobald die angelegte Spannung die Schottky Barriere übertrifft.

Für die Strom-Spannungsmessungen wurden die Nadeln in Toluol suspendiert und auf vorher hergestellten Goldstrukturen getropft. Überbrückt eine Nadel nun zwei Goldelektroden, so sollte daraus eine Schottky Diode resultieren.

In Abb. 4.6.5-3 sind die drei interessantesten Fälle illustriert. Im Fall a) überbrückt die Nadel nur mit dem Halbleiterteil die beiden Elektroden. Eine Nadel die mit dem Kopf eine Elektrode kontaktiert und mit dem Schwanz eine zweite ist im Fall b) gezeigt. Als letztes ist im Fall c) die Möglichkeit dargestellt, dass mehrere Nadeln die Elektroden überbrücken können. Hier ist der antiparallele Fall gezeigt.

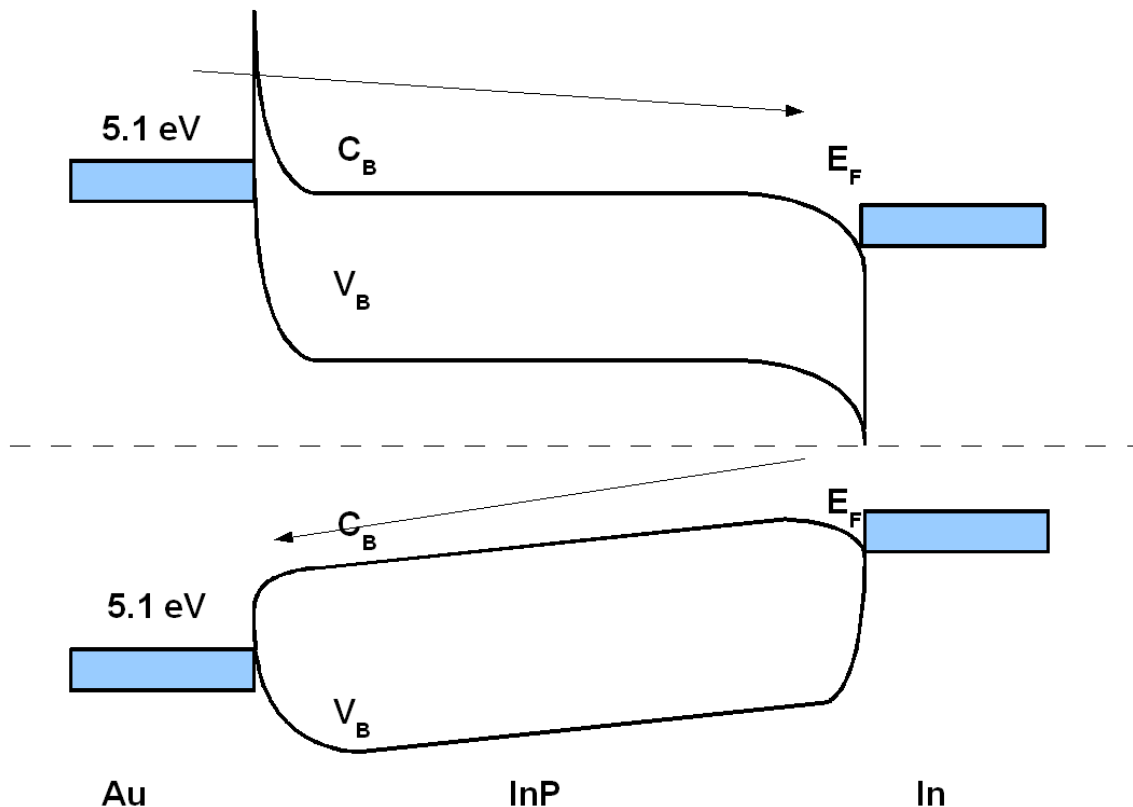


Abb. 4.6.5-2 schematische Darstellung des Verhalten der Schottky Barriere eines Bauelements bestehend aus einer In/InP Nanonadel und einer Goldelektrode bei unterschiedlichen Spannungen

Im ersten Fall ergeben sich zwei Schottky Barrieren an den Elektroden. Es war nicht möglich, einen Strom bei einer Spannungsänderung von -12 V bis +12 V zu messen (s. Abb. 4.6.5-3). Das Signal verblieb im Bereich des Rauschens. Im zweiten Fall konnte eine asymmetrische Strom-Spannungskurve gemessen werden, wie sie für eine Schottky Diode erwartet werden kann. Bei negativen angelegten Spannungen setzte ein Stromfluss bei -3 V ein und erreichte 62.9 pA bei -12 V. Hierbei handelt es sich um eine klassische Schottky Barriere in der der Stromfluss durch das Überwinden der Schottky Barriere entsteht. Bei positiven angelegten Spannungen war der zu beobachtende Stromfluss deutlich geringer. Er begann bei +7 V und erreichte 4.2 pA bei +12 V. Hierbei durchtunnelten die Elektronen die Barriere. Das asymmetrische Verhalten ist in der Ungleichheit der elektronischen Bandanordnung an den Kontakten begründet.

Eine nahezu symmetrische I-V Kurve konnte hingegen im Fall der beiden antiparallel überbrückenden Nadeln gemessen werden. In beide Richtungen blockte jeweils eine Nadel den Strom und die andere Nadel leitete.

Der höhere Stromfluss im Vergleich zu Fall 2 könnte zum einen an der Addition der Ströme durch das Tunneln der Elektronen der „blockierenden“ Nadel und dem Stromfluss der „leitenden“ Nadel begründet sein und zum anderen an unterschiedlichen Kontaktwiderständen der Nadeln mit den Goldelektroden im Vergleich zu Fall 2. Um die unterschiedlichen Charakteristiken der Strom-Spannungskennlinien in den verschiedenen Konfigurationen deutlicher zu machen, wurden die Strom-Spannungskennlinien zusätzlich logarithmisch aufgetragen (s. Abb. 4.6.5-4).

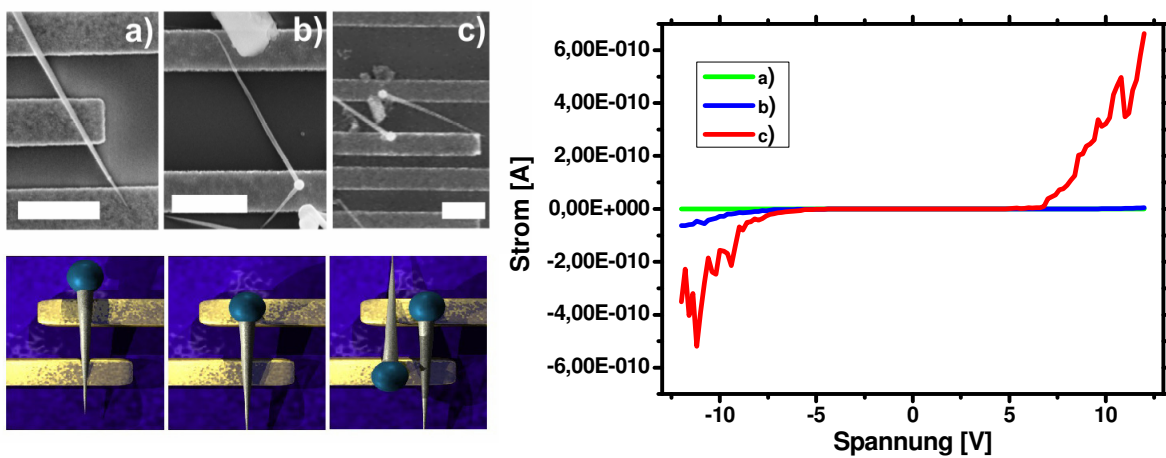


Abb. 4.6.5-3: Zeigt die drei unterschiedlichen Konfigurationen von In/InP Nadeln auf Goldelektroden, a) nur der InP Teil überbrückt die Goldelektroden, b) eine Nadel überbrückt mit dem Kopf und dem Schwanz die Elektroden c) 2 Nadeln überbrücken die Elektroden (antiparallel) SEM Aufnahmen der realen gemessenen Nadeln die *Scalebar* entspricht $1\mu\text{m}$, rechts die dazugehörigen Transportmessungen lineare Skala

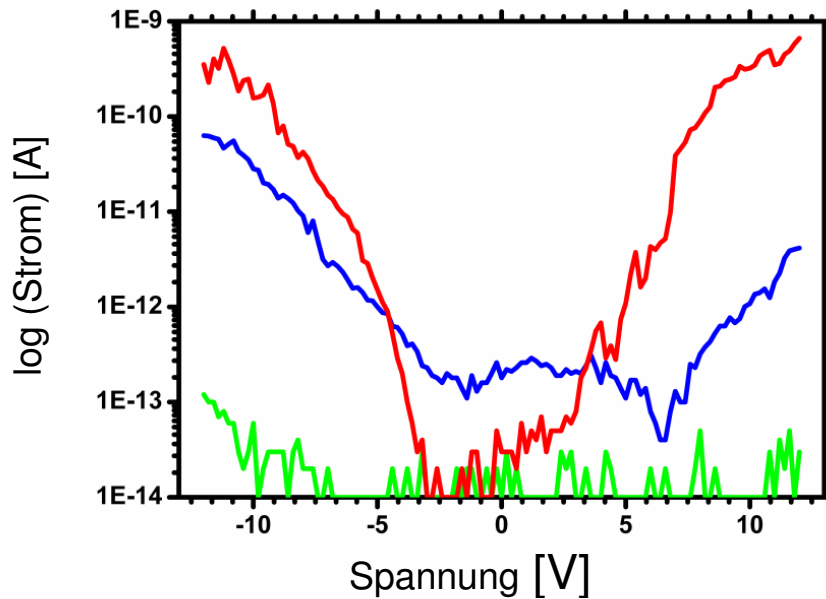


Abb. 4.6.5-4: Stromfluss der In/INP Nadel in den drei Konfigurationen Auftragung in logarithmischer Skala

Das bisherige Verfahren, um die Nadeln auf die Goldstrukturen aufzubringen, birgt die Gefahr hoher Kontaktwiderstände zum einen durch die angelagerten Stabilisatoren der Synthese zum anderen durch einen nicht optimalen Kontakt der runden Nadelquerschnitte mit den planen Goldelektroden. Um dieses Problem zu minimieren, wurde eine neue Methode der Kontaktierung verwirklicht. Hierbei wurden die Nadeln auf einen, mit einer 100 nm dicken SiO_2 -Schicht überzogenen, Silizium Chip getropft. Danach wurden mittels Elektronenstrahl-Lithographie die Goldelektroden aufgebracht. Aufgrund der hohen Temperaturen während der Lithographie ergibt sich ein direkter Kontakt zwischen der Goldelektrode und der Nanonadel (s. Abb. 4.6.5-5).

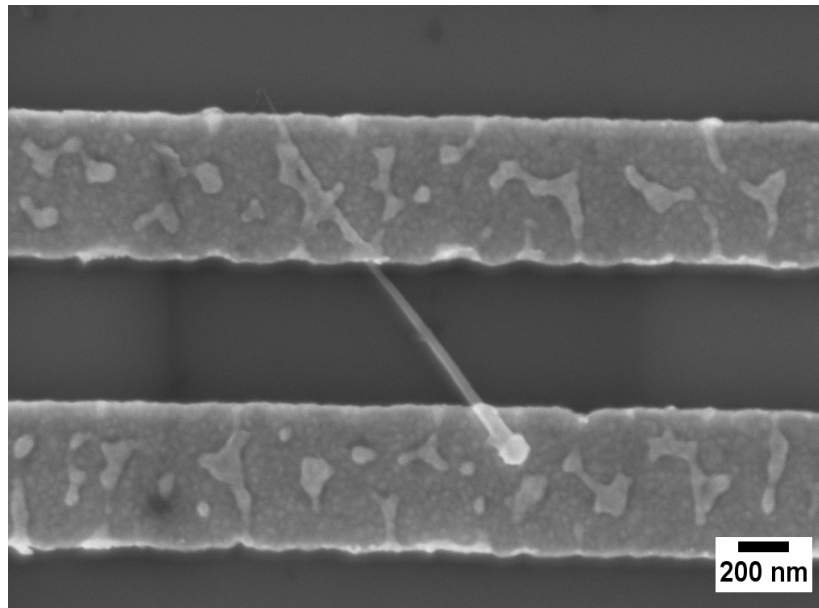


Abb 4.6.5-5 SEM Aufnahme einer In/InP-Nanonadel mit nachträglich aufgebracht Goldelektroden

Die so erzeugten Strukturen zeigten das charakteristische Diodenverhalten ohne Hysterese. (Fig. 4.6.5-6a). Dies ist auf die Optimierung der Kontakte zwischen der Nanonadel und den Elektroden zurückzuführen. Innerhalb der elektronischen Baueinheit gibt es keine beeinflussenden Widerstände. Im Vergleich zu den vorherigen gezeigten Ergebnissen war hier bei deutlich geringeren negativen Spannungen ein Stromfluss zu beobachten.

Das Silizium-Substrat kann bei diesem Aufbau als *Gate*-Elektrode fungieren, die die Menge an Ladungsträgern im Halbleitermaterial beeinflussen kann. So können positive *Gate*-Spannungen (V_g) mehr Ladungsträger erzeugen, was zu einem höherem Stromfluss führt. Negative *Gate*-Spannungen hingegen, schalten die Diode aus, da keine Ladungsträger mehr im Leitungsband vorhanden sind. Abbildung 4.6.5-5a zeigt das Diodenverhalten in Abhängigkeit der *Gate*-Spannung. Bei Spannungen unter -10 V schaltete das Modul in den *Off* Modus, ab 0V wurde der *On* Modus erreicht. Die hier zu beobachtende Hysterese der Messungen ist vermutlich auf Gitterfehlstellen innerhalb einer dünnen Oxidschicht auf der Oberfläche der InP Nadel zurückzuführen. Diese entsteht vermutlich während der Aufarbeitung aus der indiumreichen Oberfläche der Nanonadeln.

In Abbildung 4.6.5-6b ist die *Gate*-Spannung variiert worden bei konstant gehaltener Spannung zwischen den Elektroden (V_{ds}). Negative *Gate*-Spannungen verringern

den Stromfluss deutlich, wohingegen positive *Gate*-Spannungen zu einer Erhöhung des Stromflusses führen. Durch eine positive *Gate*-Spannung werden im Halbleiterteil der Nadeln mehr Elektronen in das Leitungsband gehoben. Hierdurch kommt es zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Nanonadel.

Die Charakteristik der Messungen (Asymmetrie) legt nahe, dass die Nadeln n dotiert sind. Eine mögliche Erklärung wäre eine Dotierung durch In^0 . Während des schnellen Wachstums der Nadeln könnte In^0 in den Kristallverbund inkorporiert worden sein. Dies deckt sich zudem mit den angefertigten EDX Messungen (s. Kap. 4.6.1). Man kann also schlussfolgern, dass ein kleiner Teil des überschüssigen gemessenen Indiums dotierend wirkt, der andere Teil wird sich vermutlich auf der Oberfläche der Nanonadel befindet. Die hier gezeigten Ergebnisse veranschaulichen eine Nutzung dieser Nadeln nicht allein als Schottky Diode, sondern als fertiger Schottky Transistor.

Transistoren zeichnen sich dadurch aus, nur unter bestimmten Bedingungen Strom zu leiten. Sie bestehen aus drei Elektroden (*Source*, *Drain*, *Gate*). Die *Gate*-Elektrode dient hierbei als Schaltungszentrale ob Strom fließt oder nicht. Transistoren werden in vielerlei Hinsicht in der Digitaltechnik eingesetzt als Speicher, *Controler*, Prozessor usw. Die Entwicklung von Transistoren, die auf InP Strukturen basieren, ist ein aktuelles Forschungsfeld.²⁴

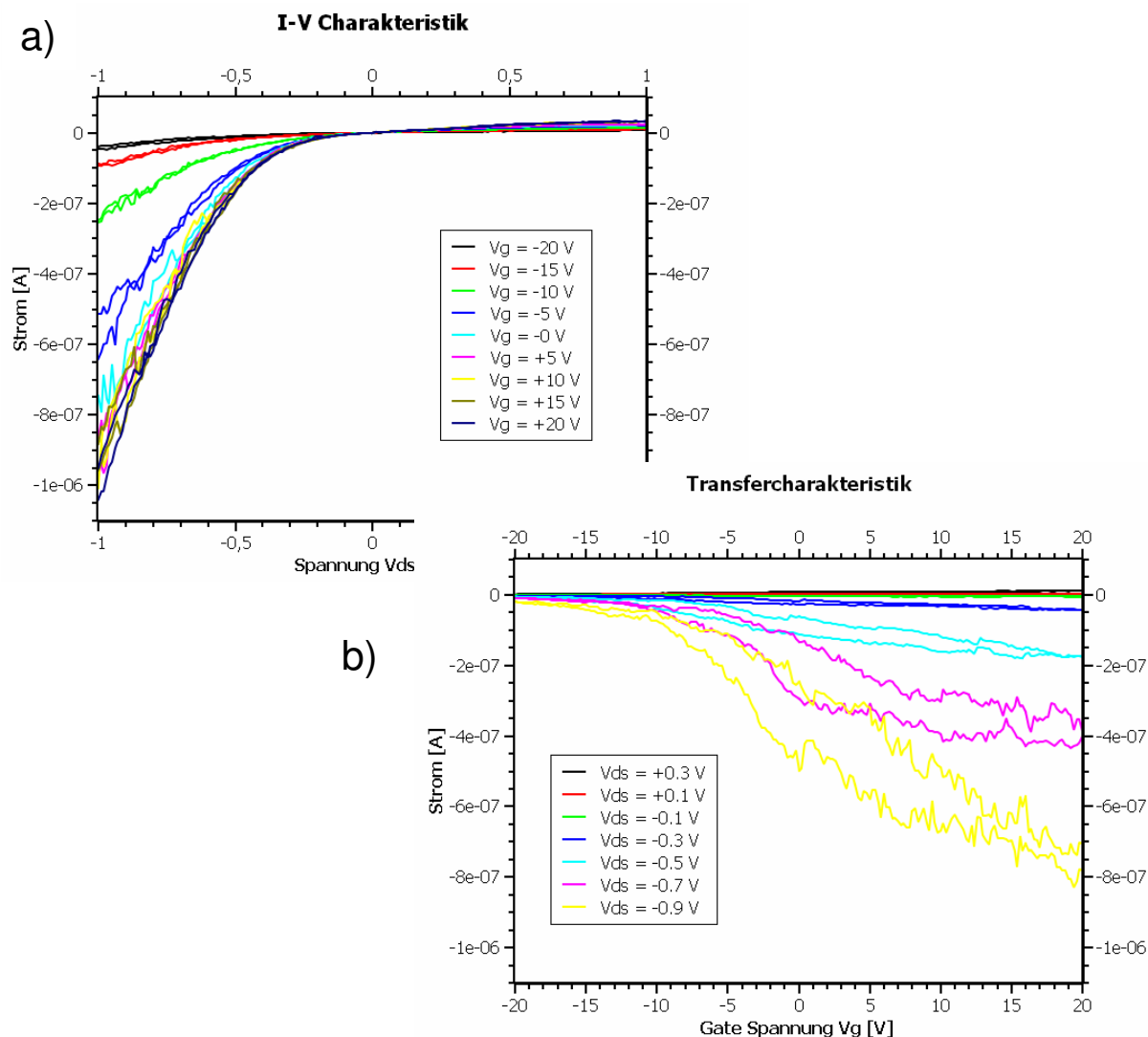


Abbildung 4.6.5-5: a) *Output* Charakteristik der Nanonadel in einer dreiterminal Feldeffekttransistorkonfiguration. b) Transfercharakteristik bei unterschiedlichen Gatespannungen (bidirektionale Durchläufe).

Referenzen

- 1 Eschenbroich, C. Organometallchemie, 6, Vieweg+Teubner Verlag, **2007**, 33.
- 2 Eisch, J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84 (19), 3605 - 3610.
- 3 Jain, V. K. *Bull. Mater. Sci.*, **2005**, 28, 313 - 316.
- 4 Sigl M.; Schier, A.; Schmidbaur H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 203 - 210.
- 5 Khanna, P. K.; Jun, K.-W. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 92, 54 - 58.

- 6 Timoshkin, A. Y., Suvorov, A. V., Bettinger, H. F., Schaefer H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5687 - 5699.
- 7 Duffy, S.; Nolan, P. F.; Rushworth, M. A.; Leese, A. B.; Jones, A. C. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **1997**, 7, 233 – 240.
- 8 Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P. *J Phys. Chem*, **1996**, 100, 7212 - 7219.
- 9 Yin, Y.; Erdonmez, C. K.; Cabot, A.; Hughes, S.; Alivisatos, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1389 - 1399.
- 10 Talapin, D., *J Phys. Chem B*, **2002**, 106, 12659 - 12663.
- 11 Kuno, M.; Fromm, D. P.; Gallagher, A.; Nesbitt, D. J.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *Nano Lett.*, **2001**, 10, 557 - 564.
- 12 Klostranec, J. M.; Chan, W. C. W. *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1953 - 1964.
- 13 Jevasuwan, W.; Thainoi, S.; Kanjanachuchai, S.; Ratanathammaphan, S.; Panyakeow, S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2007**, 959, M17-18.
- 14 Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2009**, 17, 85 - 94.
- 15 Chanaewa, A. Diplomarbeit : Herstellung und Charakterisierung von Hybrid-Polymerfilmen mit CdSe–Nanokristall–Kohlenstoffnanoröhren–Kompositen, **2007**, Hamburg.
- 16 Vogel, R.; Hoyer, P.; Weller, H. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 3183 - 3188.
- 17 Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Paul Alivisatos, A. P. *Science*, **2007**, 295, 2425 - 2427.
- 18 Singh, N.; Khanna, P. K. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chemistry* **2007**, 37, 367-371.
- 19 Henkes, A. E.; Schaak, R. E.; *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4234 - 4242.
- 20 Khanna, P. K.; Jun, K.-W. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 92, 54 - 58.
- 21 Williams, R. H.; Varma, R. R.; McKinley, A. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1977**, 10, 4545 - 4557.
- 22 Fischer, T. E. *Phys. Rev.*, **1962**, 142, 519 - 523.
- 23 Michaelson, H.B. *IBM J. Res. Develop.*, **1978**, 22, 72 - 80.
- 24 Nilsson, H. A.; Duty, T.; Abay, S.; Jakob, C. W.; Wagner, B.; Thelander, C.; Delsing, P.; Samuelson, L. *Nano Letters* **2008** 8 , 872 - 875.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige ungefährliche und kostengünstige Syntheseroute für III-V halbleitende Nanokristalle entwickelt. Diese Syntheseroute weist deutliche Vorteile in Bezug der erreichbaren Durchmesser der entstehenden Nanokristalle und der Durchführung der Synthese (schnelle Reaktionszeiten) gegenüber der etablierten Dehalosylierungsreaktion zu InP und InAs Nanokristallen auf. Ferner konnten auf diesem Weg, bisher durch kolloidale Synthesemethoden nicht darstellbare, kristalline GaAs und GaP Nanokristalle erzeugt werden.

Diese neuartige Syntheseroute beruht auf einer Transmetallierungsreaktion eines Metallhalogenids (InX_3 , GaX_3) mit Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Trioctylphosphin zu Phosphiden oder mit Magnesiumarsenid zu Arseniden. Das Butyllithium wird hierbei kontinuierlich zugetropft. Daraus resultiert ein nicht klassischer Wachstumsmechanismus (vgl. Separation von Nukleation und Wachstum) der Nanokristalle.

Um die gewünschten III-V halbleitenden kristallinen Nanopartikel zu erzeugen, muss durch eine geeignete Wahl der Reaktionsparameter eine Balance zwischen der Freisetzung des Metalls und der Reaktionsrate der P/As-Quelle gewährleistet werden. Die einflussreichsten Parameter waren hierbei die Reaktionstemperatur, das Verhältnis von Metall zu P/As-Quelle, das eingesetzte Metallhalogenid, sowie die Tropfrate der Butyllithiumlösung.

Es konnte gezeigt werden, dass Temperaturen von $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt wurden, um die P/As-Quellen zu aktivieren. Der Einfluss des Verhältnisses von Metall zu P/As-Quelle wurde anhand der Variation von eingesetzter Ga zu As Menge untersucht. Bei einem Überschuss der Metallquelle und bei äquimolaren Mengen von Ga zu As bildeten sich, neben GaAs Nanokristallen, individuelle Galliumsphären sowie Ga/GaAs Kompositstrukturen. Dies weist auf das Vorhandensein einer zu hohen Metallkonzentration in der Lösung hin. Lediglich der Einsatz eines Unterschusses an Gallium führte zu einem einheitlichen Produkt aus GaAs Nanokristallen.

Durch die Variation der Metallhalogenide war es möglich Nanostrukturen unterschiedlicher Größe und Morphologie zu erzeugen. Die Form und Größe der entstehenden Partikel variierten von kleinen sphärischen Nanokristallen (Reaktion von: InF_3 , InCl_3 mit TOP oder GaCl_3 mit Mg_3As_2) über das Auftreten elongierter

Stäbchenstrukturen (Reaktion von InBr_3 mit TOP) zu elongierten Produkten von mehreren μm Länge (Reaktion von: InI_3 mit TOP und GaI_3 mit Mg_3As_2). Dies ist auf die unterschiedliche Stärke der Abgangsgruppen zurückzuführen. Erwartungsgemäß reagierten die Fluoride weniger stark als die Iodide, was im Falle einer Reaktion von GaF_3 mit Mg_3As_2 sogar zur Unterbindung der Reaktion führte.

Ferner war es durch die Änderung der Tropfrate der BuLi-ODE-Mischung möglich, unterschiedliche Morphologien der entstehenden Produkte zu erzeugen. Bei langsamen Tropfraten von 2.5 ml/h und 5 ml/h konnten Nanokristalle mit einem Durchmesser bis zu 20 nm isoliert werden. Erhöhte man die Tropfrate stiegen die Durchmesser der entstehenden Produkte an, was im Falle einer Tropfrate von 15 ml/h bei einer Reaktion von InCl_3 mit TOP zu einer Bildung von makroskopischen Produkten führte.

Des Weiteren wurde eine neue Darstellungsrouten von In/InP Kompositstrukturen in dieser Arbeit gefunden. Durch Injektion einer indiumhaltigen Organometallverbindung (InMe_3) in ein heißes Gemisch aus TOP/TOPO war es möglich In/InP Nanonadeln in einem Schritt darzustellen. Die erzeugten Kompositstrukturen wuchsen nach dem SLS Mechanismus, wobei das InMe_3 sowohl als Quelle für die Indiumkeime als auch als Quelle für die InP Nadeln diente. Die Kinetik des Nadelwachstums wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das Wachstum der Nadel parallel zur Keimbildung einsetzte. Im weiteren Verlauf der Reaktion wuchsen dann sowohl die Nadeln als auch die Metallkeime durch das Aufbrauchen der vorhandenen Indiumquelle. Durch Variation der Konzentrationen war es möglich In/InP Nanonadeln, InP Nanodrähte und InP Nanokristalle zu erzeugen.

Die dargestellten III-V halbleitenden Nanostrukturen wurden im Hinblick auf eine mögliche Anwendung im Bereich des *Biolabelings*, der Photovoltaik und nanobasierter elektronischer Bauelemente untersucht und optimiert.

Der Einsatzbereich *Biolabeling* erfordert zum einen hohe stabile Fluoreszenzen der Partikel zum anderen eine homogene Löslichkeit im wässrigen Milieu des Körpers. InP Nanokristalle gelten aufgrund ihrer Bandlücke und der geringen Toxizität als vielversprechende Kandidaten in diesem Bereich.

Die Fluoreszenzausbeute der hier dargestellten InP Nanokristalle konnte durch das Ätzen mit HF auf 13% gesteigert werden. Zusätzlich konnte durch einen einfachen

Ligandenaustausch mit Polyethylenoxid-Liganden eine Wasserlöslichkeit der synthetisierten InP Nanokristalle erreicht werden.

Ferner wurden die dargestellten InP- und GaAs-Nanokristalle auf ihre Eigenschaften im Hinblick auf Nutzung in Hybridsolarzellen untersucht. Erste Ergebnisse deuten auf eine lichtinduzierte Stromflusssteigerung von $-0.25 \mu\text{A}$ im Falle der Nutzung von InP Nanokristallen sowie von $-0.12 \mu\text{A}$ im Fall der GaAs Nanokristalle hin.

Des weiteren konnte gezeigt werden, dass die gebildeten In/InP-Nanonadeln als fertige Schottkytransistoren dienen können. Die In/InP-Nanonadeln wurden in einer 3 Elektrodenkonfiguration gemessen (*Source, Drain, Gate*). Es konnte gezeigt werden, dass bei positiven *Gate*-Spannungen die Anzahl der Ladungsträger im Halbleitermaterial erhöht werden konnte. So schaltete das Modul bei Spannungen unter -10 V schaltete in den *Off* Modus, ab 0 V wurde der *On* Modus erreicht.

6 Summary

A novel unarmful and inexpensive synthetic route for III-V semiconducting nanocrystals was developed. This route provides advantages in view of the generation of big particle sizes as well as simplified synthetic course (e. g. short reaction times) of InP and InAs nanocrystals in contrast to the established dehalosylation method. It was also possible to generate GaAs and GaP nanocrystals, which were not producible by colloidal synthetic methods.

This reaction method is based on a transmetallic reaction of a metal halide (InX_3 , GaX_3) with buthyl lithium followed by a reaction with TOP to produce phosphides or Mg_3As_2 to produce arsenides. The continuous dropping of the BuLi results in a non classical building mechanism (separation of nucleation and growth) of the nanocrystals.

To prepare III-V semiconducting nanocrystals the release of the metal and the flux of the P/As-source have to be balanced by varying the reaction parameters. It was shown that the most influencing parameters were the reaction temperature, the ratio of metal and P/As-source, the used halide and the drop rate of the BuLi-solution.

Reaction temperatures $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ were needed to activate the P/As Source. The influence of the metal to P/As-Source was determined by varying the used amounts of Ga and As within the reaction. By using an excess of Ga or by using balanced amounts of Ga and As it was possible to generate GaAs nanocrystals as well as individual Ga spheres and Ga/GaAs composite structures. This hinted at too high a concentration of free Ga during the reaction, which caused an unbalanced system. Uniformed GaAs nanocrystals could only be obtained by using a substoichiometric amount of Ga.

By varying the halides it was possible to create nanostructures with different morphologies and sizes. The shapes and sizes of the nanocrystals varied from small spherical nanocrystals (reactions: InF_3 , InCl_3 with TOP or GaCl_3 with Mg_3As_2) over rods (reaction of InBr_3 with TOP) to elongated structures of some microns (reactions: InI_3 with TOP and GaI_3 with Mg_3As_2). These results depended on the different strengths of the leaving groups. As expected the fluorides were less reactive than the iodides. In the case of a reaction of Mg_3As_2 and GaF_3 the reaction to GaAs nanocrystals was inhibited.

Different morphologies of the resulting nanocrystals could be obtained by varying the drop rate of the BuLi solution. Slow drop rates (5 ml/h, 10 ml/h) leads to the formation of spherical nanocrystals with a maximum diameter of 20 nm. Increasing the drop rate (15 ml/h) favoured the formation of macroscopic structures in the case of a reaction of InCl_3 with TOP.

In addition a novel synthesis route for In/InP composite structure was found. By injecting an organometallic compound (InMe_3) into a hot solution of TOP and TOPO it was possible to create In/InP nanoneedles in one step. The growth mechanism was a SLS mechanism in which the InMe_3 acts as source for the metal seed as well as source for the growth of the nanowire. The kinetics of the growth mechanism was determined in this work. It was further shown that the growth of the InP tail starts within the formation of the Indium seed. During the course of the reaction both, tail and seed, increases in size by the consumption of the free indium in the solution. By varying the amount of injecting InMe_3 it was possible to create InP dots, rods, wires and needles.

The generated III-V semiconducting nanocrystals were examined for the use of biolabeling and photovoltaic applications. The properties of the crystals were optimized.

It is necessary to disperse highly luminescent nanocrystals into the aqueous milieu of the human body for biolabeling applications. InP is the most promising candidate for biolabeling application due to its band gap and his low toxicity.

It was possible to enhance the quantum yield of the generated InP nanocrystals to 13 % by a simple etching treatment with HF. In addition it was possible to disperse InP nanocrystals into water by ligand exchange with hydrophilic PEO ligands.

Furthermore the generated InP and GaAs nanocrystals could be integrated in solar cell devices. First results showed a photo-induced current of $-0.25 \mu\text{A}$ in the case of InP nanocrystals and $-0.12 \mu\text{A}$ in the case of GaAs nanocrystals.

Current-voltage-measurements showed that the In/InP nanoneedles are ready built Schottky transistors. The nanoneedles were measured in a 3 point configuration (source, drain, gate). It was possible to create charges within the semiconducting part of the needle by applying a positive gate voltage to the device. At gate voltages

Summary

below -10 V the device switched to the off-state, whereas the on-state was reached at 0 V.

7 Anhang

7.1. Verwendete Chemikalien

Substanz	R-Sätze	S-Sätze	Symbol
InF ₃	R: 31-36/37/38	S: 26-36	C, Xn
InCl ₃	R: 36/37/38	S: 26-36	Xi
InBr ₃	R: 20/21/22-36/37/38	S: 26-36	X
InI ₃	R: 22-36/37/38-42/43	S: 22-26-36/37-45	Xi
In(CH ₃) ₃	R: 11-14-17	S: 6-8-43	F+
GaF ₃	R: 20/21/22	S: 36	Xn
GaCl ₃	R: 14-34	S: 26-27-28-36/37/39-45	C
GaBr ₃	R: 14-20/21/22-34	S: 26-27-36/37/39	-
GaI ₃	R: 34-42/43-63	S: 22-26-27-36/37/39-45	C
Galliumoxid	R: 34	S: 26-27-28-36/37/39/-45	-
Galliumisopropoxid	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
Galliumacetylacetonat	R: 20/21/22-36/37/38-40	S: 26-36/37/39	Xn
Galliumsulfat	R: 36/37/38	S: 26-36	Xi
Mg ₃ As ₂	R: 23/25-50/53		T, N
Calciumphosphid	R: 15/29-28-50	S: 22-43-45-61	F, T, N
Trioctylphosphin	R: 34	S: 26-36/37/39-45	C
Octadecen	-	-	-
Spualen	-	-	-
Squalan	R: 36/37/38	S: 26-36	Xi
Tetracosan	-	-	-
Toluol	R: 11-38-48/20-63-65-67	S: 36/37-46-62	Xn, F
Methanol	R: 11-23/24/25-39/23/24/25	S: 7-16-36/37-45	T, F
Isopropanol	R: 11-36-67	S: 7-16-24/25-26	Xi, F
Aceton	R: 11-36-66-67	S: 9-16-23	Xi, F
Chloroform	R: 22-38-40-48/20/22	S: 36/37	Xn
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37	S: 16-29-33	Xi, F
Trioctylphosphinoxid	R: 38-41	S: 26-36/39	Xi
Hexadecylamin	R: 34	S: 26-36/37/39-45	C
Trioctylamin	R: 36/37/38	S: 26	Xi
Oleylamin	R: 34	S: 26-36/37/39-45	C
Triphenylphosphinoxid	R: 22-36/37/38	S: 26	Xn
Buthyllitium 15% in Hexan	R: 11-15-17-34-48/20-51/53-62-65-67	S: 16-26-36/37/39/43-45-61-62	F+, C, N
Kaliumnapthalid	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		

7.2 Sicherheitsdaten

Liste der Risikosätze (R-Sätze)

- R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- R 7 Kann Brand verursachen.
- R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
- R 10 Entzündlich.
- R 11 Leichtentzündlich.
- R 12 Hochentzündlich.
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser.
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase.
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft.
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger /leicht-entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
- R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R 23 Giftig beim Einatmen.
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut.
- R 25 Giftig beim Verschlucken.
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen.
- R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R 28 Sehr giftig beim Verschlucken.
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.

- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen.
- R 34 Verursacht Verätzungen.
- R 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R 36 Reizt die Augen.
- R 37 Reizt die Atmungsorgane.
- R 38 Reizt die Haut.
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
- R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- R 45 Kann Krebs erzeugen.
- R: 45-E23 Krebserzeugend. Auch giftig beim Einatmen.
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen.
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- R 51 Giftig für Wasserorganismen.
- R 52 Schädlich für Wasserorganismen.
- R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 54 Giftig für Pflanzen.
- R 55 Giftig für Tiere.
- R 56 Giftig für Bodenorganismen.
- R 57 Giftig für Bienen.
- R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
- R 59 Gefährlich für die Ozonschicht.
- R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.

- R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- R 65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- R 68 Irreversibler Schaden möglich.

Kombinierte Risikosätze

- R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- R 36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- R 39/23 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 39/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 39/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 39/23/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.

- R 39/23/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 39/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/26 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 39/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 39/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 39/26/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 39/26/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 39/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 39/26/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich.
- R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

- R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R 68/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R 68/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R 68/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R 68/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R 68/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

R 68/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R 68/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

Liste der Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S 1 Unter Verschluss aufbewahren.
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S 3 Kühl aufbewahren.
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten.
- S 5 Unter ... aufbewahren. (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
- S 6 Unter ... aufbewahren. (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S 8 Behälter trocken halten.
- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 10 Inhalt feucht halten.
- S 11 Zutritt von Luft verhindern.
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S 14 Von ... fernhalten. (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
- S 15 Vor Hitze schützen.
- S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S 22 Staub nicht einatmen.
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen. (geeignete Bezeichnungen vom Hersteller anzugeben)
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S 31 Von explosionsfähigen Stoffen fernhalten
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S 34 Schlag und Reibung vermeiden.
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen. (Material vom Hersteller anzugeben)
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen. (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben)
- S 43 Zum Löschen ... verwenden. (vom Hersteller anzugeben)(wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: Kein Wasser verwenden)
- S 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)
- S 48 Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 51 Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S 53 Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. – Nur für den berufsmäßigen Verwender –.

- S 56 Dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S 59 Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S 60 Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (Nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist).

kombinierte S-Sätze

- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren. (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren. (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

- S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken oder rauchen.
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 29/35 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren. (vom Hersteller anzugeben)

Nummer	MeHal	As -Quelle	P-Quelle	Stabilisator	LöMi	Buli	Temp	Spitzenpumpe
InP / GaAs								
Temperatur								
1	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	250 °C	5 ml/h
2	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	270 °C	5 ml/h
3	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
4	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
5	InCl3 28 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	5 ml/h
6	InCl3 28 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	270 °C	5 ml/h
7	InCl3 28 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	250 °C	5 ml/h
8	InCl3 14 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.16 ml in 0.5 ml Hexan	220 °C	Hand 40 Min
Verhältnis								
9	GaCl3 22 mg	Mg3As2 14 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
10	GaCl3 22 mg	Mg3As2 7 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
Halogenide								
11	GaI3 56 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	10 ml/h
12	GaBr3 39 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	10 ml/h
13	GaF3 16 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	10 ml/h
14	InF3 22 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	5 ml/h
15	InBr3 44 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	5 ml/h
16	InI3 62 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	5 ml/h
Tropfrate								
17	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	10 ml/h
18	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	2.5 ml/h
19	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg		1g TOPO	ODE 10ml	0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	15 ml/h
20	InCl3 28 mg		TOP 10ml	1g TOPO		0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	15 ml/h

21	InCl3 28 mg			TOP 10ml	1g TOPO			0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	10 ml/h
22	InCl3 28 mg			TOP 10ml	1g TOPO			0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	5 ml/h
23	InCl3 28 mg			TOP 10ml	1g TOPO			0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	2.5 ml/h
24	InCl3 28 mg			TOP 10ml	1g TOPO			0.25 ml in 4ml ODE	300 °C	1.25 ml/h
25	InCl3 56 mg			TOP 10 ml	1g TOPO			0.6 Buli in 6 ml ODE	300 °C	8 ml/h
26	InCl3 56 mg			TOP 10 ml	1g TOPO			0.6 Buli in 6 ml ODE	300 °C	2 ml/h
Tropfenkonz										
27	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 in 2 ml ODE	315 °C	5 ml/h
28	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 in 6 ml ODE	315 °C	5 ml/h
29	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 in 8 ml ODE	315 °C	Hand 2h
30	GaCl3 22 mg	Mg3As2 31 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 in 16 ml ODE	315 °C	Hand 1:24 h
Me-Konz										
31	GaCl3 5 mg	Mg3As2 8 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
32	GaCl3 11 mg	Mg3As2 16 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
33	GaCl3 31 mg	Mg3As2 46 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 ml in 4ml ODE	315 °C	5 ml/h
Gleichzeitig										
34	InCl3 0.56mg			TOP 10 ml	1g TOPO			0.25 Buli in 1 ml ODE	300 °C	Hand 26 min
	Spritze 1							Spritze 1		
35	InCl3 0.56mg			TOP 10 ml	1g TOPO			0.1 Buli in 2 ml ODE	300 °C	3 ml/h
	Spritze 1							Spritze2		
InAs										
36	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C	Hand 30 min
37	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C	Hand 80 min
38	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg		10 ml TOP n. Ende	1g TOPO	ODE 10ml		0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C	Hand 70 min
39	InCl3 30 mg	Mg3As2 68 mg			1g TOPO	ODE 10ml		0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C	Hand 70 min

Tropfrate																		
40	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				5 ml/h	
41	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				1.25 ml/h	
42	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				0.6 ml/h	
43	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				10 ml/h	
44	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				4 ml/h	
45	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				6 ml/h	
46	InCl3 30 mg	Mg3As2 34 mg								1g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				12 ml/h	
TOPO Konz																		
47	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								1 g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				Hand 2h	
48	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								3 g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				Hand 2h	
49	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								6 g TOPO	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				Hand 2h	
Amine																		
50	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								1 g TOPO 1g HDA	ODE 10ml	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				70 min	
51	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								5 g HDA 5 g TOPO		0.25 mL 4.0 mL ODE	330 °C 200 °C				45 min	
52	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								5 g HDA 5 g TOPO		0.25 mL 4.0 mL ODE	325 °C				48 min	
53	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								10 mL OA		0.25 mL 4.0 mL ODE	340 °C				120 min	
54	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								10 mL TOA		0.25 mL 4.0 mL ODE	330 °C				60 min	
Lsg Mittel																		
55	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								1g TOPO	10.0 mL Squalen	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				160 min	
56	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								1g TOPO	10.0 mL Squalen	0.25 mL 4.0 mL ODE	315 °C				90 min	
57	InCl3 30 mg	Mg3As2 28 mg								1g TOPO	5 g Tetracosan	0.25 mL 4.0 mL ODE	350 °C				140 min	

Tetracosan													
58	InCl ₃ 11 mg	Mg ₃ As ₂ 9 mg			2 g TPPO	4 g Tetracosan		0.09 mL BuLi 2.3 mL ODE	350 °C	180 min			
59	InCl ₃ 24 mg	Mg ₃ As ₂ 23mg			1 g HDA	4 g Tetracosan		0.17 mL BuLi 3.0 mL ODE	350 °C	86 min			
60	InCl ₃ 24 mg	Mg ₃ As ₂ 23mg			4 g HDA	4 g Tetracosan		0.17 mL BuLi 3.0 mL ODE	350 °C	168 min			
61	InCl ₃ 24 mg	Mg ₃ As ₂ 23mg			1.8 mL TOA	4 g Tetracosan		0.17 mL BuLi 3.0 mL ODE	350 °C	120 min			
62	InCl ₃ 24 mg	Mg ₃ As ₂ 23mg			1 g HDA	4 g Tetracosan		0.16 mL BuLi 3.0 mL ODE	350 °C	150 min			
GaP													
63	56 mg GaCl ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	320°C	Hand 40 min			
64	56 mg GaCl ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	300°C	5 ml/h			
65	56 mg GaCl ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	300°C	10 ml/h			
66	56 mg GaCl ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	300°C	15 ml/h			
Ga-Quelle													
67	20 mg GaSO ₄		10 ml TOP		1g TOPO			1ml Knapth	50 dann 300 °C	Injektion			
68	40 mg GaSO ₄		46 mg Ca ₃ P ₂			10 ml THF		1ml Knapth					
69	47 mg Ga ₂ O ₃		46 mg Ca ₃ P ₂		1g TOPO	10 ml TOP		0.2 ml 8 ml Hexan	300°C				
70	61 mg Galsopropoxid		46 mg Ca ₃ P ₂			10 ml TOP		0.2 ml 8 ml Hexan	300°C	Hand 15 min			
71	91 mg GaAcAc		46 mg Ca ₃ P ₂			10 ml TOP		0.2 ml 8 ml Hexan	300°C	Hand 10 min			
Gal₃													
72	56 mg Gal ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	300°C	5 ml/h			
73	56 mg Gal ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	300°C	10 ml/h			
74	56 mg Gal ₃		10 ml TOP		1g TOPO			0.25 in 4 ml ODE	300°C	10ml/h			

75	56 mg Gal3	10 ml TOP	1g TOPO	0.25 in 4 ml ODE	300 °C	15 ml/h
76	56 mg Gal3	10 ml TOP	1g TOPO	0.25 in 1 ml ODE	300 °C	Injektion
In/InP Nanonadeln						
Temperatur						
77	InMe3 0.25 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		300 °C	17 min
78	InMe3 0.25 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	21 min
79	InMe3 0.25 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		150 °C	22 h
Kinetik						
80	InMe3 0.25 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	31 min
In- Konzentration						
81	InMe3 0.25 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	2 h
82	InMe3 0.1 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	4 h
83	InMe3 0.075 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	20 h
84	InMe3 0.05 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	16 h
85	InMe3 0.05 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		200 °C	48 h
86	InMe3 0.05 mmol	10 ml TOP	1g TOPO		300 °C	28 h
TOP Konzentration						
87	InMe3 0.25 mmol	1 ml TOP	1g TOPO	10 ml ODE	200 °C	

Legende:

Hand: meint die Zugabe der BuLi-Mischung mit der Hand und nicht mit der Spritzenpumpe

7.4 Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Überlassung des fordernden, interessanten Themas, seine Betreuung, sowie für sein offenes Ohr (im wissenschaftlichen wie nicht wissenschaftlichen Sinn).

Herrn Prof. Alf Mews danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung meiner Dissertation.

Für die Erstellung der elektrischen Charakterisierung der Nanonadeln, sowie die Geduld einen Chemiker in die Welt der Dioden-Charakteristiken einzuweihen gilt mein Dank Herrn J. Prof. Christian Klinke.

Ich möchte mich besonders bedanken bei Herrn Andreas Kornowski für viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen, seinen Glauben an mich und die stete Hilfsbereitschaft, gerade im letzten Jahr meiner Arbeit.

Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath und Herrn Andreas Kornowski danke ich für die Anfertigung der TEM Aufnahmen.

Für die XRD Messungen danke ich Frau Almut Barck und Herrn Hauke Heller.

Herrn Elmar Pösel, Herrn Marc Thiry, Frau Andjana Panicker sowie Frau Alina Chanaewa danke ich für die tolle Zusammenarbeit im Bereich *Biolabeling* und Fotovoltaik meiner Kristalle.

Frau Dr. Claudia Pacholski und Frau Andjana Panicker danke ich für die gewissenhafte Korrektur meiner Dissertation.

Besonderer Dank gilt Frau P.D. Dr. Annette Ladstätter-Weißmayer für die vielen hilfreichen Diskussionen, für den ein oder anderen „Push“ in die richtige Richtung, für die Korrektur meiner Dissertation sowie das Interesse an meiner Entwicklung und meiner Arbeit seit dem Beginn meines Studiums in Bremen.

Ich danke allen „4- und 6-Wochen-Praktikanten“ für ihre tolle Arbeit. Ohne euch wäre die vorliegende Arbeit sicherlich so nicht zu Stande gekommen.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Weller möchte ich sagen, dass es eine wundervolle Zeit war und mich mit jedem Einzelnen von euch etwas sehr Persönliches verbindet. Ich danke euch für die tolle Atmosphäre, die immer währende Hilfsbereitschaft und das ein oder andere Feierabendbier.

Kathrin Hoppe, ich danke Dir für deine stete Hilfsbereitschaft, das offene Ohr bei diversen Kaffeerunden und den Versuch mein Englisch zu verbessern.

„Osna“ möchte ich für die Erweiterung meiner kulturellen Kenntnisse außerhalb des Chemie-Alltags danken.

Hauke danke ich für seine Art zu sein wie er ist, für viele wissenschaftliche wie nicht wissenschaftliche Gespräche und dafür als Freund da zu sein, wenn man einen braucht.

Für seine bedingungslose Freundschaft in allen Lebenslagen danke ich meinem „Kumpel“ Alexander v. Contzen.

Ich danke meiner Freundin Agnieszka Durczak für den steten Glauben an mich und dafür mir in bewegten Zeiten eine Ruhe-Oase geschaffen zu haben.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, die mich immer in jeglicher Richtung unterstützt haben. Mein Wortschatz reicht nicht aus um auszudrücken, was ich euch sagen möchte, daher muss es ein ganz einfaches „Danke“ tun.

7.5 Lebenslauf

Zur Person

Name: Tim Strupeit
Geburtsdatum und -ort: 09.07.1979, Bremerhaven

Promotionsstelle

Seit 01.09.2005 Universität Hamburg, im Arbeitskreis Prof. Weller

Thema: Nanostrukturierte III-V Halbleiter

Studium

17.08.2005 Abschluss Diplom (sehr gut)

04/2005 – 8/2005 Diplomarbeit „Flourierte Zimtsäurederivate Ihre Darstellung und Reaktionen“ im Arbeitskreis Prof. Röschenthaler (Note 1,0)

10/2000 – 8/2005 Chemie Diplom, Schwerpunkt: Materialwissenschaften, Universität Bremen

Zivildienst

09/1999 – 07/2000 Zivildienstleistender, St. Joseph Hospital Bremerhaven, Bereich Anästhesie

Schulische Ausbildung

17.06.1999	Abschluss Abitur (1.7)
08/1996 – 06/1999	SZ Carl von Ossietzky, Oberstufen Gymnasium
08/1986 – 06.1996	Schulausbildung in Bremerhaven

Berufliche Erfahrungen

01/2001 – 01/2002	Projektmitarbeiter des Fraunhofer Instituts Erstellung einer massenspektrometrischen Bibliothek
02/2001 – 04/2003	Universität Bremen, Institut für Umweltphysik, Projektarbeit zur Erfassung von Satellitendaten

Weiterbildung

10/2007 – 04/2008	Vorlesungsreihe: „Grundlagen der modernen Betriebswirtschaftslehre für Chemiker“
-------------------	---

Lehrerfahrungen

01/2005 – 08/2005	Betreuung des Praktikums „Allgemeine und Anorganische Chemie“ der Universität Bremen
10/2005 – 12/2006	Betreuung des „Pharmazeutenpraktikums“ sowie des „Grundpraktikums Physikalische Chemie“ der Universität Hamburg
01/2007 – 02/2009	Betreuung des „Vertiefungspraktikums in physikalischer Chemie“ der Universität Hamburg
10/2005- 02/2009	Betreuung von Forschungs- und Schwerpunktspraktika

Sportliche Erfolge

Deutschermeister 1995,1999,2000

Europameister 1996,2001

Vizeweltmeister 1995

Weltmeister 1999, 2000, 2007

Dritter der Europameisterschaft 2008 im latein-amerikanischen Formationstanz

Auszeichnungen

08.11.2005 Verleihung des silbernen Lorbeerblattes durch den Bundespräsidenten, i. V. Dr. Wolfgang Schäuble

7.6 Publikationsliste

Patente

28.03.2007 Patent: "A Method for the Manufacture of Nanoparticles on a Carbon Surface and Products thereform"

17.09.2008 Patent: "III-V Nanoparticles and Method for their Manufacture"

Ausgewählte Publikationen

08.03.2006 Posterpräsentation: „Entwicklung neuer Synthesestrategien für III-V-Halbleiter-Nanopartikel“, SFB 508 Tagung, Department Physik Uni Hamburg

28.11.2007 Posterpräsentation: "Colloidal synthesis of In/InP nanoneedles and their use as Schottky diodes", MRS Tagung, Boston, USA

- 08.01.2008 Vortrag: "Novel Synthesis of III-V Nanoparticles",
Fachbereich Chemie, Uni Hamburg
- 02.05.2008 Posterpräsentation: "Novel colloidal synthesis of III-V
semiconductor nanoparticles", Bunsentagung,
Saarbrücken
- 02.05.2008 Posterpräsentation: "Colloidal synthesis of
In/InP nanoneedles and their use as Schottky diodes",
Bunsentagung, Saarbrücken
- 16.12.2008 Vortrag: "Novel Synthesis of III-V Nanostructures"
Fachbereich Chemie, Uni Hamburg
- ACSNano 2009** Tim Strupeit, Andreas Kornowski, Horst Weller, "Synthesis
of InP nanoneedles and their use as Schottky devices"

7.7 Erklärungen

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, Tim Strupeit, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, den 14. Mai 2009

Tim Strupeit

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, den 14. Mai 2009

Tim Strupeit