

**SYNTHESE VON BLEISULFID
NANOSTRUKTUREN UND
HETEROSYSTEMEN**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften im
Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Constanze Vaupel

Hamburg, November 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Disputation: 29. Oktober 2010

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Physikalische Grundlagen nanokristalliner Halbleiter	5
2.2 Synthese und Wachstum von Nanopartikeln	15
2.2.1 Synthese von Nanopartikeln	15
2.2.2 Klassisches Wachstum von Nanopartikeln	20
2.2.3 Klassisches Wachstum mit Nukleationskeimen	25
2.2.4 Wachstum durch orientierte Anlagerung	29
2.3 Nanostrukturierte Heterosysteme	33
2.3.1 Kern/Schale-Partikel	33
2.3.2 Nanopartikel/Nanoröhrchen-Komposite	35
2.4 Nanokristallines Bleisulfid	38
3 Ergebnisse und Diskussion	41
3.1 Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen	42
3.1.1 Synthese von punktförmigen Bleisulfid-Partikeln	42
3.1.2 Induziertes Wachstum mit Nukleationskeimen	47
3.1.3 Gehemmttes Wachstum und orientierte Anlagerung	60
3.2 Synthese nanostrukturierter Heterosysteme	82
3.2.1 Synthese von Kern/Schale-Partikeln	82
3.2.2 Synthese von Nanoröhrchen/Nanopartikel-Kompositen	100
4 Experimenteller Teil	105
4.1 Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen	105
4.1.1 Synthese von punktförmigen Bleisulfid-Partikeln	105
4.1.2 Induziertes Wachstum mit Nukleationskeimen	106
4.1.3 Gehemmttes Wachstum und orientierte Anlagerung	106
4.2 Synthese nanostrukturierter Heterosysteme	107

4.2.1 Synthese von Kern/Schale-Partikeln	107
4.2.2 Synthese von Nanoröhrchen/Nanopartikel-Kompositen	108
5 Charakterisierungsmethoden	109
5.1 Konfokalmikroskopie	109
5.2 Leitfähigkeit	109
5.3 Rasterelektronenmikroskopie	109
5.4 Rasterkraftmikroskopie	110
5.5 Röntgendiffraktometrie	110
5.6 Röntgenkleinwinkelstreuung	111
5.7 Spektroskopie	112
5.8 Transmissionselektronenmikroskopie	112
6 Zusammenfassung	113
7 Conclusion	117
8 Verwendete Chemikalien	119
9 Literatur	131

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. <i>Carbon Nano-Tubes</i>)
DCE	1,2-Dichlorethan
DCP	1,2-Dichlorpropan
DMF	Dimethylformamid
DPE	Diphenylether
HOMO	oberstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>Highest Occupied Molecul Orbital</i>)
LUMO	unterstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>Lowest Unoccupied Molecul Orbital</i>)
MWNT	mehrwandiges Nanoröhrchen (engl. <i>Multi Wall Nano Tubes</i>)
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. <i>Small Angle X-Ray Scattering</i>)
SG	Wachstum mit Nukleationskeimen (engl. <i>Seeded Growth</i>)
SLS	Lösung-Flüssig-Fest-Mechanismus (engl. <i>Solution-Liquid-Solid-Mechanism</i>)
SWNT	einwandiges Nanoröhrchen (engl. <i>Single Wall Nano Tubes</i>)
TA	Thioacetamid
TCE	1,1,2-Trichlorethan
TCM	1,1,1-Trichlormethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMS	Bis-(trimethylsilyl)-sulfid
TOP	Trioktylphosphan

1 Einleitung

Die Anfänge der Kolloidchemie, der Chemie einer Dispersion sehr kleiner Teilchen in Lösung, wurden zu Beginn des 20. Jahrhunderts von Wilhelm Ostwald in seinem Buch „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ beschrieben.¹ In der darauf folgenden Zeit wurden zunächst Partikel der Größenordnung von 0,1 bis 1 Mikrometer untersucht. Ab dem Jahre 1980 wurde dann auch mit der Untersuchung kleinerer Partikel einer Größenordnung von nur wenigen Nanometern begonnen. In einer Vielzahl von Experimenten wurden Nanopartikel aus Keramiken, Metallen und Halbleitermaterialien verschiedenster Form hergestellt und untersucht.² Durch ihre Größe, d.h. ihre räumliche Ausdehnung im Bereich von 1-100 nm, befinden sich diese Nanopartikel im Bereich des Übergangs vom Molekül zum Volumenmaterial. Ihre magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften werden durch die Größe sowie die Form der Partikel bestimmt und unterscheiden sich zum Teil stark von den Eigenschaften makroskopischer Materialien.³

Bei der Synthese von Nanopartikeln kommt es vor allem auf einen hohen Grad an Kristallinität, Stabilität in der Lösung und Monodispersität an. Außerdem ist es von Interesse, die Größe sowie die Form der Teilchen gezielt verändern zu können. Die entsprechende Synthesetechnik wurde besonders durch die Arbeiten von Murray, Norris und Bawendi geprägt. Diese veröffentlichten im Jahre 1993 die Hot-Injection-Methode, welche die Ergebnisse der bisherigen Synthesen durch nahezu monodisperse Partikel weiter optimierte.⁴

Mit der fortschreitenden Erforschung der Eigenschaften und der Optimierung der Synthese von Nanopartikeln haben diese mittlerweile in immer weiteren Bereichen Anwendung gefunden. Allgemein lässt sich im Zuge des technischen Fortschritts der vergangenen Jahre verstärkt ein Trend zur Miniaturisierung beobachten, der zahlreiche technologische Bereiche, wie

zum Beispiel die Datenspeicherung oder die Telekommunikationstechnik, betrifft. Nanopartikel bieten in dieser Hinsicht vielerlei Vorteile, die insbesondere auf die durch ihre Größe bedingten Eigenschaften zurückzuführen sind. Als Anwendung ist zum Beispiel die Licht emittierende Diode (engl. *Light Emitting Device*, LED) zu nennen,⁵ bei der durch das Anlegen einer Spannung die Emission von Licht hervorgerufen wird. Ein anderes Beispiel ist die Photovoltaik, die umgekehrte Methode,⁶ bei der durch Licht Strom gewonnen wird. Weiterhin finden Nanopartikel in der Telekommunikationstechnologie Anwendung. Halbleitende Nanopartikel werden hier als optische Verstärker eingesetzt,^{7,8} magnetische Nanopartikel dienen als Material für die Datenspeicherung.⁹ Neben diesen beispielhaften technologischen Bereichen wird auch seit Mitte der 90er Jahre verstärkt die Anwendung von Nanopartikeln in der Biologie und Medizin untersucht. So dienen etwa magnetische Nanopartikel als Kontrastmittel bei der Kernspintomographie.¹⁰ Zudem haben halbleitende Nanopartikel das Potential, als Fluoreszenzmarker organische Farbstoffe in der medizinischen Diagnostik zu ersetzen.^{11,12,13}

In dieser Arbeit wird der Verbindungshalbleiter Bleisulfid (PbS), als Vertreter der IV/VI-Halbleitergruppe, in zwei thematischen Schwerpunkten untersucht. Ein erster Schwerpunkt wird auf die kontrollierte Kristallisation hin zu verschiedenen null- und zweidimensionalen, nanokristallinen Formen gelegt. Neben den synthetischen Bedingungen und der Charakterisierung der Produkte werden die Mechanismen der Kristallisation analysiert. Basierend auf der etablierten Synthese für Bleisulfid-Nanopartikel¹⁴ wird versucht, das System durch minimale Änderungen der Synthesebedingungen in verschiedene Wachstumsmechanismen zu dirigieren. Hierzu wird der Einfluss von Induktion und Hemmung der Nukleation auf die Syntheseprodukte untersucht.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit ist die Synthese von heterostrukturierten Systemen, die auf Bleisulfid-Nanopartikeln basieren. Durch die Synthese von Kern/Schale-Partikeln sollen die größenabhängigen

optischen Eigenschaften im kurzwelligen Bereich über die natürliche Grenze des Bleisulfids hinaus und in das biologische Fenster erweitert werden. Des Weiteren wird die Herstellung von Kompositen aus den genannten Bleisulfid-Nanostrukturen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen untersucht.

Bevor die Ergebnisse dazu im Einzelnen gezeigt und diskutiert werden, wird zunächst der theoretische Hintergrund der genannten thematischen Schwerpunkte dargelegt.

2 Theoretischer Hintergrund

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die physikalischen Grundlagen nanokristalliner Halbleiter dargestellt. Es wird das Modell des freien Elektronengases vorgestellt und anhand dieses Modells die quantisierten Eigenschaften nanokristalliner Festkörper erläutert. Im Weiteren wird auf die in der Einleitung dargestellten thematischen Schwerpunkte Bezug genommen und zunächst die Synthese nanokristalliner Strukturen erläutert. Der Schwerpunkt liegt auf Ansätzen und Methoden zur Kontrolle der Größe und Form der Syntheseprodukte. Danach werden mit den Kern/Schale-Partikeln und den Kompositen aus Nanopartikeln und Nanoröhrchen zwei auf Nanopartikeln basierende Heterosysteme erläutert. Abschließend wird das System Bleisulfid vorgestellt, dem Material, auf dem die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse beruhen.

2.1 Physikalische Grundlagen nanokristalliner Halbleiter

Anorganische Materialien lassen sich aufgrund ihrer Eigenschaften in verschiedene Klassen, die Metalle, die Halbleiter und die Isolatoren, unterteilen. Verschiedene Eigenschaften wie die Farbe oder die Leitfähigkeit verdeutlichen diese Zuordnung zu den verschiedenen Gruppen. Metalle weisen sich durch den metallischen Glanz und eine gute Leitfähigkeit aus, die bei steigender Temperatur abnimmt. Halbleiter hingegen haben ein charakteristisches Absorptions- und Emissionsverhalten und weisen eine Leitfähigkeit auf, die mit steigender Temperatur zunimmt. Isolatoren sind farblos und, wie der Name schon sagt, elektrisch isolierend. Diese Eigenschaften sind jeweils durch die in diesem Kapitel näher erläuterte elektronische Struktur der Materialien vorgegeben.¹⁵ Im Volumenmaterial lässt sich diese Struktur durch das Ausbilden von sogenannten Energiebändern veranschaulichen, in denen sich die Elektronen aufhalten

können. Die Besetzung und die relative Lage dieser Bänder zueinander bestimmen den Charakter des Materials. Der Abstand zwischen besetzten und leeren Energiebändern wird als Bandlücke bezeichnet. Nimmt diese Bandlücke einen Wert von 0 eV ein, wird das Material als Leiter bezeichnet, ist der Wert größer als 4 eV als Isolator. Die Größenordnung zwischen diesen Grenzen definiert die Halbleiter, bei denen eine Anregung der Elektronen in das Leitungsband möglich ist.¹⁵

Als Nanostrukturen werden allgemein Festkörper bezeichnet, die in mindestens einer Dimension kleiner sind als 100 nm.¹ Anorganische Festkörper dieser Dimensionen weisen im Vergleich zu dem entsprechenden Volumenmaterial zum Teil stark veränderte Eigenschaften auf. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass der Anteil der Atome an der Oberfläche solcher Strukturen, anders als beim Volumenmaterial, einen großen Anteil an der Gesamtzahl der Atome ausmacht. Verändertes Verhalten, wie geringere Schmelztemperaturen oder höhere katalytische Aktivitäten, sind daher die Folge. Aber auch die elektronische Struktur innerhalb der Nanokristalle variiert stark im Vergleich zum Volumenmaterial. Als Folge wird zum Beispiel ferromagnetisches Eisenoxid superparamagnetisch¹⁶ oder nanokristallines Gold rot.¹⁷

Das Verhalten von Nanopartikeln ist nicht mit den Gesetzen der klassischen Physik zu erklären, es müssen dafür die Gesetze der Quantenmechanik herangezogen werden. Diese bauen auf dem von De Broglie postulierten Welle-Teilchen-Dualismus auf, der besagt, dass jedem Teilchen eine Welle zugeordnet werden kann, die proportional zum reziproken Wert des Impulses des Teilchens ist.¹⁸ Dies gilt auch für die Elektronen im leitenden oder im halbleitenden Material für die Ladungsträger des durch Anregung entstehenden Exzitons, für das Elektron und das Loch. Im makroskopischen Volumenmaterial können sich diese Ladungsträger frei in den oben genannten Energiebändern bewegen. Wenn jedoch das Volumen des Materials verringert und die Größenordnung der De Broglie-Wellenlänge der

Ladungsträger erreicht wird, wird die Beweglichkeit der Ladungsträger eingeschränkt, was eine Änderung der Energie zur Folge hat. Dies lässt sich mit dem Teilchen-in-Kasten-Modell veranschaulichen und mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung mathematisch beschreiben. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung beschreiben die durch die räumliche Einschränkung entstehende Diskretisierung der Energieniveaus.¹⁸

Nanopartikel befinden sich im Übergang von Atom und Molekül zum Volumenmaterial. Die Diskretisierung der Energieniveaus kann daher ausgehend von den Atomen über die Moleküle bis zum Nanopartikel oder ausgehend vom Volumenmaterial über die Reduktion der Dimension der drei Raumrichtungen beschrieben werden.

In Atomen ist der Aufenthaltsort der Elektronen sogenannten Atomorbitalen zugeordnet, die um den Atomkern herum lokalisiert sind. Diesen Orbitalen wiederum sind diskrete Energieniveaus zugeordnet. Bei der Verbindung mehrerer Atome zu Molekülen werden Atomorbitale der einzelnen Atome geteilt und zu sogenannten Molekülorbitalen. Hierbei entstehen bindende und antibindende Molekülorbitale, wobei die Elektronen die energieärmeren, bindenden Orbitale besetzen. Das energieärmste freie Molekülorbital wird LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecule Orbital*) und das energiereichste besetzte Molekülorbital HOMO (engl. *Highest Occupied Molecule Orbital*) genannt.¹⁸ Wie die Atomorbitale sind auch die Molekülorbitale diskrete Zustände. Im makroskopischen Volumenmaterial kann die elektronische Struktur als periodische Kombination der Atomorbitale verstanden werden. Durch die daraus folgende hohe Dichte der Zustände entstehen so im Gegensatz zu diskreten Energieniveaus breite Energiebänder, in denen Elektronen delokalisiert sind. Bei Nanopartikeln sind die Energieniveaus zwar noch diskret, wie bei Atomen und Molekülen, aber die Dichte der Energieniveaus ist viel höher und der Abstand zwischen ihnen geringer. Das Verhalten der Energieniveaus beim Übergang vom Volumenmaterial über Nanopartikel zum Molekül ist in Abbildung 1 dargestellt.

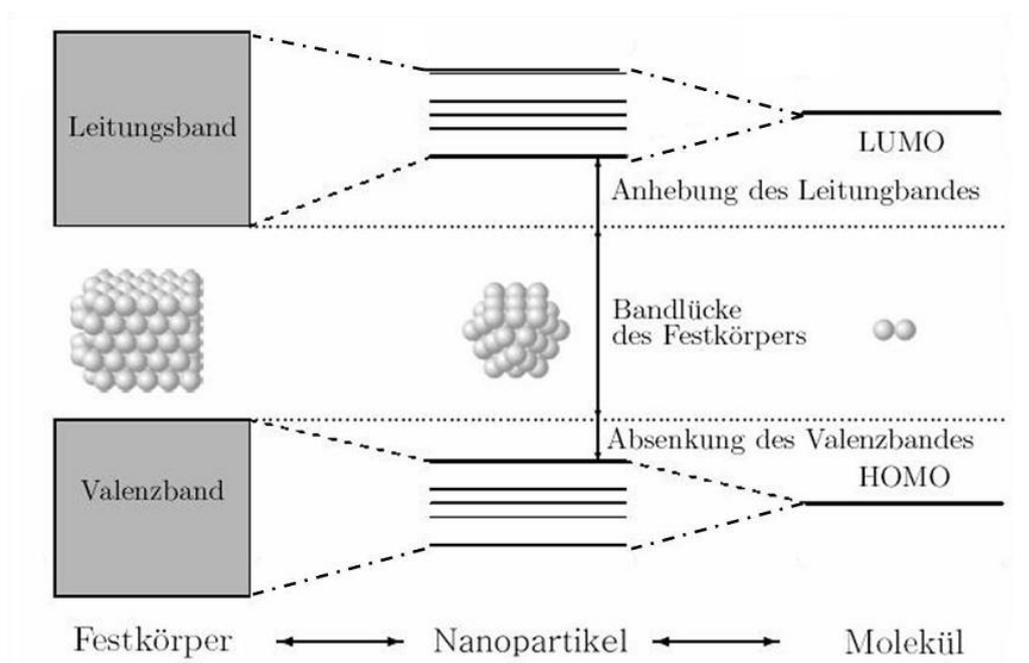


Abbildung 1: Darstellung der Energieniveaus von Festkörpern (links), Nanopartikeln (mittig) und Molekülen (rechts).¹⁹

Im Folgenden werden nun die elektronischen Zustände von zunächst drei-, dann zwei-, ein- und nulldimensionalen Strukturen durch eine schrittweise Reduktion der Dimensionen beschrieben. Dafür wird das Modell des freien Elektronengases verwendet, das Wechselwirkungen zwischen den Elektronen untereinander und mit dem Kristall vernachlässigt.²⁰

Innerhalb des Volumenmaterials kann sich das Elektron frei bewegen, sodass die Energie eines Elektrons gleich seiner kinetischen Energie ist. Beschrieben wird dies durch den Wellenvektor $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, der proportional zum Vektor der Geschwindigkeit und des Impulses und somit auch proportional zur Wurzel der Energie ist. Der absolute Wert ist die Wellenzahl $\pm k = |\vec{k}| = \pm \frac{2\pi}{\lambda}$. Durch die mögliche Besetzung der Zustände mit je zwei Elektronen unterschiedlicher Spins, folgend dem Pauli-Prinzip,¹⁸ nimmt der Ausdruck positive und negative Werte an. Der Bezug zwischen Elektron und Wellenlänge ergibt sich aus der De Broglie-Beziehung.

Ist das Volumenmaterial größer als diese Wellenlänge, werden nach dem Modell des freien Elektronengases identische Zustände am Rand und im Inneren des Materials angenommen. Beschrieben wird dies durch die stationäre Schrödinger-Gleichung, die für jede Raumrichtung individuell gelöst werden kann:²¹

$$\psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) = A \exp(ik_x x) \exp(ik_y y) \exp(ik_z z) \quad (1)$$

In dieser Formel entsprechen k_x , k_y und k_z dem folgenden Ausdruck:

$$\pm n_{x,y,z} \Delta k = \frac{\pm n 2\pi}{d_{x,y,z}} \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist n eine ganze Zahl. Die laufenden Wellen breiten sich unendlich aus. Als Folge der Annahme eines periodischen Systems sind die Zustände gleichverteilt (Δk). Durch den großen Wert für die räumliche Ausdehnung $d_{x,y,z}$ wird der Abstand der Verteilung sehr klein, was zu einer quasi-kontinuierlichen Verteilung der Zustände führt. Die Zustandsdichte $D(k)$ ist ein Maß für die Anzahl der Zustände pro Wellenzahl. Im Volumenmaterial ist diese proportional zum Quadrat der Wellenzahlen. Die Zustandsdichte der Elektronen pro Energiebereich ist ein gebräuchlicheres Maß für die Verteilung der Elektronen in Abhängigkeit von der Energie. Aus der Proportionalität der Energie zum Quadrat der Wellenzahl ergibt sich die folgende Gleichung:

$$D_{3d}(E) \propto \sqrt{E} \quad (3)$$

Im Volumenmaterial sind also die möglichen Zustände quasi-kontinuierlich, und die Zustandsdichte variiert mit der Wurzel der Energie. In Abbildung 2 (3D) ist dies dargestellt.

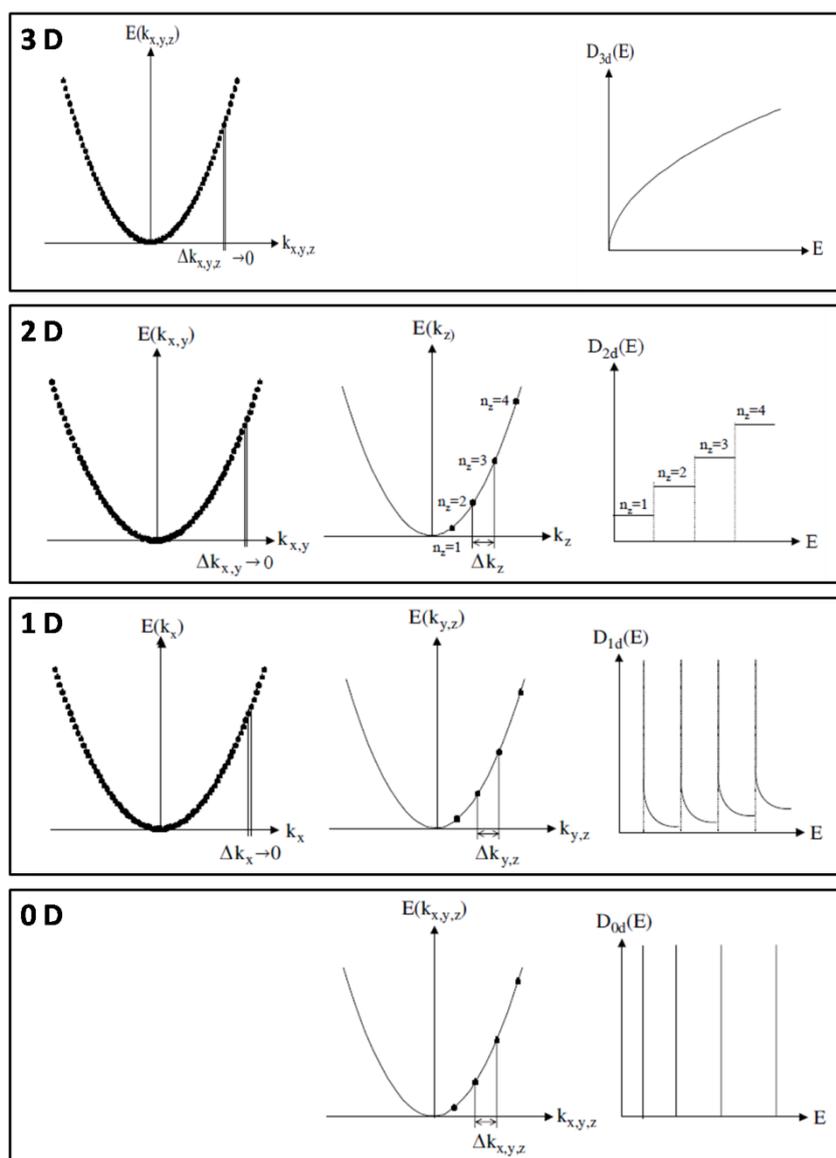


Abbildung 2: Entwicklung der elektronischen Zustände und ihrer Dichte für drei- bis nulldimensionales Material.²¹

Ausgehend von diesem Modell des freien Elektronengases für Volumenmaterial wird durch Reduktion der Dimension der z-Achse auf wenige Nanometer eine zweidimensionale Struktur beschrieben. Weiterhin gilt, dass die Schrödinger-Gleichung individuell für die Raumrichtungen gelöst werden kann. Für die beiden makroskopisch verbleibenden Dimensionen ändert sich nichts im Vergleich zum dreidimensionalen Volumenmaterial. Für die z-Dimension hingegen ändern sich nun die Bedingungen. Das Elektron kann sich nicht länger frei in diese Richtung

bewegen, sondern erfährt die Begrenzung durch die Wände des Kristalls. Bekommt der Kristall eine Größe, die der dem Elektron zugeordneten De Broglie-Wellenlänge entspricht, wird zur Energie der Elektronenniveaus ein durch die räumliche Beschränkung bedingter Energiebeitrag addiert.

Um die quantisierten Energien der z-Achse zu beschreiben, wird das Teilchen-im-Kasten-Modell verwendet. Hier wird die potentielle Energie innerhalb des Kastens gleich null und an den Wänden gleich unendlich gesetzt. Da bei einer unendlichen potentiellen Energie die kinetische Energie den Wert Null annimmt, kann das Teilchen den Kasten also nicht verlassen.¹⁸ Mathematisch wird diese Quantisierung der Energie durch die Lösungen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung beschrieben. Die Lösungen hierfür sind nicht länger unendliche Wellen, sondern stehende Wellen mit der folgenden Energie:

$$E_{nz} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8md^2} \quad (4)$$

Hier ist n erneut eine ganze Zahl und jedes Niveau kann auch hier wieder mit zwei Elektronen besetzt werden. Je kleiner die Ausmaße des Kristalls werden, desto größer werden die Abstände der Energien.¹⁸

Durch Zusammenfügen der Gleichungen der einzelnen Raumrichtungen lässt sich nun der elektronische Zustand eines zweidimensionalen Materials durch parallele x-y-Ebenen beschreiben, die in der z-Richtung eine Entfernung von Δk_z haben. Die Zustandsdichte ist durch die quasi-Kontinuität der x-y-Ebene linear abhängig von der Wellenzahl. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Zustandsdichte von eins. Das heißt, dass das Energiespektrum weiterhin quasi-kontinuierlich, die Zustandsdichte aber eine Stufenfunktion ist.²¹ Dies ist in Abbildung 2 (2D) dargestellt.

Analog zur zweidimensionalen Struktur verändert sich das Modell, wenn zusätzlich eine zweite, die y-Dimension, auf wenige Nanometer reduziert wird. In der x-Richtung bleibt das Elektron weiterhin frei beweglich, aber für die y- und die z-Richtung entsteht nun eine Quantisierung, wie für die z-Richtung bei zweidimensionalen Systemen beschrieben. Die Zustände sind jetzt durch die quasi-Kontinuität der x-Richtung geprägt, die sich in der y- und z-Richtung diskret verteilt. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Zustandsdichte vom Kehrwert der Wurzel der Energie. Es entstehen hier also diskrete Zustände, die kontinuierlich abfallen. Dies ist in Abbildung 2 (1D) dargestellt.

Haben nun bei einem nulldimensionalen System alle drei Raumrichtungen eine Ausdehnung im Bereich weniger Nanometer, gelten die diskreten Zustände für die x-, y- und z-Richtung. Zur Verteilung der Zustände kommt hier kein quasi-kontinuierlicher Beitrag mehr hinzu.²¹ Für die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie gelten nur noch diskrete Niveaus wie in Abbildung 2 (0D) dargestellt.

Festzuhalten ist, dass als Konsequenz der diskreten Beiträge bei nanokristallinem Material eine sogenannte Nullpunktenergie auftritt. Selbst im Grundzustand hat es daher eine höhere Energie als das entsprechende Volumenmaterial.¹⁸

Das Modell des freien Elektronengases beschreibt das Verhalten von Elektronen im Leitungsband und muss um einen weiteren Ladungsträger, dem Loch im Valenzband, erweitert werden, um die Zustände im halbleitenden Material aufzuzeigen. Wird nun in einem halbleitenden Nanopartikel ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, muss eine minimale Energie $E_g(0D)$ aufgebracht werden. Diese setzt sich neben der Energie der Bandlücke des Volumenmaterials $E_g(Vol)$ aus zwei weiteren Energiebeiträgen zusammen. Das ist zum einen der Beitrag der Quantisierungsenergie E_{kon} . Diese ist die Summe der

Quantisierungsenergien für das Elektron und das Loch.²¹ Für diese Energie gilt:

$$E_{kon} = \frac{h^2}{2m^*d^2} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (5)$$

Hier sind m_e und m_h die effektiven Massen von Elektron und Loch.

Zum anderen ist das der Beitrag der Coulomb-Energie E_{coul} , die die anziehenden Kräfte zwischen Elektron und Loch unter Berücksichtigung der Abschirmung im Kristall angibt.¹⁸ Diese hängt von der Dielektrizitätskonstante ϵ ab:

$$E_{coul} = -\frac{1,8 e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (6)$$

Je kleiner das Nanopartikel wird, desto größer wird die Coulomb-Energie.

Für die Energie der Bandlücke in einem Nanopartikel gilt also der folgende Zusammenhang:

$$E_g(0D) = E_g(Vol) + E_{kon} + E_{coul} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von Gleichungen (5) und (6) ergibt sich die folgende Gleichung für die Energie der Bandlücke nanokristalliner Partikel:

$$E_g(0D) = E_g(Vol) + \frac{h^2}{2m^*d^2} - \frac{1,8 e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (8)$$

Diese erste Näherung an die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Partikelgröße lässt sich zusammenfassen in einer Größenabhängigkeit der Quantisierungsenergie von $\frac{1}{d^2}$, die als positiver Wert, und der Coulombenergie von $\frac{1}{d}$, die als negativer Wert in die Gleichung eingeht. Für kleine

Partikelgrößen wird die Quantisierungsenergie gegenüber der Coulombenergie aufgrund der genannten Größenabhängigkeit dominierend.²¹

Die dargestellten Zusammenhänge zeigen, dass sich die elektronischen Zustände von nanokristallinem Material durch eine Diskretisierung von den entsprechenden Volumenmaterialien unterscheiden. Bei halbleitenden Nanopartikeln führt diese Diskretisierung zu einer Quantisierung der Bandlückenenergie mit einer zunehmenden Verbreiterung der Bandlücke bei einer Verkleinerung der Partikel und weiterhin zum Auftreten einer Nullpunktenergie. Dies macht insgesamt deutlich, dass die Eigenschaften von nanokristallinem Material sowohl von der Größe als auch von der Form der Nanopartikel bestimmt werden.

2.2 Synthese und Wachstum von Nanopartikeln

In diesem Kapitel wird ein Überblick über den derzeitigen Forschungsstand bei der Synthese anisotroper Nanopartikel gegeben. Dazu wird zunächst das Prinzip der Hot-Injection-Methode vorgestellt, um dann im Folgenden die Einflüsse verschiedener Synthesebedingungen auf die Größe und Form der Nanopartikel zu besprechen. Neben dem klassischen Wachstum anisotroper Strukturen wird dabei auch der Einfluss von Nukleationskeimen auf das Wachstum und die orientierte Anlagerung kleiner Einheiten zu größeren Nanostrukturen beschrieben.

2.2.1 Synthese von Nanopartikeln

Die Synthese von Nanopartikeln stellt in vielerlei Hinsicht eine Herausforderung dar. Aufgrund der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Abhängigkeit der Eigenschaften der Partikel von der Größe und der Form,³ ist neben der Kristallinität vor allem die Monodispersität der Probe entscheidend für die Qualität der Partikel.^{22,23} Zur Herstellung von Nanopartikeln haben sich in den letzten Jahrzehnten verschiedene Strategien etabliert. Dazu gehören Verfahren wie das stete Verkleinern von makroskopischem Material oder die *de novo*-Synthese von Nanopartikeln.²⁴ Verschiedene Methoden, wie unter anderem das Solvothermalverfahren,²⁵ nutzen Vorläufermoleküle, um Nanopartikel zu synthetisieren. Seit 1993 hat sich die Hot-Injection-Methode zur Synthese kolloidaler Nanopartikel weit verbreitet.²⁶ In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau für eine solche Synthese gezeigt.

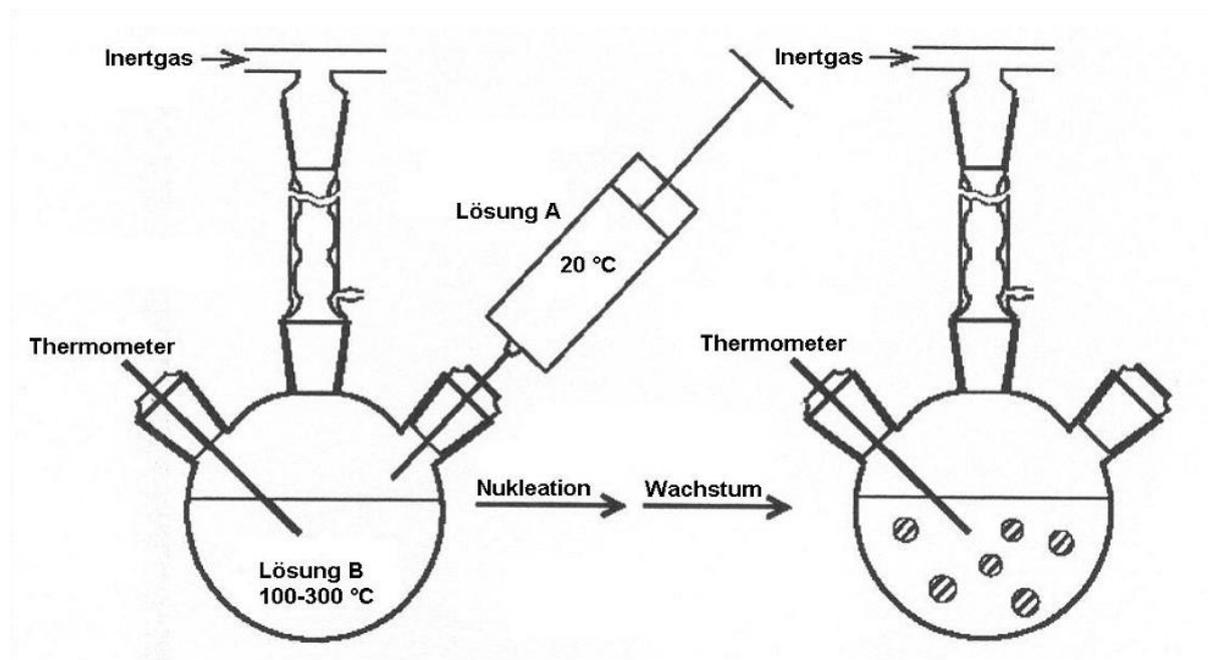


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Hot-Injection-Synthese mit den Schritten Nukleation und Wachstum.²⁷

Die Apparatur besteht aus einem Dreihalskolben, der über einen Kühler an eine Schlenklinie angeschlossen ist, die das Arbeiten in einer inerten Atmosphäre ermöglicht. Des Weiteren ist der Kolben mit einem Thermometer und einem Quickfit mit Septum ausgestattet. Das Reaktionsmedium ist ein hoch siedendes, organisches Lösungsmittel. In diesem werden die metallhaltigen Vorläufermoleküle in hohen Konzentrationen sowie die Ligandenmoleküle gelöst. Bei Reaktionstemperaturen von 100°C bis 300°C wird dann das zweite Vorläufermolekül mit einer Spritze durch das Septum zur Reaktionslösung injiziert. Dies hat eine Übersättigung der Lösung und somit eine Fällung von kolloidalen Partikeln zur Folge.²⁶ Die kolloidale Form wird durch die Liganden, die an der Partikeloberfläche binden, gewährleistet. Während der Reaktion komplexieren sie zunächst die Metallionen, binden dann an die Monomereinheiten und an die wachsenden Partikel, wodurch das Wachstum kontrolliert wird.²⁸

Das Entstehen der Nanopartikel erfolgt in drei Schritten. Zunächst findet die Nukleation aus der homogenen Lösung statt. Diese wird durch die Übersättigung der Lösung eingeleitet. Der zweite Schritt ist die Wachstumsphase. Hier wachsen die zuvor gebildeten Keime durch Anlagerung von Monomereinheiten. Im letzten Schritt werden das Wachstum der Partikel und die Reaktion beendet, indem die gebildeten Partikel aus der Reaktionslösung isoliert werden.²⁶ Nukleation und Wachstum sind die entscheidenden Angriffspunkte, um auf die Monodispersität, Größe und die Form der Partikel Einfluss zu nehmen.^{29,30} In Abbildung 4 ist eine schematische Darstellung gezeigt, die den von LaMer beschriebenen Verlauf der Konzentrationsverhältnisse im Laufe der fortschreitenden Reaktion zur Synthese monodisperser Partikel darstellt.

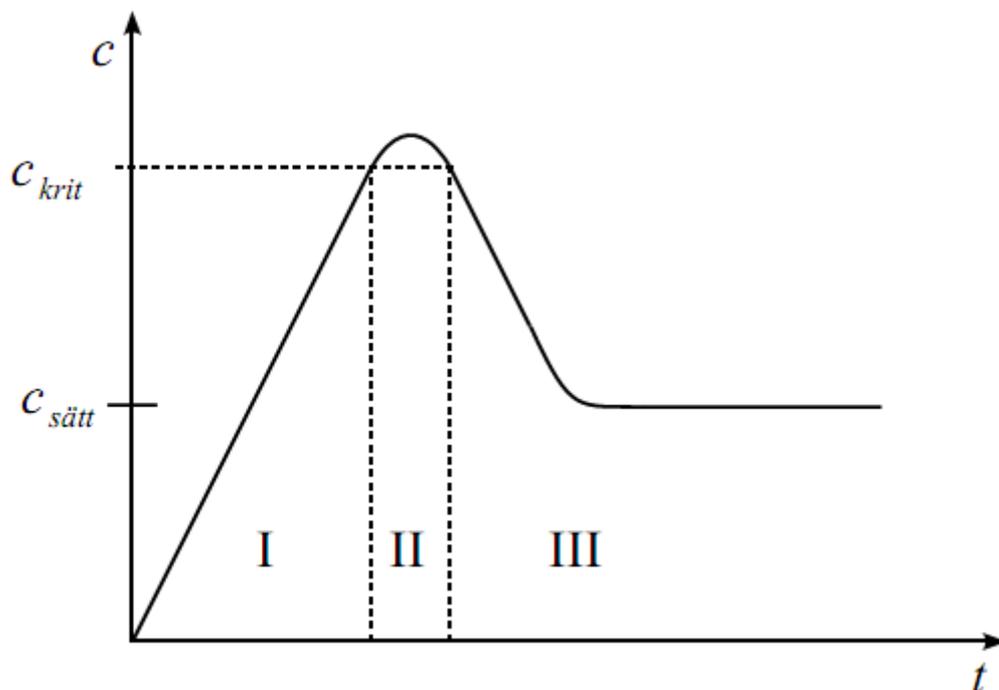


Abbildung 4: LaMer-Diagramm mit Verlauf der Konzentrationen während fortschreitender Reaktionszeit.³¹

Nach der Injektion der zweiten Komponente zur Reaktionslösung findet ein Anstieg der Konzentration statt (I) bis eine bestimmte kritische

Konzentration überschritten wird. In dieser Phase (II) bilden sich die Keime. Durch das Ausfällen dieser nimmt die Konzentration wieder ab, und unterhalb der Keimbildungskonzentration beginnt das Wachstum der Partikel (III).³¹ Die Nukleation ist ein thermodynamischer Prozess, der eintritt, wenn die Lösung energetisch nicht mehr stabil, also übersättigt ist. Die Änderung der freien Enthalpie während der Nukleation setzt sich wie folgt zusammen:³²

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (9)$$

Hier ist der erste Summand die freie Enthalpie, die durch die Bildung von neuem Feststoff des Volumens V und des Radius r entsteht. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und S das Sättigungsverhältnis. Der zweite Summand repräsentiert die freie Enthalpie, die durch die neue Oberfläche entsteht, hier ist γ die Oberflächenenergie. Die Änderung der freien Enthalpie entspricht der Größe der Aktivierungsenergie der Nukleation. Durch das Nullsetzen des Ausdrucks der freien Enthalpie kann so der kritische Radius r^* der Nukleationskeime bestimmt werden.

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (10)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Beitrag der Oberfläche und dem Beitrag des gebildeten Volumens zur freien Enthalpie der Partikel sowie der kritische Radius sind in Abbildung 5 dargestellt.

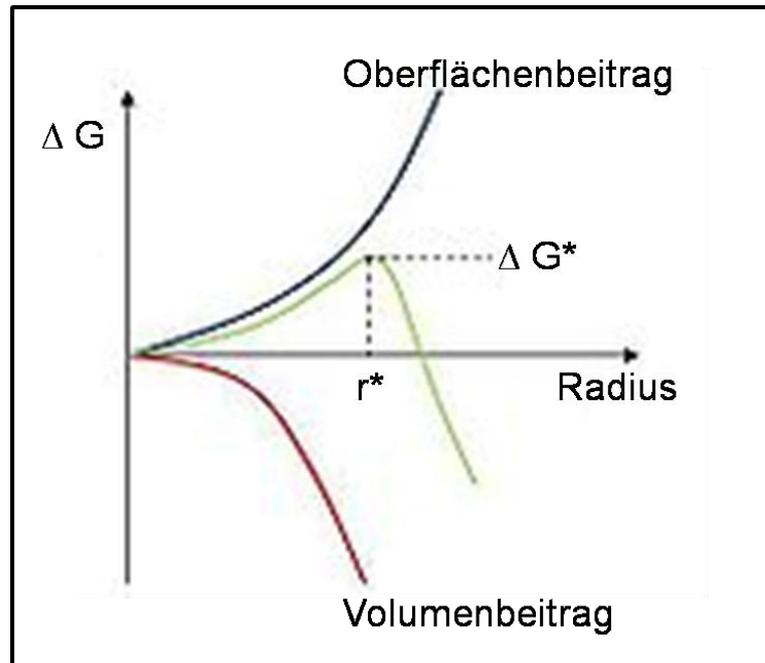


Abbildung 5: Darstellung der Beträge der Oberfläche und des Volumens zur freien Enthalpie sowie ihr resultierender Verlauf.

Keime mit einer Größe unterhalb des kritischen Radius lösen sich wieder auf, und Keime ab dem kritischen Radius wachsen zu Partikeln. Interessant ist hier, dass der kritische Radius umso kleiner wird, je größer das Sättigungsverhältnis ist.³²

Wichtig ist, dass eine kurze Nukleationsphase (II) zur Bildung von monodispersen Partikeln führt. Denn in der Praxis gehen Nukleation und Wachstum ineinander über, sodass eine lange Nukleationsphase zu unterschiedlichen Wachstumszeiten und daraus folgend zu unterschiedlichen Partikelgrößen führt. Die Anzahl der während der Nukleationsphase gebildeten Keime nimmt Einfluss auf die Größe der Partikel. Je mehr Keime vorhanden sind, desto kleiner werden die Partikel. Denn im Gegensatz zu einer geringen Anzahl von Keimen, wird hier das vorhandene Monomer auf viele Keime verteilt.³³

Die zuvor gezeigten Ausführungen machen deutlich, dass neben der Größe auch die Form die Eigenschaften von Nanopartikeln bestimmt. Die Formkontrolle bei der Nanopartikelsynthese ist daher ein wichtiges Forschungsgebiet. Verschiedene Ansätze zur Bildung anisotroper Partikel sind bereits etabliert. Dazu gehören das klassische Wachstum, der Einsatz von Keim-Partikeln und die orientierte Anlagerung kleiner Einheiten.³⁴ Diese drei Ansätze werden im Folgenden diskutiert.

2.2.2 Klassisches Wachstum von Nanopartikeln

Unter klassischem Wachstum von Nanopartikeln ist die Anlagerung von Monomereinheiten an den Nukleationskeim und an das wachsende Partikel zu verstehen.²⁶ Die Form der Partikel wird dabei schon von den Eigenschaften des Materials mit vorgegeben. Hiervon ausgehend wird im Weiteren dann der Einfluss der thermodynamischen und der kinetischen Reaktionsbedingungen, der Liganden und der Kristallstruktur der Keime auf die Reaktionsprodukte diskutiert.

Anorganische Festkörper kristallisieren in materialspezifischen Kristallgittern. Die geometrische Grundform dieser Gitter spiegelt sich in der Form der Kristalle wider. So weisen diese charakteristische Flächen, Ecken und Kanten auf. Ebenso wie bei makroskopischen Materialien treten diese auch bei nanokristallinen Partikeln auf. In Abbildung 6 sind drei Beispiele gezeigt, wie das Kristallgitter die Form der Partikel bestimmt.

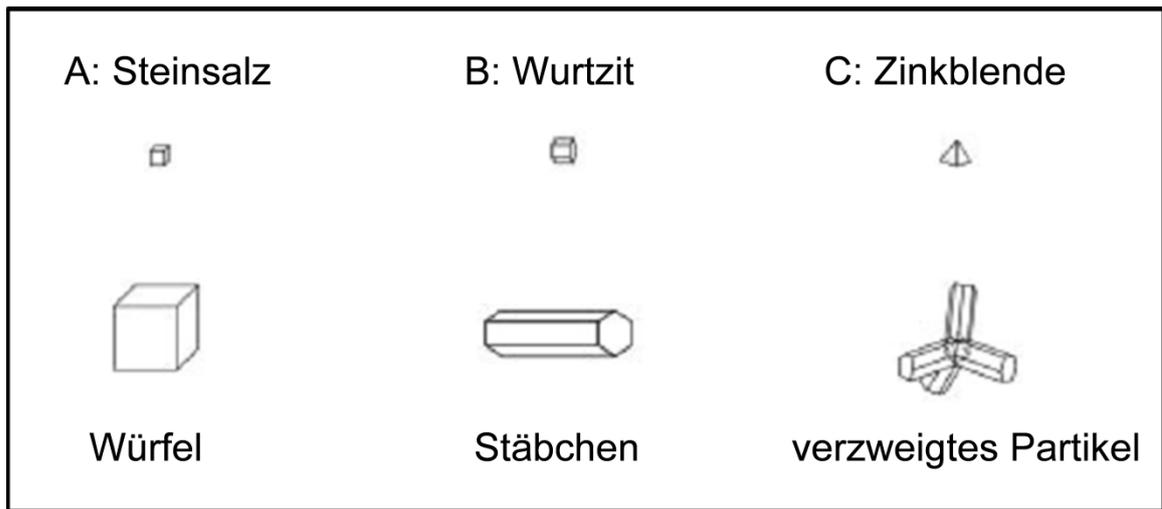


Abbildung 6: Schematische Darstellung von drei verschiedenen Gitterstrukturen, Steinsalz (A), Wurtzite (B) und Zinkblende (C) sowie den möglichen Formen der entsprechenden Nanopartikel.

Die Steinsalz-Struktur (A) ist ein kubisches Gitter. Ebenso wie die kristalline Phase der Keime kann hier auch das Produkt kubisch werden. Beispiele hierfür sind Bleisulfid³⁵ und Bleiselenid.³⁶ Das Kristallsystem Wurtzite (B) ist eine hexagonale Struktur, dessen Nanopartikel unter anderem stäbchenförmig sein können. Beispiele sind Zinkoxid³⁷ und Cadmiumselenid³⁸. Bei der Zinkblenden-Struktur (C), eine kubisch-dichtes Kristallgitter, können unter anderem verzweigte Strukturen entstehen.³⁹ Als Beispiele hierfür kann Cadmiumsulfid angeführt werden.⁴⁰

Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen hängt das Wachstum von Nanopartikeln und somit die entstehende Größe und Form direkt von deren Oberfläche mit den materialspezifischen Flächen und ihren Energien ab. Das kubische Gitter kann zum Beispiel die in Abbildung 7 A dargestellten Flächen aufweisen. Aufgrund der unterschiedlichen Anordnung der Atome auf den Flächen weisen diese unterschiedliche Oberflächenenergien auf. Berechnungen für die Oberflächenenergien der verschiedenen Flächen von Bleiselenid zur Folge ist die {100} mit $0,184 \text{ J/m}^2$

die energieärmste Fläche, gefolgt von der $\{110\}$ ($0,318 \text{ J/m}^2$) und $\{111\}$ ($0,328 \text{ J/m}^2$) mit nur geringen Unterschieden.⁴¹

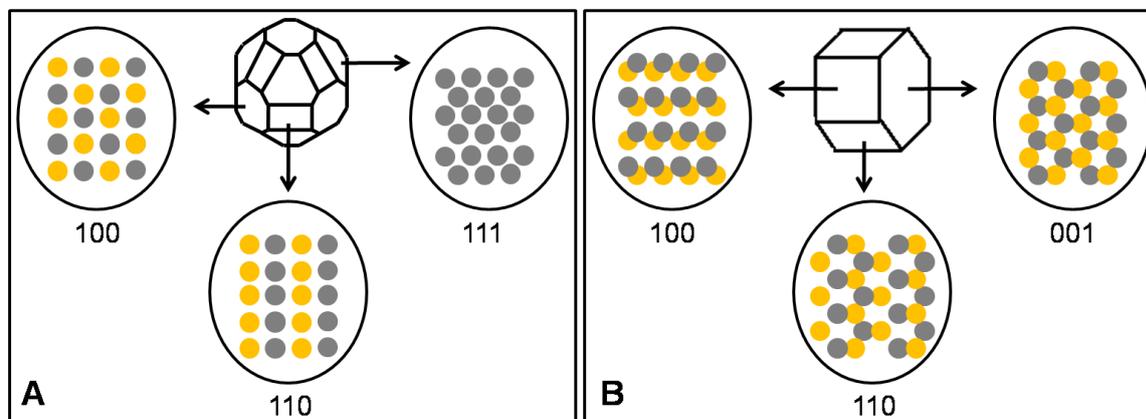


Abbildung 7: A) Partikel mit kubischer Kristallstruktur und den Flächen. B) Partikel mit hexagonaler Kristallstruktur und den Flächen.

Flächen hoher Energie lagern schneller Monomereinheiten an als Flächen geringer Energie. Bei reaktionskontrolliertem Wachstum findet dieses also senkrecht zu den energiereichen Flächen statt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist exponentiell proportional zur Oberflächenenergie.³⁴ Ein kleines Partikel eines Materials mit der Kristallstruktur des Steinsalzes weist also die Flächen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{111\}$ auf. Durch das Wachsen der energiereichen Flächen verschwinden zunächst die $\{111\}$ - und dann die $\{110\}$ -Flächen.

Ein weiteres Beispiel für den Einfluss der Energie der verschiedenen Facetten auf das Wachstum von Nanopartikeln ist Zinksulfid. Zinksulfid kann in der Wurtzitstruktur kristallisieren und weist die Flächen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{001\}$ auf. Hier ist die $\{001\}$ mit $0,91 \text{ J/m}^2$ die energiereichste Fläche.⁴² Folglich wächst diese auch am schnellsten, und es entsteht das in Abbildung 6 B gezeigte Stäbchen. In beiden Fällen entstehen somit stabile Produkte, die durch energiearme Flächen begrenzt sind.

Grundsätzlich lässt sich, wie auch bei allen anderen Reaktionen, bei der Synthese von Nanopartikeln zwischen thermodynamischen und kinetischen Reaktionswegen und Produkten unterscheiden. Das thermodynamische Produkt ist dabei generell energieärmer als das kinetische, was im Falle der Nanopartikel zur Folge hat, dass die Oberflächenenergie minimal wird. Diese thermodynamisch stabilen Formen sind meist isotrope Strukturen, die durch energiearme Flächen begrenzt sind. Hohe Reaktionstemperaturen, lange Reaktionszeiten und geringe Monomerkonzentrationen unterstützen das Wachstum solcher thermodynamischer Produkte. Im Gegensatz dazu wird der kinetische Wachstumsprozess vor allem durch hohe Monomerkonzentrationen und geringe Temperaturen begünstigt.³⁹

Für das hexagonale System Cadmiumselenid konnte gezeigt werden, dass sehr hohe Monomerkonzentrationen und somit hohe Diffusionsraten an der Oberfläche der wachsenden Partikel das eindimensionale Wachstum verstärken. Wenn die Monomerkonzentration dagegen geringer ist, tritt verstärkt ein Wachstum in drei Dimensionen hin zu isotropen Partikeln auf. Bei sehr geringen Konzentrationen erreicht das System ein Gleichgewicht und das Partikelwachstum wird vom ständigen Ablösen und wieder Aufwachsen der Monomereinheiten getrieben. Unter einer kritischen Konzentration findet das so genannte Ostwald-Reifen der Partikel statt. Hier lösen sich kleine Partikel auf und die Monomere wachsen auf größeren wieder auf.⁴³ Die Konzentrationsabhängigkeit des Partikelwachstums ist schematisch in Abbildung 8 A gezeigt. Hier stellen die Pfeile die Diffusionsrichtungen dar. Die Pfeile am äußeren Ring repräsentieren das Verhalten in der Lösung. Die Pfeile im inneren stellen das Verhalten in der direkten Umgebung der Partikel dar.

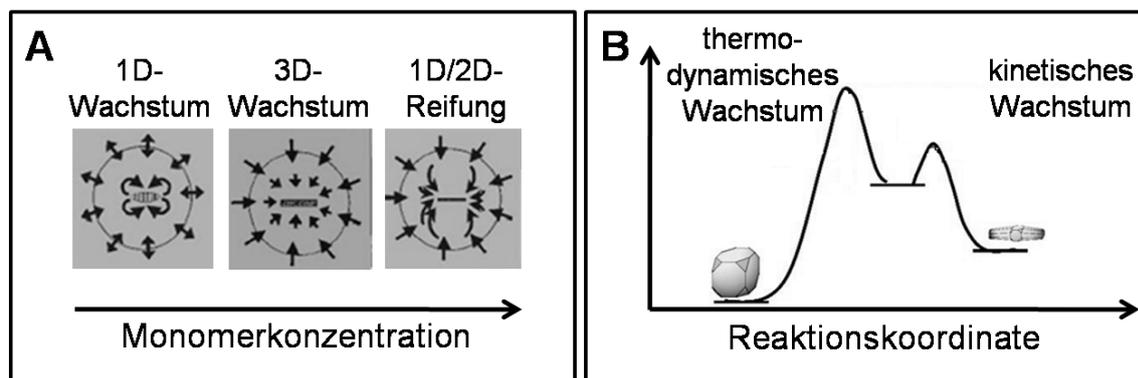


Abbildung 8: A) Darstellung der Abhängigkeit des Wachstumsmechanismus von der Monomerkonzentration. B) Darstellung des Energieverlaufs der Reaktion.

Am Beispiel von Bleisulfid kann der Einfluss der Temperatur auf das Partikelwachstum verdeutlicht werden. In Abbildung 8 B ist das Energiediagramm des thermodynamischen und des kinetischen Wachstums für Bleisulfid gegenübergestellt. Bei ausreichend thermischer Energie findet das thermodynamische Wachstum hin zum Würfel und bei geringer thermischer Energie das kinetische Wachstum hin zum Stäbchen statt.³⁵

Neben der Reaktionstemperatur und der Monomerkonzentration ist auch die Wahl der Liganden ein entscheidender Parameter. So kann die energetische Abstufung der Flächen durch die Wahl der Liganden beeinflusst werden,⁴¹ wodurch sich die thermodynamisch stabile Form der Partikel ändert. So können beispielsweise im kubischen Bleiselenid die energiereichen {111}-Flächen durch mehrfachkoordinierende Liganden stabilisiert und so zur energieärmsten Fläche werden. Anstatt eines Würfels ist für diesen Fall das thermodynamische Produkt ein Oktaeder.⁴⁴

Ein weiteres Beispiel für diesen Einfluss der Liganden ist Kupfersulfid, bei dem das Wachstum durch den Austausch der Liganden zwischen stäbchenförmigen und scheibenförmigen Partikeln variiert werden kann. Die Anwesenheit von Hexaphosphorsäure stabilisiert die {100}- und die {110}-

Flächen der hexagonalen Struktur, sodass das Wachstum entlang der [001]-Richtung verläuft und Stäbchen entstehen.⁴⁵ Hingegen bewirkt die Anwesenheit von Alkanthiolen eine Stabilisierung der (001)-Fläche, sodass das Wachstums entlang der [100]- und [110]-Richtung verläuft und Scheiben entstehen.⁴⁶

Neben den oben beschriebenen Parametern, die die Partikelform während des Wachstums beeinflussen, ist es möglich, auch den Schritt der Nukleation zu steuern.⁴⁷ Bei Materialien, die in unterschiedlichen Phasen kristallisieren können, kann über die Reaktionstemperatur die Kristallstruktur der Nukleationskeime beeinflusst werden. Mangansulfid kristallisiert zum Beispiel bei geringen Temperaturen in der Wurtzit-Struktur resultierend in stäbchenförmigen Partikeln und bei hohen Temperaturen in der Steinsalz-Struktur resultierend in Würfeln.⁴⁸ Ähnliches gilt für Cadmiumsulfid, bei dem temperaturabhängig die Kristallphase der Nukleationskeime zwischen der Wurtzit- und Zinkblende-Struktur, und daraus folgend zwischen stäbchenförmigen oder verzweigten Partikeln, variiert werden kann.⁴⁰

2.2.3 Wachstum von Nanopartikeln mit Nukleationskeimen

Beim klassischen Wachstum wird, wie dargestellt, die Formkontrolle über den Nukleations- und den Wachstumsschritt mit Hilfe der Temperatur, der Liganden und ihrer Konzentrationen gesteuert. In diesem Kapitel wird eine weitere Methode der Formkontrolle besprochen. Bei dieser erfolgt die Kontrolle der Form nunmehr durch die Zugabe von Keimen zur Reaktionslösung. Diese Keime sind Partikel, die während der folgenden Reaktion als Nuklei für das weitere Partikelwachstum dienen (engl. *Seeded Growth*, SG). Durch ihre Anwesenheit ändert sich die Kinetik des Partikelwachstums.⁴⁹ Um monodisperse Produkte zu erlangen, braucht nun keine schnelle Übersättigung der Reaktionslösung mehr stattzufinden, da die Schritte der Nukleation und des Wachstums getrennt sind. Der Einfluss der Keime auf das Wachstum ist abhängig von dem Material der Keime und dem

zu synthetisierenden Nanopartikel. Im Folgenden werden verschiedene Mechanismen vorgestellt und ihr Einfluss auf die Form der entstehenden Partikel besprochen. In Abbildung 9 sind die besprochenen Mechanismen beispielhaft dargestellt.

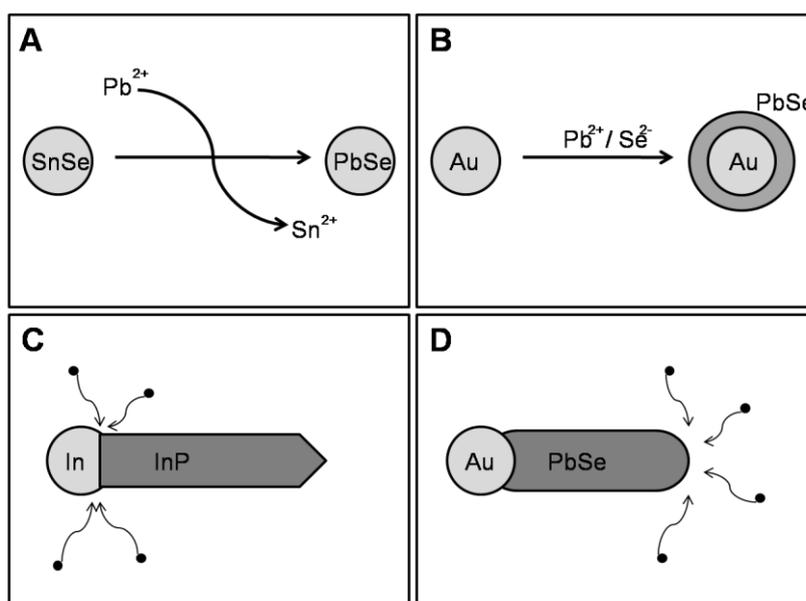


Abbildung 9: A) Austausch der Keim-Atome. B) Bildung von Kern/Schale-Heterostrukturen. C) Katalyse durch den SLS-Mechanismus. D) Induzierung durch energiearme Grenzfläche.

Eine Variante des Wachstums mit Keimen zur Synthese von monodispersen Nanopartikeln beruht auf der Synthese von Keimen als Zwischenschritt. Dies ist in Abbildung 9 A schematisch gezeigt. Ein homogen und schnell nukleierendes Keimmaterial wird hier eingesetzt, um den Nukleationsschritt der Reaktion zu übernehmen. Durch Austausch der Atome des Keims entstehen dann Nukleationskeime des eigentlich gewünschten Materials, sodass im Weiteren ein klassisches Wachstum wie oben beschrieben stattfinden kann. Beispielsweise ist Bleiselenid ein Material, dessen Wachstum aufgrund einer langsamen Nukleationsrate und einer geringen Reaktivität der Ausgangskomponenten Bleichlorid und Selen zu großen und elongierten Partikeln führt. Die Synthese kleiner, monodisperser

Nanopartikel kann in diesem Fall dadurch erreicht werden, dass eine hochreaktive Zinn-Verbindung zur Reaktionslösung gegeben wird, welche simultan zu Zinnselenid nukleiert. Getrieben von komplexierenden Liganden werden die Zinnatome der Keime sofort durch Bleiatome ersetzt, sodass ein Wachstum auf diese Keime stattfinden kann.⁵⁰

Nicht nur Nukleationskeime, sondern auch Nanopartikel können, wie in Abbildung 9 B schematisch gezeigt, als Keime das Wachstum nanokristalliner Strukturen steuern. Nanopartikel werden zum Beispiel bei der Synthese sogenannter Kern/Schale-Heterostrukturen verwendet, bei der die Nanopartikel als Kernmaterial dienen, um das eine Schale aus einem anderen Material geschichtet wird. So können beispielsweise Kerne aus Gold mit einer Schale aus Bleisulfid synthetisiert werden.⁵¹

Wie im Kapitel zuvor schon beschrieben, hat die Kristallstruktur der Keime einen Einfluss auf die Partikelform. So kann ein Keim in der Zinkblende-Struktur durch Aufwachsen von Material in der Wurtzit-Struktur zu verzweigten Strukturen führen. Dies kann nicht nur im Sinne des klassischen Wachstums genutzt werden, sondern auch für das Wachstum mit Keimen. Bei ähnlichen Gitterparametern verschiedener Materialien der {111}-Fläche können beispielsweise verzweigte Heterostrukturen aus CdSe/CdTe oder ZnTe/CdTe entstehen.⁵²

Eine weitere Variante der Formkontrolle mit Nukleationskeimen, bei der die zugesetzten Nanopartikel als Katalysator eingesetzt werden, ohne zur späteren Struktur zu gehören, beruht auf dem Auftreten von gelösten, flüssigen und festen Phasen um und an den zugesetzten Nanopartikeln (engl. *Solution-Liquid-Solid*, SLS). Dies ist in Abbildung 9 C schematisch dargestellt. Das Reaktionsprinzip beruht hier darauf, dass die zugesetzten Nanopartikel bei den verwendeten Reaktionstemperaturen flüssig sind bzw. eine geschmolzene Oberfläche aufweisen. Die Elemente der späteren Nanokristalle sind bei der Temperatur in dieser geschmolzenen Phase löslich,

jedoch mit einer geringen Löslichkeit. Sobald eine Übersättigung der Lösung stattfindet, wächst die kristalline Nanostruktur aus dem Nanopartikel heraus.³⁴

Die Synthese von Indiumphosphid folgt beispielsweise diesem Mechanismus. Metallisches Indium dient hier bei einer Reaktionstemperatur von 157°C als flüssige Phase. Phosphor hat bei dieser Temperatur nur eine geringe Löslichkeit in Indium, sodass es zur Bildung elongierter Strukturen aus dem Indiumtropfen kommt.⁵³

Ein weiteres Beispiel für diesen Mechanismus ist die Synthese von Nanostrukturen aus Germanium mit Hilfe von Goldpartikeln. Bei einer Temperatur von 360°C findet die Bildung einer flüssigen Legierung statt, gefolgt von dem Entstehen von festem Germanium bei einer Übersättigung der flüssigen Phase.⁵⁴

Bei diesen beiden Strukturen besitzen die Nanodrähte ein spitzes und ein stumpfes Ende. Die Spitze entsteht durch die geringe Sättigung mit Germanium zu Beginn des Wachstums. Mit wachsendem Nanodraht wird dann auch der Durchmesser größer. An dem Ende, an dem sich das katalytische Nanopartikel befindet, entsteht ein stumpfes Ende.⁵⁵

Für verschiedene Systeme wurden bei der Synthese von eindimensionalen Strukturen Verzweigungen festgestellt. So entstehen zum Beispiel bei der Synthese von Cadmiumselenid durch Katalyse mit Gold/Bismut-Partikeln Nanodrähte, die V- und Y-förmige Verzweigungen aufweisen. An den katalytischen Nanopartikeln können ein oder mehrere Nanodrähte entstehen. Wird der Durchmesser wie oben beschrieben langsam größer, begegnen sich die einzelnen Drähte und schmelzen zu einem verzweigten Draht zusammen.⁵⁵

Der Effekt des Wachstums mit Keimen konnte aber auch bei Systemen gezeigt werden, bei denen der oben genannte katalytische Mechanismus nicht

zutritt. Unter anderem können niedrige Reaktionstemperaturen die Bildung einer flüssigen Phase am zugesetzten Keim-Nanopartikel verhindern. Und dennoch entstehen im Beisein der Keime elongierte oder verzweigte Strukturen. Dies ist in Abbildung 9 D schematisch gezeigt. Dieser Effekt lässt sich durch die Präsenz einer energiearmen Grenzfläche erklären, an der es zur heterogenen Nukleation kommt. Das Wachstum der Partikel beginnt am Keimpartikel, setzt sich dann aber, im Gegensatz zur zuvor erläuterten Katalyse, an der Seite weiter fort, an der sich der Keimpartikel nicht befindet. Ab einer kritischen Größe sind die Gitterspannungen zwischen den beiden Kristallgittern so groß, dass sich das Keimpartikel von der wachsenden Struktur ablöst. Dieser Mechanismus konnte bei der Bleiselenid-Synthese angewendet werden. Wahlweise wurden Nanopartikel aus Gold, Silber oder Platin zur Reaktionslösung gegeben, die jeweils Temperaturen um 700°C bräuchten, um eine flüssige Phase zu bilden. Hier konnte eine Abhängigkeit der Partikelform von der Konzentration der Keimpartikel festgestellt werden. Bei einer geringen Konzentration entstehen stäbchenförmige Partikel, mit steigender Konzentration werden zunächst L- und T-förmige und schließlich, bei hoher Konzentration, stärker verzweigte Strukturen gebildet. Bei einer sehr hohen Konzentration entstehen Kern/Schale-Partikel. Für die Entstehung der verzweigten Partikel wird angenommen, dass zunächst das Wachstum mehrerer Partikel an einem Keimpartikel startet, die dann wie bei der oben beschriebenen Verzweigung fusionieren.⁵⁶

2.2.4 Wachstum von Nanostrukturen durch orientierte Anlagerung

Nach den beiden zuvor beschriebenen Reaktionswegen zur Bildung von anisotropen Nanopartikeln wird in diesem Kapitel der Mechanismus der orientierten Anlagerung (engl. *Oriented Attachment*) vorgestellt. Dieser ermöglicht nach bisherigem Forschungsstand die Bildung einer Vielzahl von eindimensionalen Strukturen wie Drähte oder Zick-Zack-Strukturen.³⁴ In den Kapiteln zuvor ist deutlich geworden, dass die Oberflächenenergie einen

großen Einfluss auf die Reaktivität und somit auch auf die Form der Nanopartikel hat. Die Oberflächenenergie kann nicht nur durch Wachstum reduziert werden, sondern auch durch die Ausbildung von Agglomeraten. Neben der unkontrollierten Agglomeration von Nanopartikeln ist auch die geordnete Agglomeration bekannt. Bei diesem Mechanismus der orientierten Anlagerung wachsen Nanopartikel zu größeren, meist eindimensionalen Strukturen zusammen. Die Kristallgitter der einzelnen Partikel verschmelzen so miteinander, dass ein durchgehendes Kristallgitter entsteht. Die Triebkraft, die zur orientierten Anlagerung führt, ist für das jeweilige Material unterschiedlich. Im Folgenden wird dies am Beispiel von vier verschiedenen Systemen erläutert. Diese sind in der Abbildung 10 schematisch gezeigt.

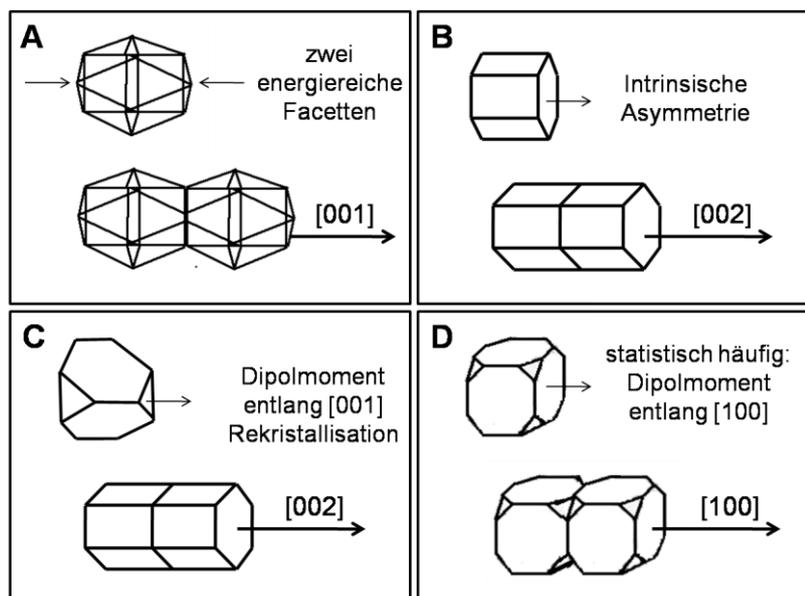


Abbildung 10: Schematische Darstellung der orientierten Anlagerung von Partikeln verschiedener Materialien: A) Titandioxid in Form der Anatase. B) Zinkoxid in Form des Wurtzits. C) Cadmiumtellurid in Form der Zinkblende. D) Bleiselenid in Form des Steinsalzes.

Der Prozess der orientierten Anlagerung wurde als Erstes am System Titandioxid gezeigt. Es kristallisiert in der Struktur der Anatase, einem

tetragonalen Kristallsystem. Der Ausgangspunkt sind Nanopartikel, die in Form eines Diamanten mit abgeschnittenen Spitzen kristallisieren. Diese präsentieren die Flächen $\{001\}$, $\{121\}$ und $\{101\}$. Hiervon ist die $\{001\}$ -Oberfläche am energiereichsten. Bei ausreichender thermischer Energie bildet das System das thermodynamisch günstigste Produkt, das heißt es reduziert die Oberflächenenergie durch Eliminierung der energiereichen Flächen durch orientierte Anlagerung der Partikel entlang der $[001]$ -Richtung.⁵⁷ Dies ist in Abbildung 10 A gezeigt.

Im oberen Teil der Abbildung ist ein Nanopartikel mit indizierten Flächen abgebildet und im unteren Teil die durch orientierte Anlagerung entstehende eindimensionale Struktur. Es wird deutlich, dass die Anordnung der $\{001\}$ -Flächen der Nanopartikel das System in eine eindimensionale Struktur dirigiert.

Ein weiteres Beispiel für eindimensionale orientierte Anlagerung ist Zinkoxid. Es kristallisiert in der Wurtzit-Struktur, einem hexagonalen Kristallsystem. Diese Kristallstruktur weist wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben eine materialspezifische Vorzugsrichtung bei der Kristallisation auf. Quasi-sphärische Nanopartikel lagern sich bei langen Reaktionszeiten entlang dieser Vorzugsrichtung, der $[002]$ -Richtung, zu stäbchenförmigen Strukturen zusammen.⁵⁸ Dies ist in Abbildung 10 B schematisch dargestellt.

In beiden genannten Beispielen ist das Ausbilden von eindimensionalen Strukturen durch die intrinsische Asymmetrie der Nanopartikel und des Materials zu erklären. So sind beim Titandioxid die $\{001\}$ -Flächen bei jedem Partikel zweimal vorhanden und liegen sich gegenüber. Beim Zinkoxid sind die Ausgangspartikel zwar quasi-sphärisch, aber das Material weist eine intrinsisch bevorzugte Wachstumsrichtung entlang der $[002]$ -Richtung auf.

Darüber hinaus tritt der Mechanismus der orientierten Anlagerung auch bei kubischen Systemen auf. Cadmiumtellurid ist ein Beispiel hierfür. Es kristallisiert in der Zinkblende-Struktur, einer kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die Cadmiumtellurid-Nanopartikel ordnen sich bei einer

Destabilisierung durch Entfernung der Liganden zunächst in Form einer Perlenkette an. Die Partikel fusionieren dann unter Rekristallisation der Gitter in einer Wurtzit-Struktur entlang der [002]-Richtung. Das System passt so die Kristallstruktur der äußeren Form an. Ermöglicht wird dies durch die geringe Aktivierungsenergie für diese Transformation. Die Triebkraft der Ausrichtung sind dabei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanopartikeln.⁵⁹ Das Entstehen der Dipole wird durch die partiellen Ladungen an den selenreichen Flächen verursacht.⁶⁰ In Abbildung 10 C ist dies gezeigt.

Bei kubischen Systemen höherer Symmetrie wie Bleiselenid ist das Auftreten von Dipolmomenten nicht ganz so deutlich. Die Oberfläche der Bleiselenid Partikel besteht aus sechs {100}- und acht {111}-Flächen. Die {111}-Oberfläche ist entweder mit Blei- oder mit Selenatomen belegt. Ihre Belegung ist also ausschlaggebend für die Entstehung und Ausrichtung der Dipolmomente in diesen Nanopartikeln. Statistischen Berechnungen zufolge haben 89% der Nanopartikel ein Dipolmoment. Dieses weist mit Abstand am häufigsten in die [100]-Richtung. So findet auch die orientierte Anlagerung der Bleiselenid-Nanopartikel zumeist entlang der [100]-Richtung statt.⁴⁴

Der genaue Weg der orientierten Anlagerung kann in einigen Fällen durch die Wahl der Liganden beeinflusst werden. So beeinflusst der Einsatz aliphatischer Amine bei der Bleiselenid-Synthese bereits die Form der Nanopartikel. In Anwesenheit der Amine entstehen oktahedrale Partikel, die sich bei Entfernen der Liganden über die {111}-Flächen zusammenlagern. Auch hier entsteht die Anlagerung entlang der [100]-Richtung. Es entstehen aber im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen glatten Nano-Drähten nun Zick-Zack-Strukturen.

2.3 Nanostrukturierte Heterosysteme

Das Spektrum unterschiedlicher Eigenschaften und Charakteristika von Nanopartikeln und damit auch der Bereich ihrer Anwendungen kann dadurch erweitert werden, dass verschiedene nanoskalige Materialien miteinander kombiniert werden. Indem Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften miteinander kombiniert werden, können neue, effizientere, nanobasierte Systeme und Technologien entwickelt werden. Diese Strukturen, die sich aus verschiedenen Nanomaterialien zusammensetzen, können als Heterosysteme bezeichnet werden.^{61,62} Im Folgenden werden zwei heterostrukturierte Systeme vorgestellt. Zum einen sind dies sogenannte Kern/Schale-Partikel und zum anderen Komposite aus Nanopartikeln und Nanoröhrchen.

2.3.1 Kern/Schale-Partikel

Die Synthese und die Eigenschaften halbleitender Nanopartikel wurden in den Kapiteln zuvor ausführlich behandelt. Auch wurde erwähnt, dass das fluoreszierende Verhalten der Nanopartikel für verschiedenste Anwendungen von Interesse ist. Die Umsetzbarkeit und Effektivität dieser Anwendungen hängen dabei in hohem Maße von der Fluoreszenzausbeute ab. Diese ist nicht nur von materialspezifischen Größen und Konstanten abhängig, sondern vor allem auch von der Beschaffenheit und Qualität der Partikel. So können unter anderem Defektstellen auf der Partikeloberfläche oder Wechselwirkungen der Ladungsträger mit der Umgebung zu strahlungslosen Rekombinationen der Ladungsträger führen. Eine Abschirmung durch organische Ligandenmoleküle kann dies nur in begrenztem Maße verhindern. Eine Möglichkeit, diese unerwünschten Effekte zu reduzieren und so die Ausbeute der Fluoreszenz zu erhöhen, ist das Aufbringen einer anorganischen Schale auf die Nanopartikel, die so als Kernmaterial

fungieren. In Abbildung 11 A ist ein Kern/Schale-Partikel schematisch dargestellt.

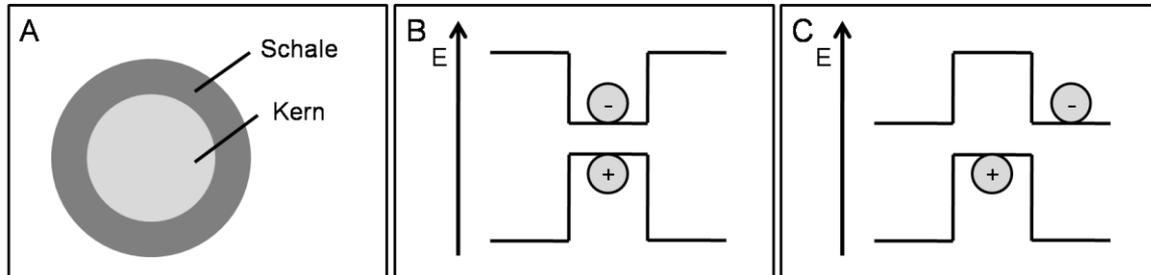


Abbildung 11: A) Schematische Darstellung eines Kern/Schale-Partikels. B) Relative Lage der Energiebänder einer Typ-I-Struktur und C) einer Typ-II-Struktur.

Durch die Auswahl eines geeigneten Schalenmaterials kann die Fluoreszenzausbeute erhöht werden. So erreichen CdSe-Kerne eine Ausbeute von 5 - 15%. Durch das Aufbringen einer ZnS-Schale kann diese Ausbeute auf 30 - 50% gesteigert werden.⁶³ Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass CdSe mit einer Bandlücke von 1,84 eV und Zinksulfid mit einer von 3,56 eV verschieden große Bandlücken haben. Sowohl für das Elektronenniveau als auch für das Lochniveau ergeben sich somit im Zinksulfid ungünstigere Zustände als im Cadmiumselenid. Diese sogenannte Typ-I-Struktur ist in Abbildung 11 B schematisch gezeigt. Bei einer Anregung eines Elektrons lokalisieren sich beide Ladungsträger des Exzitons im Kernmaterial. So werden beide Ladungsträger von der Umgebung abgeschirmt und bei optimalem Aufwachsen der Schale die Defektstellen verhindert.

Aber nicht nur die Fluoreszenzausbeute, sondern auch eine hohe Lebensdauer der angeregten Zustände ist für verschiedene Anwendungen von Vorteil. Um dies zu erreichen, können die Aufenthaltsorte von Elektron und Loch des Exzitons durch die Auswahl eines geeigneten Schalenmaterials getrennt werden. Dafür muss das Niveau des Lochs im Kernmaterial energetisch günstiger sein als im Schalenmaterial. Zugleich muss das Niveau

des Elektrons, in diesem Fall im Schalenmaterial, günstiger sein als im Kernmaterial. Für eine umgekehrte Anordnung von Loch und Elektron gelten entsprechend umgekehrte energetische Voraussetzungen. Diese Typ-II-Struktur ist in Abbildung 11 C schematisch gezeigt. Ein Beispiel hierfür ist GaSb/GaAs.⁶⁴ Durch ein geringes Überlappungsintegral der Wellenfunktionen ist die Wahrscheinlichkeit der Rekombination der Ladungsträger gering. Neben der Verlängerung der Lebensdauer führt dies aber auch zur Verringerung der Fluoreszenzausbeute.

Synthetisch lässt sich die Darstellung von Kern/Schale-Partikeln wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben verwirklichen, indem Kernpartikel der Reaktionslösung des Schalenmaterials zugesetzt werden und diese dann als Keimpartikel für das Aufwachsen des Schalenmaterials dienen.^{51,63,64} Ein anderer Ansatz nutzt die Kernpartikel, um die Oberflächenatome gegen andere auszutauschen. Dieser sogenannte Ionenaustausch-Mechanismus ist sowohl für einen Austausch der Anionen⁶⁵ als auch der Kationen⁶⁶ bekannt.

2.3.2 Nanopartikel/Nanoröhrchen-Komposite

Neben halbleitenden Nanopartikeln und metallischen Nanopartikeln haben auch andere nanoskalige Materialien außergewöhnliche Eigenschaften. Hierzu gehören zum Beispiel Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl. *Carbon Nano Tubes*, CNT). Diese Nanoröhrchen sind eine Modifikation des Kohlenstoffs und wurden 1991 zum ersten Mal beschrieben.⁶⁷ Es sind zylindrische Röhrchen aus quasi aufgerollten Graphitschichten. Sie bestehen also aus sechseckig angeordneten, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Nanoröhrchen haben einen Durchmesser von 10 bis 100 nm und eine Länge von bis zu mehreren Mikrometern.⁶⁸ Je nach Anzahl der aufgerollten Schichten wird zwischen einwändigen (engl. *Single Wall Nano Tubes*, SWNT) und mehrwändigen Nanoröhrchen (engl. *Multi Wall Nano Tubes*, MWNT) unterschieden.

In Abhängigkeit von ihrer Struktur weisen sie verschiedene Eigenschaften auf. Im Vergleich zum bandlückenlosen Halbleiter Graphen können SWNTs sowohl halbleitende als auch metallische Eigenschaften aufweisen. MWNTs hingegen haben zumeist leitende Eigenschaften. Zwar haben SWNTs eine ähnliche Struktur wie Graphen, doch kommt es durch das Aufrollen der Struktur und den daraus folgenden periodische Randbedingungen dazu, dass nur bestimmte Zustände erlaubt werden. Daraus folgt, dass die Bandlücke von der Chiralität und von dem Durchmesser der SWNTs abhängt. In Abbildung 12 ist die Chiralität der SWNTs verdeutlicht.

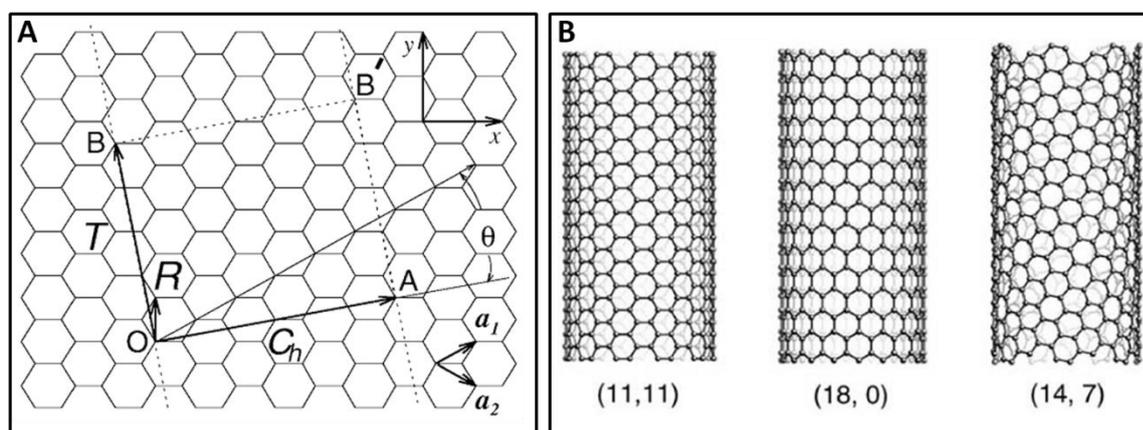


Abbildung 12: A) Entrollte Struktur eines SWNTs mit eingezeichneten Vektoren. B) Beispiele für aufgerollte SWNTs.^{67,69}

Die entrollte Struktur (A) zeigt die verschiedenen Eckpunkte A, B, B' und O sowie verschiedene Vektoren. Durch Verbinden von B und B' sowie A und O entsteht ein SWNT. Der Winkel zwischen dem chiralen Vektor C_h und dem Einheitsvektor a_1 gibt den Struktur-Typ vor. Nimmt dieser einen Wert von 30° an handelt es sich um ein „armchair“-SWNT (B links), nimmt er einen Wert von 0° an, so handelt es sich um ein „zig-zag“-SWNT (B mittig). Nimmt der Winkel Werte zwischen diesen beiden an, so ist es ein chirales SWNT (B rechts).

Aufgrund der Krümmung der Oberfläche der CNTs ist das Ausbilden der π -Bindung erschwert, dies führt zu einer erhöhten Reaktivität der Nanoröhrchen gegenüber dem Graphen.⁷⁰ Mechanisch zeichnen sie sich durch enorme Reißfestigkeit und zugleich starke Flexibilität aus. Kohlenstoff-Nanoröhrchen kommen auf Grund dieser Eigenschaften unter anderem als Transistoren⁷¹ oder als leitfähiges und zugleich flexibles Baumaterial^{72,73} zum Einsatz.

Durch die Kombination dieser Strukturen mit Nanokristallen zu komplexen Heterosystemen können gänzlich neue Werkstoffe und Funktionalitäten erzeugt werden. So können Komposite mit halbleitenden Nanopartikeln die Photoleitfähigkeit der Nanoröhrchen verbessern.⁷⁴ Komposite mit magnetischen Nanopartikeln bieten sich zudem als Material für Brennstoffzellen an.⁷⁵

Solche Heterosysteme können zum Beispiel durch Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen Nanoröhrchen und Nanopartikel hergestellt werden. Hierzu werden in die Nanoröhrchen zunächst Defektstellen eingeführt, die dann kovalent modifiziert werden, um diesen angefügten Rest schließlich mit den Liganden des Nanopartikels zur Reaktion zu bringen.^{76,77} Durch diese Methode ist es zwar möglich, Komposite herzustellen. Der Nachteil hierbei ist jedoch ein Mangel an Kontrolle über die Belegung der Nanoröhrchen mit Nanopartikeln. Durch die zufällige Verteilung der Defektstellen über das Nanoröhrchen und die Unmöglichkeit, diese zu lokalisieren wird die Kopplung zufällig über das Nanoröhrchen verteilt.⁷⁸ Außerdem werden die ursprünglichen, Nanoröhrchen auszeichnenden Eigenschaften durch die Defektstellen vermindert. Die Zerstörung der Struktur wird umgangen, wenn die Nanopartikel durch elektrostatische Interaktion die Bedeckung der Nanoröhrchen hervorrufen. Auf diese Weise können Nanopartikel sowohl post-synthetisch durch Anlagerung fertiger Nanopartikel^{78,79}, als auch durch *in situ*-Synthese an die Nanoröhrchen gebunden werden.^{78,80}

2.4 Nanokristallines Bleisulfid

In diesem Kapitel wird das System Bleisulfid vorgestellt, dessen Nanostrukturen in dieser Arbeit untersucht werden. Bleisulfid gehört zu der Klasse der Bleierze und ist ihr wichtigster Vertreter. In der Natur ist Bleisulfid die häufigste Verbindung von Blei. Bleisulfid ist ein grauer, glänzender und leicht spaltbarer Kristall. Neben Bleiselenid und Bleitellurid ist Bleisulfid ein Vertreter der IV/VI-Halbleiter. Es kristallisiert in der kubischen Steinsalz-Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.¹⁵

Die Größenordnungen einiger physikalischer Konstanten von Bleisulfid machen es zu einem interessanten Material für nanobasierte Forschung und Anwendungen. Die effektiven Massen von Elektron und Loch sind mit 0,1 gering. Im Unterschied zu den II/VI-Halbleitern wie etwa Cadmiumsulfid oder den III/V-Halbleitern wie etwa Indiumarsenid sind im Fall von Bleisulfid beide Massen gleich, sodass sich der Größenquantisierungseffekt sowohl auf das Elektron als auch auf das Loch auswirken kann. Bei den genannten anderen Beispielen wirkt dieser stärker auf die Quantisierung des Elektrons. Bleisulfid hat einen Exziton-Bohr-Radius von 20 nm. Dies führt dazu, dass sich der Quantisierungseffekt bereits bei relativ großen Nanostrukturen auswirkt. Die Bandlücke hat einen kleinen Wert von 0,41 eV, und so finden die optischen Übergänge daher im nahen Infrarotbereich statt.⁸¹ Durch die Variation der Partikelgröße von 3,5 nm bis 6 nm wird so ein Spektrum von etwa 1000 nm bis 1600 nm abgedeckt.⁸²

Das nanokristalline System Bleisulfid ist Gegenstand umfassender Forschung. So wurde bereits an der Optimierung der Qualität von sphärischen Nanopartikeln gearbeitet. Auch sind verschiedene Synthesen für stern-,^{83,84} stäbchen-,^{85,86} und würfelförmige⁸⁷ Nanopartikel bekannt. All diese Bleisulfid-Nanopartikel bieten sich aufgrund ihrer optischen Eigenschaften für eine Vielzahl von verschiedenen technischen Anwendungen an. Mit einer einstellbaren Wellenlänge zwischen 1310 nm und 1550 nm bieten sie sich

zum Beispiel als Material für die Telekommunikationstechnik an.⁸⁸ Die Größe des Exzitons im Verhältnis zur Größe des Nanopartikels führt im Falle des PbS zu starken Quantisierungseffekten, die nichtlineare optische Eigenschaften dritter Ordnung hervorrufen. Durch diese Eigenschaften bieten sich Bleisulfid-Nanopartikel als Material für optische Schalter in der Informationsverarbeitung oder in der Photonik an.^{89,90} Auch im biologischen und medizinischen Bereich haben Bleisulfid Nanopartikel als Biosensoren und Fluoreszenzmarker ein Anwendungspotenzial, da sie herkömmliche organische Sensoren und Marker unter anderem durch ihre hohe Photostabilität in den Schatten stellen.⁹¹

Die bisherigen Forschungsergebnisse zu nanokristallinem Bleisulfid sollen in dieser Arbeit vor allem in den zuvor beschriebenen Themenschwerpunkten (vgl. Kapitel 1) weitergeführt und vertieft werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im theoretischen Teil wurde die Komplexität der Nanopartikel-Synthese beschrieben. Deutlich wurde, dass die Monodispersität der Probe⁴ zum einen und die Kontrolle über die Partikelform und -größe² zum anderen eine große synthetische Herausforderung darstellen. Materialspezifische Eigenschaften wie die Kristallstruktur, die Oberflächenenergie verschiedener Facetten und die Wahl der synthetischen Bedingungen wie Lösungsmittel, Ligand und Temperatur beeinflussen die Syntheseprodukte.³⁴

In der vorliegenden Arbeit wurde Bleisulfid als Vertreter der IV/VI-Halbleitergruppe umfangreich im Hinblick auf Kristallisationsprozesse und die Kombination mit weiteren Nanomaterialien untersucht. Um die Ergebnisse sinnvoll beschreiben und diskutieren zu können, ist dieses Kapitel in zwei Abschnitte unterteilt. Im Abschnitt 3.1 wird die Sensibilität der Bleisulfid-Synthese auf kleinste Veränderungen gezeigt. Eine Vielfalt an Partikelformen und -strukturen werden vorgestellt und die jeweiligen Synthesebedingungen und Bildungsmechanismen erörtert.

Im Abschnitt 3.2 werden zwei auf Bleisulfid basierende Heterosysteme vorgestellt. Dies sind einerseits Kern/Schale-Partikel, deren elektronische und somit optische Eigenschaften sich von denen reiner Bleisulfid-Kerne unterscheiden. Andererseits werden zwei Synthesewege vorgestellt und diskutiert, die verschiedene Bleisulfid-Strukturen mit einem weiteren Nanomaterial, den Kohlenstoff-Nanoröhrchen, verbinden. Die Bildung dieser Kompositmaterialien ist von großem Interesse, da so die Eigenschaften der Nanopartikel mit denen der Nanoröhrchen vereint werden und sich neue Anwendungsfelder eröffnen.

3.1 Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen

Im theoretischen Teil wurde beschrieben, welche Herausforderungen mit der Synthese monodisperser Nanopartikel und deren Formkontrolle verbunden sind. In diesem Abschnitt wird die Komplexität der Bleisulfid-Synthese behandelt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass minimale Variationen der Synthesebedingungen zu einer Vielfalt von null- und zweidimensionalen Formen und Strukturen führen. Die angewandten Synthesestrategien lassen sich in zwei unterschiedliche Ansätze einteilen. Zunächst wird das induzierte Wachstum mit Nukleationskeimen, dann das Wachstum durch orientierte Anlagerung kleiner Partikel gezeigt. Doch zuvor wird in einem kurzen Abschnitt die Vergleichssynthese mit ihren Produkten vorgestellt, auf der die dann im Weiteren diskutierten Synthesevariationen beruhen.

3.1.1 Synthese von punktförmigen Bleisulfid-Partikeln

Nanokristalline, punktförmige Bleisulfid-Partikel wurden mit Hilfe der Hot-Injection-Methode hergestellt.^{4,14} Hierfür wurde, wie unter 4.1 ausführlich beschrieben, Bleioleat in Diphenylether (DPE) als hochsiedendes Lösungsmittel vorgelegt und bei der Reaktionstemperatur die Schwefelquelle injiziert. Die Injektion führt zu einer Übersättigung der Reaktionslösung und somit zur Bildung von Keimen, auf die dann im weiteren Verlauf der Synthese die Monomere aufwachsen. Als Schwefelquelle wurden alternativ Bis-(trimethylsilyl)-sulfid (TMS) und Thioacetamid (TA) verwendet.¹⁹

TMS ist eine sehr reaktive Substanz, bei der es simultan mit der Injektion zur Übersättigung der Reaktionslösung kommt. Die Größe der entstehenden Partikel lässt sich über die Reaktionstemperatur,⁸⁸ d.h. über das Nukleationsverhalten beeinflussen. Bei einer höheren Temperatur ist auch die Sättigungskonzentration größer, d.h. das Sättigungsverhältnis ist bei hohen Temperaturen geringer als bei niedrigen. Der kritische Nukleationsradius ist also bei hohen Temperaturen größer als bei niedrigen

(vgl. Gleichung 10, Abschnitt 2.2.1).³² Während der auf die Nukleation folgenden Wachstumsphase wachsen die Monomereinheiten auf diese wenigen, großen Keime auf.³³

Im Gegensatz zu TMS ist Thioacetamid nicht so reaktiv. Der langsame Zerfall dieses Vorläufermoleküls und die daraus folgende langsame Übersättigung der Reaktionslösung führen dazu, dass die Nukleation erst nach einer Reaktionszeit von etwa zwei Minuten einsetzt. Die Größe der Partikel lässt sich aus diesem Grund nicht so effektiv über die Temperatur steuern wie bei TMS. Um den Durchmesser der Partikel zu vergrößern, wurde hier eine Mehrfachinjektion der Schwefelquelle vorgenommen.¹⁴ Auf diese Weise kann die Partikelgröße mit beiden Schwefelquellen im Bereich von 3,5 nm bis 10 nm recht gut kontrolliert werden. Abbildung 13 sind TEM-Aufnahmen von drei verschiedenen Partikelgrößen gezeigt, die mit TMS synthetisiert wurden.

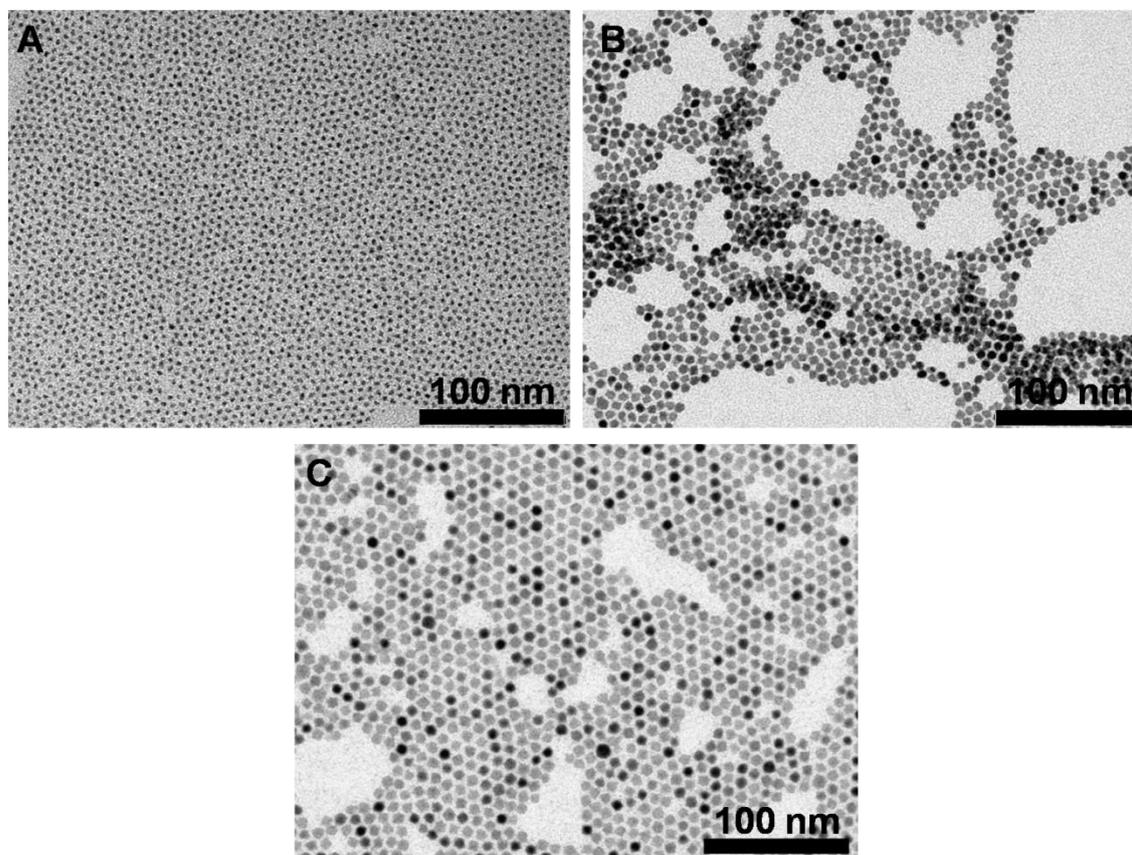


Abbildung 13: TEM-Aufnahmen von Bleisulfid-Nanopartikeln in drei verschiedenen Größen. A) 3,5 nm; B) 5 nm; C) 6,7 nm.

Die Partikel wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie als Bleisulfid-Partikel identifiziert (Abbildung 14). Im oberen Teil der Abbildung ist ein theoretisches Röntgendiffraktogramm von makroskopischem Bleisulfid abgebildet.¹⁹ Die entsprechend indizierten Reflexe geben die Positionen und Intensitätsverhältnisse wieder. Im unteren Teil der Abbildung sind die Diffraktogramme der auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 13 gezeigten Partikel zu sehen. Deutlich wird, dass Position und Intensitätsverhältnisse den theoretischen Werten entsprechen. Mit abnehmender Partikelgröße tritt eine Verbreiterung der Reflexe auf. Aus der Halbwertsbreite der Reflexe lässt sich mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel (vgl. Gleichung 11, Abschnitt 5) die Größe der kristallinen Domäne der Partikel und damit näherungsweise die Größe der Partikel bestimmen.⁹²

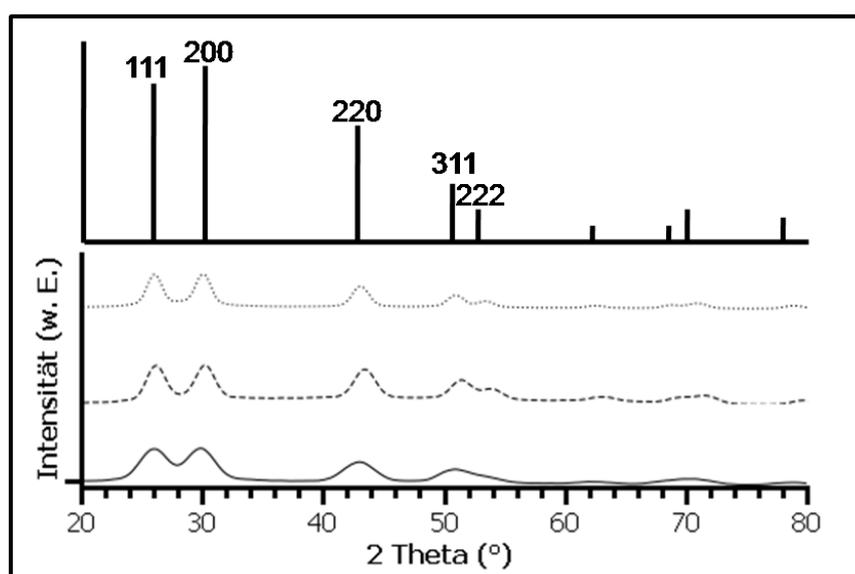


Abbildung 14: Röntgendiffraktogramm von punktförmigen Bleisulfid-Partikeln der Größen von 3 nm (durchgezogene Linie), 5 nm (gestrichelte Linie) und 6,7 nm (gepunktete Linie).

Die physikalischen Materialeigenschaften des Halbleiters Bleisulfid, wie die kleine Bandlücke von 0,41 eV und der große Exziton-Bohr-Radius von 20 nm,⁸¹ führen bereits ab einer Größe von 20 nm zur Quantisierung, also einer Größenabhängigkeit der elektrischen Zustände.⁸² In Abhängigkeit von der

Größe ändern sich als Folge in einem Partikelbereich von 3,5 nm bis 20 nm die optischen Eigenschaften der Partikel. Bei einer Größe von 3,5 nm ergibt sich die Bandlücke 1,45 eV. Dies entspricht einer Wellenlänge von 900 nm.¹⁹ In der folgenden Abbildung 15 sind die Absorptions- und Emissionsspektren für die oben gezeigten Partikel abgebildet.

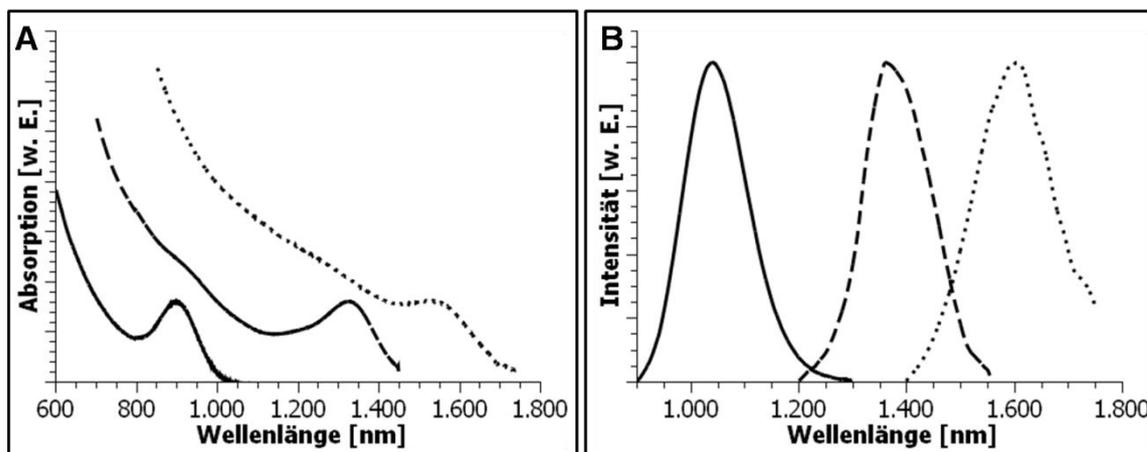


Abbildung 15: A) Absorptionsspektren und B) Emissionsspektren von Bleisulfid-Partikeln der Größen 3,5 nm (durchgezogene Linie), 5 nm (gestrichelte Linie) und 6,7 nm (gepunktete Linie).

Die hier beschriebenen punktförmigen Bleisulfid-Nanopartikel zeichnen sich vor allem durch ihre optischen Eigenschaften aus und bieten sich für verschiedene weitergehende Untersuchungen an. In Zusammenarbeit mit Kay Dietrich (AK Heitmann, Universität Hamburg) wurde der Einfluss dieser Bleisulfid-Partikel auf Mikrorohr-Resonatoren untersucht, wobei das Entstehen optischer Moden durch eine Kopplung der Wellen beobachtet wurde.⁹³ Alina Chanaewa (AK Weller, Universität Hamburg) testet derzeit die Eignung der Partikel als aktive Substanz für Solarzellen. In Zusammenarbeit mit Christopher Schliehe (AK Groettrup, Universität Konstanz) werden die Bleisulfid-Partikel derzeit genutzt, um den intrazellulären Weg von Mikrosphären bei der Aufnahme durch Zellen aufzuklären. Diese Mikrosphären können potentiell als Trägersysteme für Medikamente oder Antigene dienen.

Im theoretischen Teil wurde beschrieben, dass bei der Synthese von Nanopartikeln die Kontrolle über die Form der Partikel von vielen Faktoren abhängt. Während der im Folgenden beschriebenen Experimente zur Formkontrolle der Bleisulfid Nanopartikel wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Nukleation und des Wachstums eine Schlüsselrolle einnimmt. Die Synthesen mit TMS als Schwefelquelle verliefen so schnell, dass kein Einfluss auf den Verlauf genommen werden konnte. Ihre Reaktionsprodukte waren immer thermodynamisch stabile, punktförmige Nanopartikel. Hingegen hat sich gezeigt, dass auf die Synthesen mit Thioacetamid durch seinen langsamen Zerfall ein hohes Maß an Reaktionskontrolle ausgeübt werden konnte. Daher wurden die im Weiteren beschriebenen Synthesen mit Thioacetamid als Schwefelquelle durchgeführt.

3.1.2 Induziertes Wachstum mit Nukleationskeimen

Die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Vergleichssynthese für punktförmige Bleisulfid-Nanopartikel mit Thioacetamid als Schwefelquelle wurde als Ausgangspunkt für die Entwicklung von Synthesebedingungen genommen, die zur Bildung von anisotropen Partikeln führen. Wie im theoretischen Teil dargestellt, ist die Änderung des kinetischen Verhaltens während der Nukleation und des Wachstums der ausschlaggebende Ansatzpunkt, um einen Einfluss auf die Syntheseprodukte zu nehmen. Für die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurde der Weg eines induzierten Wachstums mit Nukleationskeimen gewählt. Dafür wurde die Reaktionslösung wie unter 4.1.2 beschrieben vorbereitet. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Zugabe von Dichlorethan (DCE) (1 ml) und Essigsäure (50 μ l – 150 μ l) zur Reaktionslösung vor der Injektion der Schwefelquelle eine Variation der Syntheseprodukte ermöglicht. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 16 zeigen, dass das Formenspektrum der Nanopartikel in Abhängigkeit der Essigsäuremenge von stern- (A; 50 μ l; 80°C) und würfelförmigen (B; 50 μ l; 100°C) über stäbchen- (C; 100 μ l; 100°C) bis hin zu kreuzförmigen (D; 150 μ l; 100°C) Partikeln variiert werden kann.

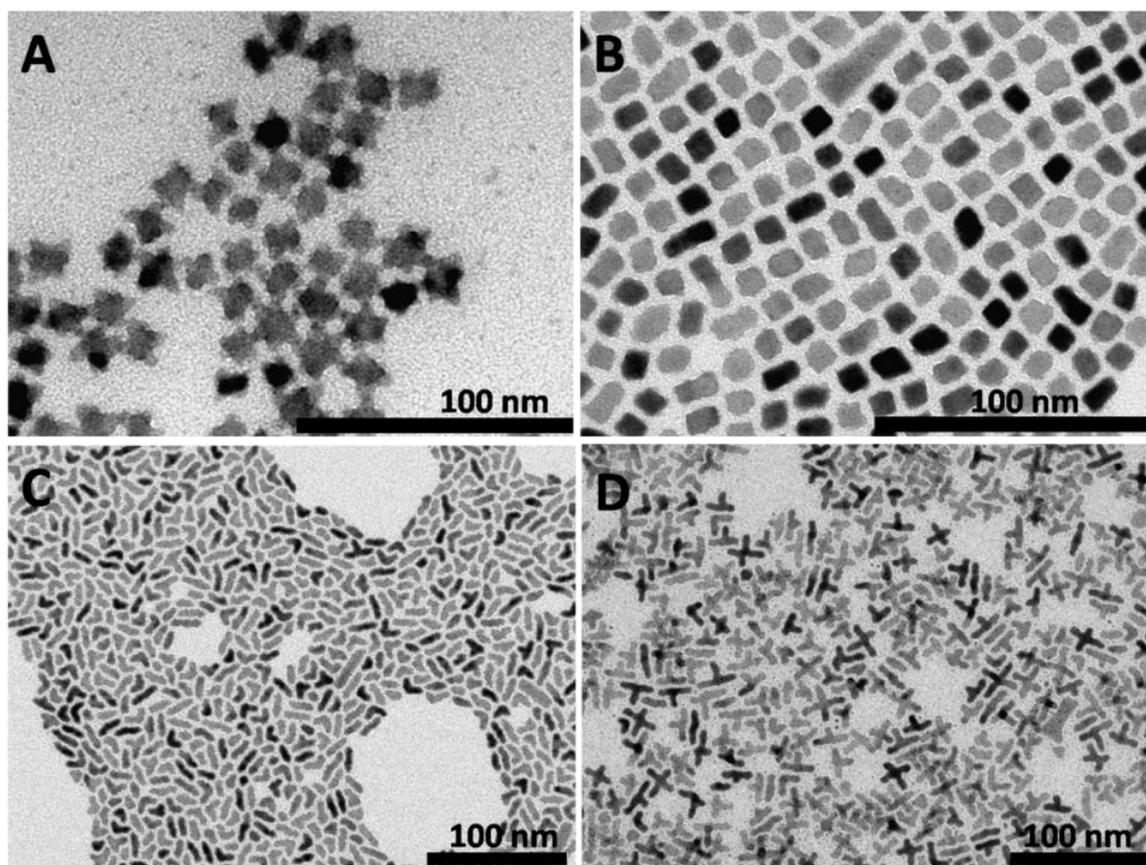


Abbildung 16: TEM-Aufnahmen von A) stern-, B) würfel-, C) stäbchen- und D) kreuzförmigen Bleisulfid-Nanopartikeln.

Die verschiedenen Partikel wurden weiter mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 17 gezeigt. Im Vergleich mit dem Referenzdiffraktogramm des makroskopischen Bleisulfids ist zu erkennen, dass in den vier Diffraktogrammen die Hauptreflexe eindeutig dem Bleisulfid zugeordnet werden können. Die relativen Intensitäten weichen aber vor allem bei den Diffraktogrammen der Sterne (a) und der Würfel (b) ab. Die hier zu erkennende Dominanz der Reflexe einer Raumgruppe ist auf Textureffekte zurückzuführen. Das heißt, dass sich die vermessenen Partikel auf dem Probenträger in einer bevorzugten Weise anordnen, sodass eine zufällige Durchmischung der Probe nicht mehr gewährleistet ist. Reflexe, die durch Netzebenen parallel zum Probenträger hervorgerufen werden, nehmen dabei an Intensität zu, wohingegen die Reflexe der

Netzebenen, die nicht parallel zum Probenträger liegen, zum Teil ganz ausgelöscht werden.

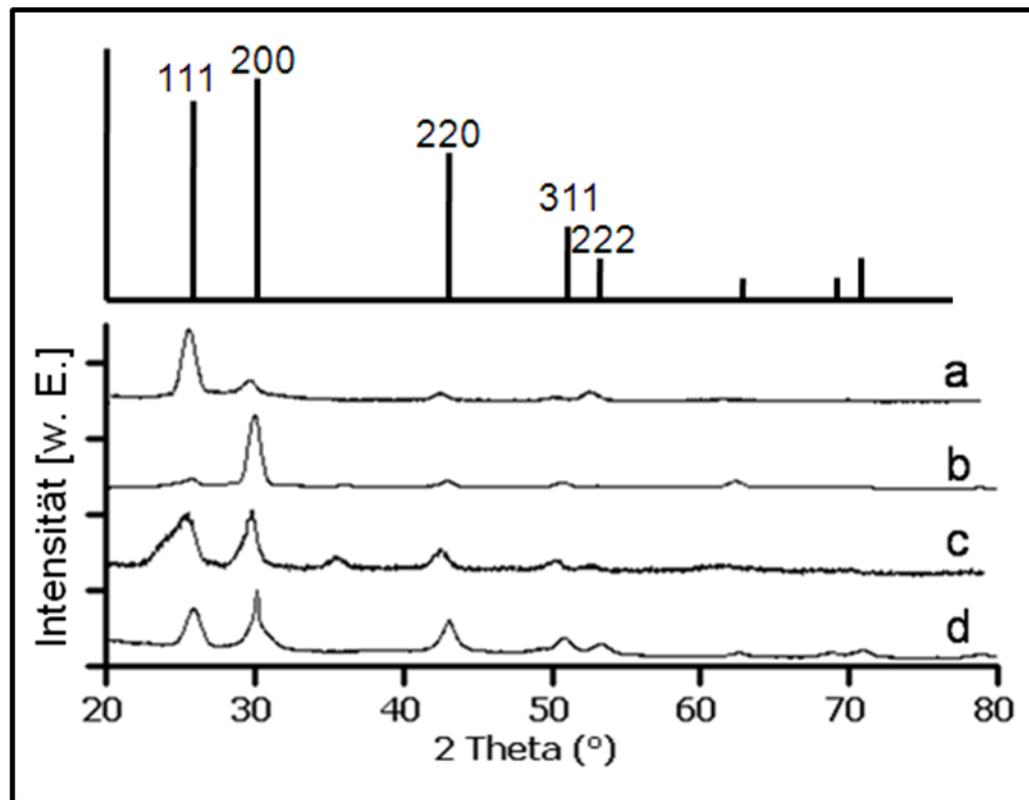


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramm von (a) stern-, (b) würfel-, (c) stäbchen- und (d) kreuzförmigen Bleisulfid-Nanopartikeln.

Das Diffraktogramm der sternförmigen Nanopartikel zeigt einen Textureffekt in Bezug auf die Reflexe (111) und (222). Die Partikel ordnen sich dementsprechend in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung parallel zum Probenträger an. In der TEM-Aufnahme der sternförmigen Partikel ist zu erkennen, dass sie sechs Spitzen besitzen. Diese Tatsache in Verbindung mit den Befunden des Diffraktogramm gibt eindeutige Hinweise darauf, dass die Spitzen der sternförmigen Partikel durch das Wachstum der [100]-Flächen des in Abbildung 7 A schematisch dargestellten Partikels in Steinsalzstruktur entstanden sind. Der Winkel von 135° zwischen den $\{100\}$ - und den $\{111\}$ -Facetten führt zur Auslöschung aller Reflexe außer dem (111)- und dem

(222)-Reflex, wenn das Partikel auf drei Spitzen zum Liegen kommt, was der einzigen stabilen Lage von sternförmigen Teilchen entspricht.

Das Diffraktogramm der würfelförmigen Nanopartikel zeigt ebenfalls ausgeprägte Textureffekte. Die Reduktion des Diffraktogramms auf die Reflexe (200) und (311) gibt Hinweise darauf, dass die würfelförmigen Partikel durch {100}-Facetten begrenzt sind. Dieses Ergebnis stimmt mit der Erkenntnis überein, dass bei verschiedenen kubischen Systemen die Bildung des thermodynamischen Produkts zu einem Würfel führt, der ebenfalls durch die {100}-Facetten begrenzt wird.³⁵

Die Diffraktogramme der stäbchen- und kreuzförmigen Partikel zeigen weniger Textureffekte. Hier ist die unterschiedliche Verbreiterung der Reflexe verschiedener Kristallebenen zu beachten. Bei den stäbchen- und noch deutlicher bei den kreuzförmigen Partikeln ist der (111)- stärker verbreitert als der (200)-Reflex. Dies deutet darauf hin, dass das Wachstum der Stäbchen und der Arme der Kreuze entlang der [100]-Richtung erfolgt. Die zusätzlichen Reflexe in den Diffraktogrammen der würfel- und der stäbchenförmigen Partikel bei Werten für 2θ von 25 und 34 sind auf die Anwesenheit eines Allotropes aus Blei, Chlor und Schwefel zurückzuführen.⁹⁴ Die Anwesenheit von Chlor konnte durch EDX-Messungen an diesen Proben nachgewiesen werden. In Abbildung 18 ist eine HRTEM-Aufnahme von stäbchenförmigen Nanopartikeln gezeigt.

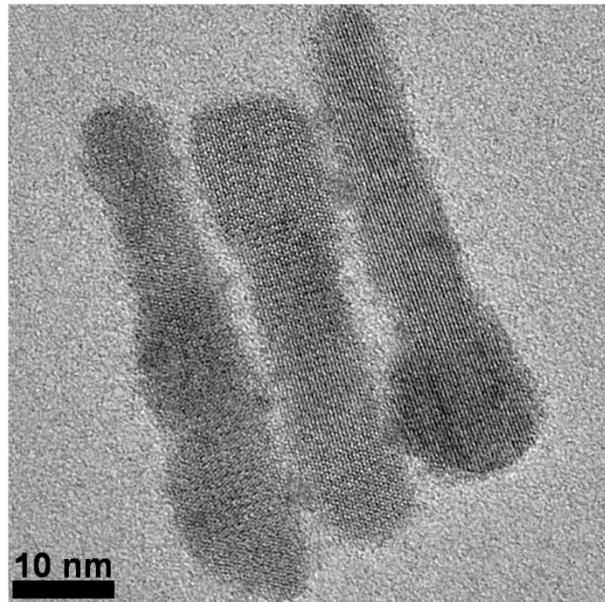


Abbildung 18: HRTEM-Aufnahme von stäbchenförmigen Bleisulfid-Nanopartikeln.

Die Stäbchen weisen eine durchgehende Kristallinität auf. Wie zuvor gezeigt weisen die kristallinen, punktförmigen Bleisulfid-Nanopartikel größenabhängige optische Eigenschaften auf. Auch für die stern-, würfel- und stäbchenförmigen Partikel wurden strukturierte Absorptions- und Emissionsspektren vermessen. Für die kreuzförmigen Partikel konnten vermutlich aufgrund Länge der Arme von 25 nm und der Polydispersität der Probe keine strukturierten Spektren vermessen werden. Die Spektren zeigen die gleichen Charakteristika wie die der punktförmigen Bleisulfid-Strukturen. Für die stäbchenförmigen Partikel ist zu beachten, dass die Wellenlänge der optischen Übergänge von den Ausmaßen ihrer Breite bestimmt ist. Diese Spektren der stäbchenförmigen Partikel sind in Abbildung 19 dargestellt.

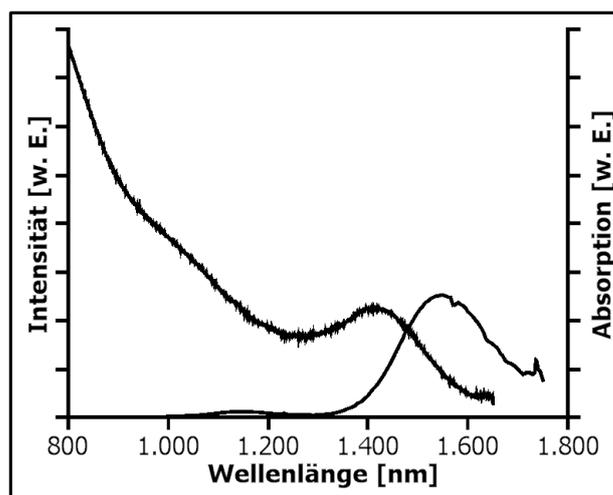


Abbildung 19: Absorptions- und Emissionsspektrum der stäbchenförmigen Nanopartikel.

Nachdem die verschiedenen Bleisulfid-Strukturen der Synthesen vorgestellt und charakterisiert wurden, soll nun der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluss Dichlorethan und Essigsäure auf die Reaktionslösung und die Form der Reaktionsprodukte nehmen. Die Wirkung der beiden Additive wurde getrennt voneinander untersucht. Dafür wurde Dichlorethan bzw. Essigsäure in gleicher Weise nach dem Konditionieren der Reaktionslösung hinzugefügt, bevor dann die Schwefelquelle injiziert wurde. Die entsprechenden Produkte sind in Abbildung 20 gezeigt.

Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe von Dichlorethan zur Bildung polydispenser, zum Teil elongierter Partikel (A) führt. Diese Synthese unterscheidet sich jedoch nur durch eine Verzögerung des Wachstums von der Vergleichssynthese, nicht aber durch ein Abweichen des Reaktionsweges. Chlorierte Lösungsmittel sind bekannt dafür, dass sie mit Hilfe des Donor-Charakters der Chloratome die Bleiionen der Reaktionsmischung komplexieren.⁹⁵ Durch den niedrigen Siedepunkt von 84°C im Vergleich zur Reaktionstemperatur von 100°C, kommt es bei dem hier verwendeten offenen Reaktionskolben im Laufe der Reaktion zur Evaporation des Dichlorethans und somit zur Freigabe der Bleivorläuferverbindung. Der Einfluss des Dichlorethans auf die Reaktionsprodukte kann in diesem Fall also

vernachlässigt werden, wenn es im Laufe der Reaktion aus dem System evaporieren kann.

Die Zugabe von Essigsäure hingegen führt zu einer starken Abweichung der Produkte von der Standardsynthese. Es entstehen größere, zum Teil unstrukturierte Partikel und Agglomerate, die in Abbildung 20 B gezeigt sind. Die Anwesenheit von Essigsäure in der Reaktionslösung führt zu einem partiellen Austausch der Ölsäure, welche die Bleiatome stabilisiert und eine formbestimmende Rolle bei der Partikelsynthese übernimmt.⁹⁶ Durch diesen Austausch ist das Nukleations- und Wachstumsverhalten der Partikel verändert. Die kurzen Essigsäure-Liganden vermindern die Stabilisierung und Abschirmung der Partikel mit der Folge, dass es zu Agglomerationen und zu einem ungehinderten Wachstum kommen kann.⁹⁷

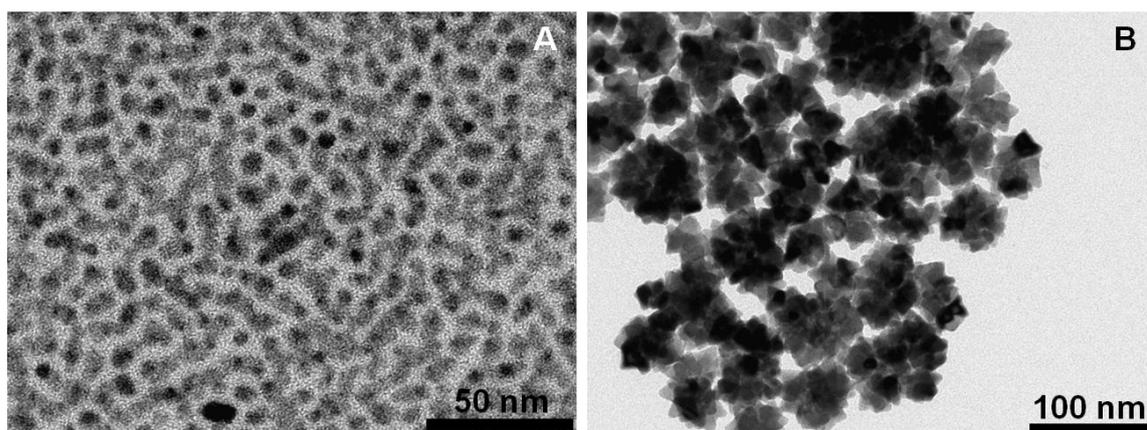
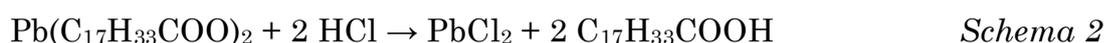
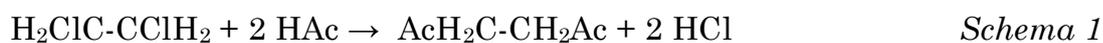


Abbildung 20: Synthese der Reaktionen in Anwesenheit von A) Dichlorethan und B) Essigsäure.

Die zeitgleiche Anwesenheit der beiden Additive Dichlorethan und Essigsäure in der Reaktionslösung führt in eine nochmals andere Reaktionsrichtung. Der besondere Einfluss der beiden Additive in Kombination ist auf eine Reaktion der Komponenten miteinander zurückzuführen. Die Reaktionsfreude von Säuren gegenüber Chloralkanen ist bekannt.⁹⁸ In Schema 1 ist die Reaktionsgleichung von Dichlorethan mit Essigsäure gezeigt. Als Beiprodukt bei dieser Kondensation entsteht

Salzsäure. Diese *in situ* gebildete Salzsäure reagiert simultan unter Ausfällung von Bleichlorid weiter (Schema 2). Durch das Entfernen der Salzsäure aus der Reaktionslösung wird das Gleichgewicht so auf die Seite des Kondensats geschoben.



Das ausgefällte Bleichlorid ist nunmehr in der Reaktionslösung fein verteilt. Bei der Zugabe sehr großer Mengen von Dichlorethan und Essigsäure kommt es zu einer farblosen Trübung der Reaktionslösung, die durch weiße Partikel aus Bleichlorid hervorgerufen wird. Durch die Zugabe von Dichlorethan und Essigsäure kommt es also in der Reaktionslösung zu *in situ* gebildeten Bleichlorid-Clustern.

Im theoretischen Teil wurden verschiedene Bildungsmechanismen zur Synthese von Partikeln unterschiedlicher Formen besprochen. Neben dem klassischen Wachstum von Partikeln^{36,41} und dem Entstehen von Strukturen durch orientierte Anlagerung kleiner Partikel^{34,57} wurde der Einfluss von Nukleationskeimen auf die Reaktion ausführlich diskutiert. Durch die Anwesenheit von Keimen in der Reaktionslösung ändert sich die Kinetik der Nukleation und ermöglicht eine Kontrolle über die Form der Partikel.⁴⁹ Der Einfluss von Edelmetall-Nanopartikeln wie Silber, Gold oder Palladium und Platin auf verschiedene Systeme ist bekannt.⁵⁵ Diese Partikel wurden synthetisiert, aufgereinigt und dann zu der Reaktionslösung des zu untersuchenden Materials hinzugegeben. In Abhängigkeit von den genauen Reaktionsbedingungen und den Materialien können die Keim-Partikel unterschiedlich in ihren Mechanismen wirken. Bei einem dieser Mechanismen wirken die zugesetzten Keim-Partikel als Katalysatoren der Reaktion. Dies geschieht durch das Schmelzen der Keim-Partikel oder ihrer Oberfläche. In ihrer flüssigen Phase können sich Monomere lösen. Bei einer Übersättigung der Phase kommt es dann zum Wachstum von

eindimensionalen Strukturen aus dem katalytischen Keim-Partikel. Aufgrund der verschiedenen auftretenden Phasen ist dieser Mechanismus als SLS-Mechanismus (engl. *Solution Liquid Solid*) bekannt.³⁴ Zwar kann durch diesen Mechanismus, wie im theoretischen Teil beschrieben, auch das Entstehen verzweigter Strukturen erklärt werden.⁵⁴ Dies gilt jedoch nicht für die durch die Bleichlorid-Keime induzierte Formvariation. Durch die hohen Schmelzpunkte von Bleichlorid (500°C) und Bleisulfid (1112°C) sowie ihrer Mischung (600°C) treten bei den hier untersuchten Reaktionstemperaturen von etwa 100°C keine geschmolzenen Phasen auf.⁹⁹

Eine ähnliche Variation der Formen wie die hier vorgestellte, wurde beim Zusatz von Gold-, Silber- und Platin-Partikeln zur Bleiselenid-Synthese beschrieben. Auch hier ist es jedoch aus physikalischen Gründen ausgeschlossen, dass eine Katalyse im Sinne des SLS-Mechanismus stattfindet. Stattdessen ist der Einfluss mit der Präsenz einer energiearmen Grenzfläche begründet, auf der es zu einer heterogenen Nukleation kommt. Mit dem Wachsen des Partikels entstehen Gitterspannungen zwischen dem Keim und dem eigentlichen Partikel. Überschreiten diese Spannungen ein bestimmtes Maß, so spalten sich die Keim-Partikel von der wachsenden Struktur ab.⁵⁵ Beim Vergleich der Gitterparameter von Bleisulfid und Bleichlorid wird deutlich, dass besonders die {100}-Flächen ähnliche Größen aufweisen.¹⁰⁰

Die Form der Bleisulfid-Partikel hängt von der Menge der Bleichlorid-Keime ab. Es wurde festgestellt, dass für die Bildung der Keime die *in situ*-Erzeugung der Salzsäure von entscheidender Bedeutung ist. In Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an Essigsäure konnte so die Form der Partikel beeinflusst werden. Vergleichsexperimente mit zugefügter Salzsäure haben ergeben, dass zwar die entsprechenden stäbchenförmigen Partikel synthetisiert werden konnten. Die Form jedoch konnte nicht weiter über die Menge der Salzsäure gesteuert werden. Aufgrund des zweiphasigen Vorliegens der zugesetzten Salzsäure in der organischen Reaktionslösung

führt eine Erhöhung des Salzsäurevolumens weniger zu einer größeren Anzahl der entstehenden Bleichlorid-Keime als zur Vergrößerung dieser Partikel. Erst durch die *in situ*-Bildung der Salzsäure durch Kondensation des organischen Dichlorethans mit der Essigsäure lässt sich die Konzentration der fein verteilten Bleichlorid-Keime kontrollieren.

In der gleichen Weise wie die Form der hier synthetisierten Bleisulfid-Partikel von der Menge der Bleichlorid-Keime abhängt, ist die der Bleiselenid-Partikel von der Menge der Edelmetall-Partikel abhängig. Bei geringen Mengen von 0,0005 mmol entstehen würfelförmige Partikel. Bei der Erhöhung der Konzentration entstehen zunächst stäbchenförmige, bei weiterer Erhöhung dann L- und T-förmige und schließlich, bei einer Menge von 0,005 mmol, kreuzförmige Partikel.⁵⁶

Je höher die Konzentration der Keim-Partikel, desto kleiner wird das Verhältnis von Monomer zu Keimpartikel. Dies hat ähnlich wie bei dem klassischen Wachstum niedrige Monomerkonzentrationen zur Folge, sodass geringere Diffusionsraten an der Oberfläche entstehen und so neben dem eindimensional wachsenden Partikeln die heterogene Nukleation verstärken. Die Verzweigungen der L-, T- und kreuzförmigen Partikel entstehen durch das Zusammenwachsen der verschiedenen Nukleationsursprünge, sobald diese den Durchmesser der Keim-Partikel überschreiten.⁵⁵ Die rechtwinkelige Struktur ist dabei durch die Steinsalz-Struktur vorgegeben.

Neben der Synthese der gezeigten Partikelformen war es von Interesse, die Länge und die Breite der stäbchen- und kreuzförmigen Partikel zu steuern. Die Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion hat gezeigt, dass bereits nach einer Reaktionszeit von drei Minuten die endgültige Form und Länge der Partikel erreicht wurde. Zu diesem Zeitpunkt wurde demnach bereits die gesamte Schwefelquelle verbraucht. Diese Feststellung wird von den Erfahrungen bei der Synthese von punktförmigen Bleisulfid-Nanopartikeln unterstützt. Um hier eine Vergrößerung der Partikel zu erreichen, wurde ein Verfahren der Mehrfachinjektion der schwefelhaltigen

Ausgangslösung entwickelt.¹⁹ Dieses wurde auf die Synthese der stäbchenförmigen Partikel übertragen. In Abbildung 21 sind TEM-Aufnahmen nach der ersten (A) und nach der zweiten (B) Schwefelinjektion gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von weiterem Schwefel zum Wachstum der stäbchenförmigen Partikel führt. Aber nicht nur die Länge der Stäbchen wird größer, sondern auch die Breite. So ändert sich das Verhältnis von Breite und Länge für die Partikel der ersten Schwefelinjektion von 0,25 gegenüber dem Verhältnis nach der zweiten Injektion von 0,2 kaum. Weiter ist auch zu beachten, dass die Polydispersität der Probe zunimmt.

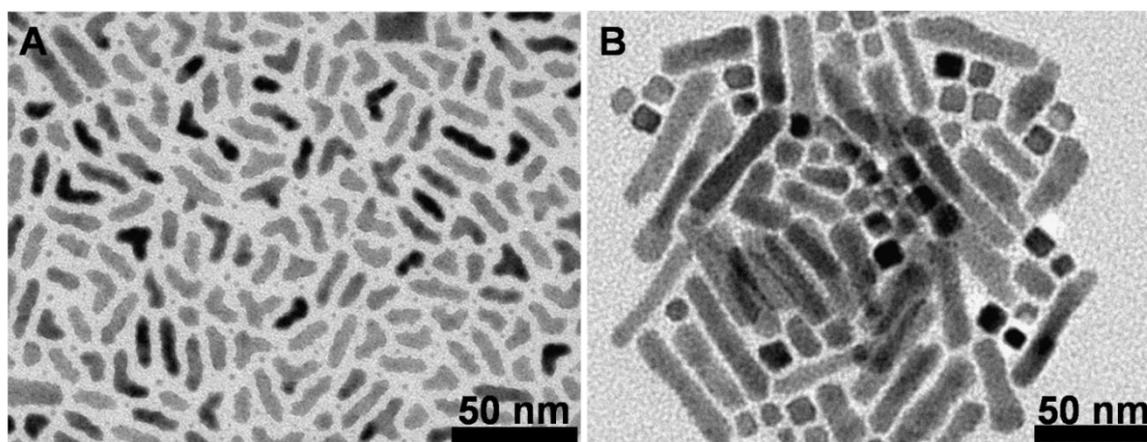


Abbildung 21: Stäbchenförmige Nanopartikel nach der ersten A) und nach der zweiten B) Schwefelinjektion.

Um den Durchmesser und die Länge der stäbchen- und kreuzförmigen Partikel mit Änderung ihres Verhältnisses von der Länge zur Breite zu beeinflussen, wurde auf die Ergebnisse des Reaktionsmechanismus zurückgegriffen. Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, dient Dichlorethan nicht nur als Chlor-Quelle für die Bildung der Salzsäure, sondern auch zur Reduzierung der Reaktivität des Bleis. Durch das Erhöhen der Menge des Dichlorethans konnte dieser Effekt des eindimensionalen Wachstums verstärkt werden. Je mehr Dichlorethan in der Reaktionslösung ist, desto weniger Blei steht pro Zeiteinheit für die Reaktion zur Verfügung. Daraus folgt eine Reduktion des Partikeldurchmessers bei Erhöhung der Dichlorethan-Menge. Hiermit einhergehend findet eine Verlängerung der

Partikel statt, da bei reduziertem Durchmesser die gleiche Menge Schwefel erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht wird.

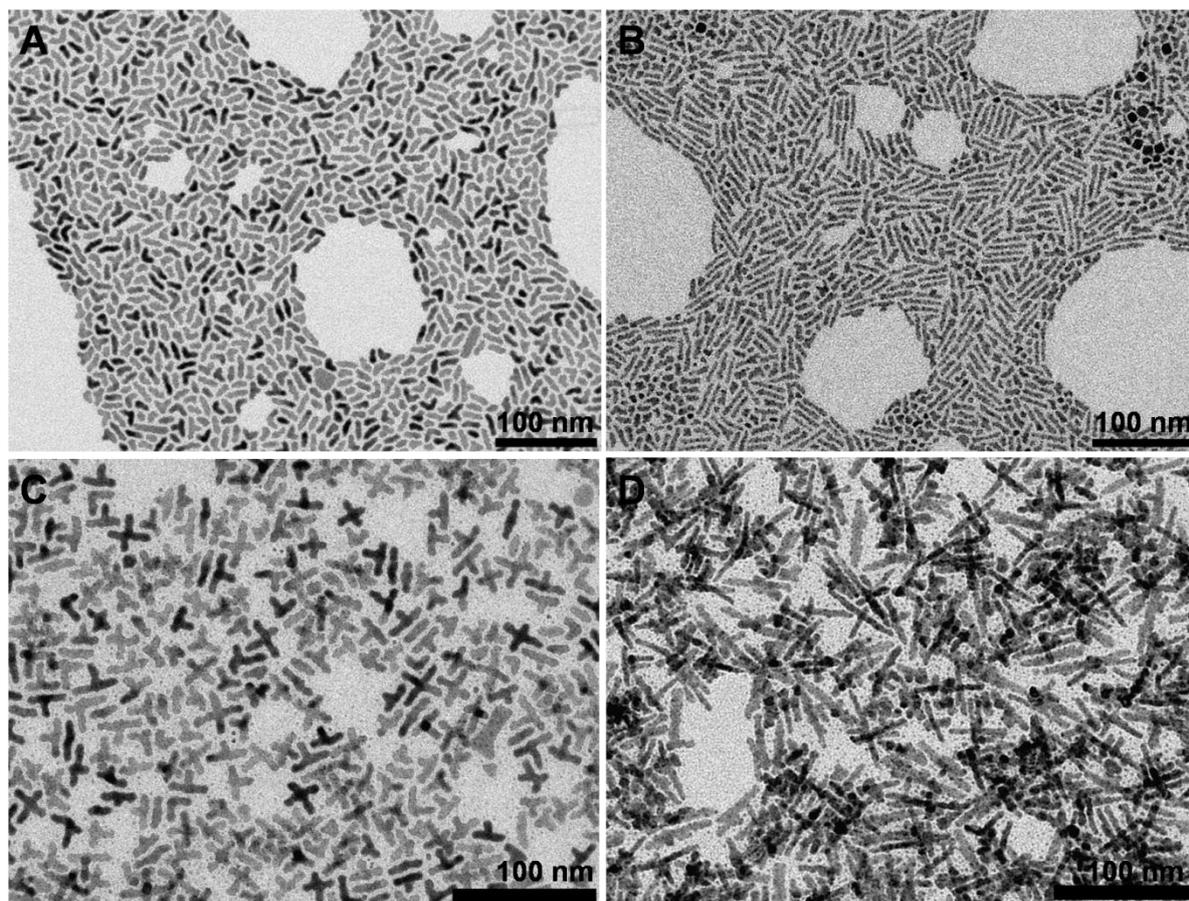


Abbildung 22: TEM-Aufnahme stäbchenförmiger Nanopartikel mit einem (A) und zwei (B) Milliliter Dichlorethan. TEM-Aufnahme kreuzförmiger Nanopartikel mit einem (C) und zwei (D) Milliliter Dichlorethan.

Der Einfluss des Dichlorethans ist in Abbildung 22 sowohl für stäbchenförmige (A und B) als auch für kreuzförmige Partikel (C und D) gezeigt. Durch die Erhöhung der Menge an Dichlorethan konnte die Länge der Stäbchen etwa um ein Drittel vergrößert werden mit einem Verhältnis von der Breite der Stäbchen zur Länge von 0,1 (vgl. 0,25 bei der zuvor besprochenen Synthese). Bei den kreuzförmigen Partikeln ist dieser Trend zur Vergrößerung der Länge und der Veränderung des Verhältnisses von 0,16 auf 0,1 zu ebenfalls zu erkennen, obwohl diese Probe mit erhöhter Menge an Dichlorethan polydisperser wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch minimale Variationen der Synthesebedingungen die Form der Syntheseprodukte beeinflusst werden kann. Durch die Zugabe von Dichlorethan und Essigsäure und durch deren Kondensation gebildete Salzsäure bilden sich *in situ* Bleichlorid-Keime, die bei der folgenden Synthese des Bleisulfids als Nukleationskeime dienen. Durch die Variation der Anzahl der Keime kann das Spektrum der Syntheseprodukte von stern- und würfel- über stäbchen- bis hin zu kreuzförmigen Partikeln variiert werden. Der Mechanismus der Reaktion zeigt Ähnlichkeit mit der Verwendung von Edelmetallkeimen. Im Unterschied dazu sind die Vorteile der hier gezeigten Synthese allerdings das billigere Material und die *in situ*-Bildung der Keime. Dieses erspart die Synthese und Aufreinigung der herkömmlichen Keimmaterialien.

Die hier vorgestellten anisotropen Strukturen bieten sich für weitergehende Forschungen an. So werden sie derzeit als Grundbaustein genutzt, um Plasmonen-Effekte zu untersuchen. In Zusammenarbeit mit Michaela Meyns (AK Klinke, Universität Hamburg) und Prof. Liz-Marzan (Universität Vigo) werden dafür auf synthetischem Weg zunächst Goldpartikel gezielt an den Spitzen der stäbchen- und kreuzförmigen Bleisulfid-Strukturen platziert. Diese Goldpartikel mit definierter Größe, Anordnung und Abstand untereinander sollen dann auf Plasmonen-Effekte hin untersucht werden, um diese im Weiteren für oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie zu nutzen.

3.1.3 Gehemmtes Wachstum und orientierte Anlagerung

Im Kapitel 3.1.2 wurde beschrieben, wie minimale Änderungen der Synthesebedingungen im Vergleich zur Vergleichssynthese (vgl. 3.1.1) bereits zu grundlegend verschiedenen Syntheseprodukten führen. So wurden durch induziertes Wachstum mit Bleichlorid-Keimen Bleisulfid-Partikel verschiedener, isotroper und anisotroper, nulldimensionaler Formen hergestellt. Ebenso wie im Kapitel zuvor werden auch in diesem Kapitel Synthesen besprochen, die sich nur durch minimale Veränderungen von der Standardsynthese unterscheiden. Im Unterschied zum induzierten Wachstum mit Keimen bewirken diese in den im Weiteren besprochenen Synthesen eine Hemmung des Partikelwachstums und ermöglichen so durch die orientierte Anlagerung kleiner Partikel die Synthese einkristalliner, zweidimensionaler Bleisulfid-Nanoblätter.

Der Einfluss von chlorhaltigen Lösungsmitteln auf die Synthese von Bleisulfid-Nanopartikeln wurde wie unter 4.1.3 beschrieben untersucht. Hierzu wurden unterschiedliche Volumina (0.5 – 5 mL) verschiedener chlorhaltiger Lösungsmittel vor der Injektion der Schwefel-Komponente zur Standardreaktionslösung gegeben. Unter anderem wurden 1,2-Dichlorethan (DCE; Siedepunkt (Sdp): 84°C), 1,2-Dichlorpropan (DCP; Sdp: 96°C), Trichlormethan (TCM; Sdp: 61°C) und 1,1,2-Trichlorethan (TCE; Sdp: 114°C) verwendet. Im Kapitel zuvor wurde gezeigt, dass Dichlorethan während der Reaktion aufgrund der im Vergleich zur Reaktionstemperatur niedrigeren Siedetemperatur aus der Reaktionslösung verdampft. Aus diesem Grund wurden die hier untersuchten Reaktionen in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt, um diese Evaporation zu verhindern. Dazu wurde vor der Zugabe der chlorierten Lösungsmittel unterhalb des Rückflusskühlers ein Hahn geschlossen, sodass nur noch ein begrenzter Raum zur Evaporierung zur Verfügung blieb. Untersuchungen mit verschiedenen Volumina an chloriertem Lösungsmittel haben ergeben, dass ein Milliliter zu einheitlichen Ergebnissen führt. Eine weitere Erhöhung des Volumens führt zur vollständigen Unterdrückung der Reaktion. Nach einer Reaktionszeit von 5

Minuten entstanden die in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 23) gezeigten zweidimensionalen Bleisulfidstrukturen. Obwohl die spezielle Ausprägung bei den verschiedenen Lösungsmittel-Additiven unterschiedlich ist, ist doch der gleiche Trend zu erkennen. Sie variieren in ihrer lateralen Ausdehnung von etwa 100 nm bis zu einigen Mikrometern.

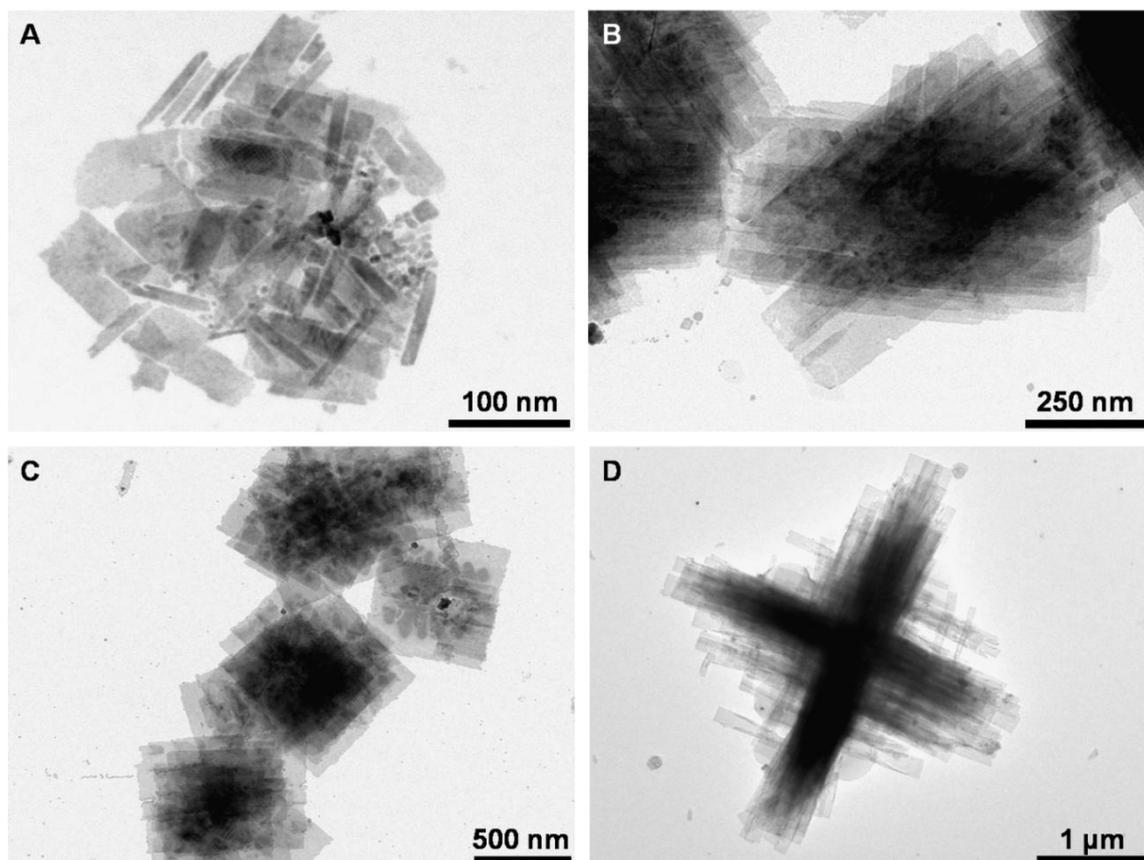


Abbildung 23: TEM-Aufnahmen von Bleisulfid-Nanoblättern synthetisiert mit (A) Dichlorethan, (B) Dichlorpropan, (C) Trichlorethan und (D) Trichlormethan.

Weiter wurden die Nanoblätter mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie charakterisiert. In Abbildung 24 ist ein repräsentatives Diffraktogramm der zweidimensionalen Strukturen gezeigt. Zusätzlich zu den gemessenen Werten sind die theoretischen Reflexpositionen und -intensitäten mit eingezeichnet. Es wird deutlich, dass nur der (200)- und der (400)-Reflex eine Intensität aufweisen. Das Fehlen der anderen Reflexe ist auf die starke Textur der Probe, bedingt durch die Probenpräparation, zurückzuführen. Durch ihre

Schichtstruktur und ihre große laterale Ausdehnung lagern sich die Strukturen parallel zum Probenträger an. Die Auslöschung aller Reflexe, bis auf den (200)- und (400)-Reflex, gibt Hinweise darauf, dass die Oberflächen der Nanoblätter von der {100}-Fläche terminiert sind. Die Auswertung der beiden Reflexe mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung (vgl. Gleichung 11, Abschnitt 5) ergab einen Wert für die Dicke der Nanoblätter von 2,5 nm.

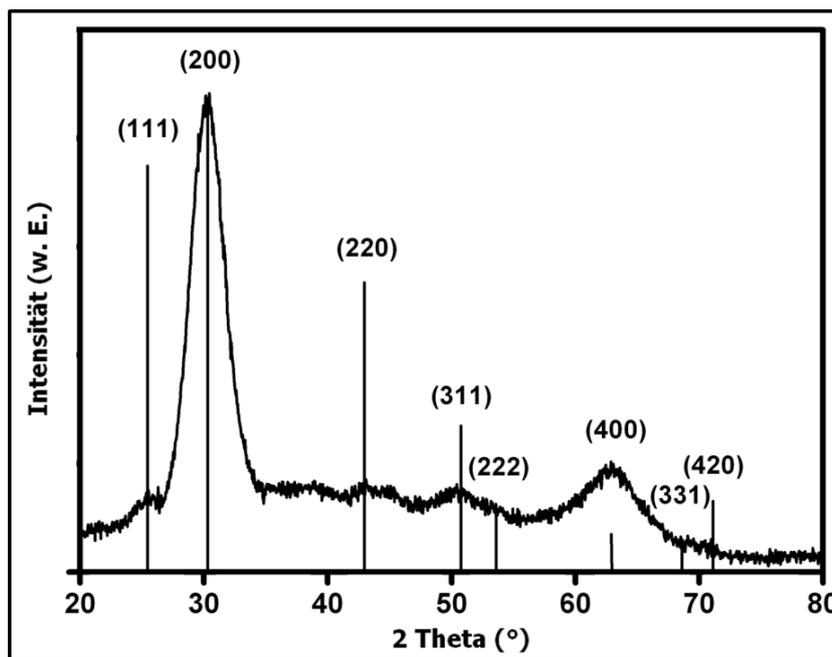


Abbildung 24: Repräsentatives Röntgendiffraktogramm der Bleisulfid-Nanoblätter mit eingezeichneten Positionen der Reflexe makroskopischen Bleisulfids.

Weiter wurden die Nanoblätter mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. *Small Angle X-Ray Scattering*, SAXS) untersucht. Dabei wurde die parallele Anordnung der Strukturen zum Substrat ausgenutzt, um Informationen über die wiederkehrenden Einheiten innerhalb eines Stapels von Nanoblättern zu bekommen. Das Substrat wurde parallel zum Röntgenstrahl in dem Strahlengang positioniert. Das so entstandene Streubild ist in Abbildung 25 A gezeigt. In (B) ist die Intensitätskurve entlang der y-Achse der experimentell ermittelten sowie der kalkulierten

Werte aufgetragen. Die so bestimmten Parameter sind in der schematischen Zeichnung (C) dargestellt.

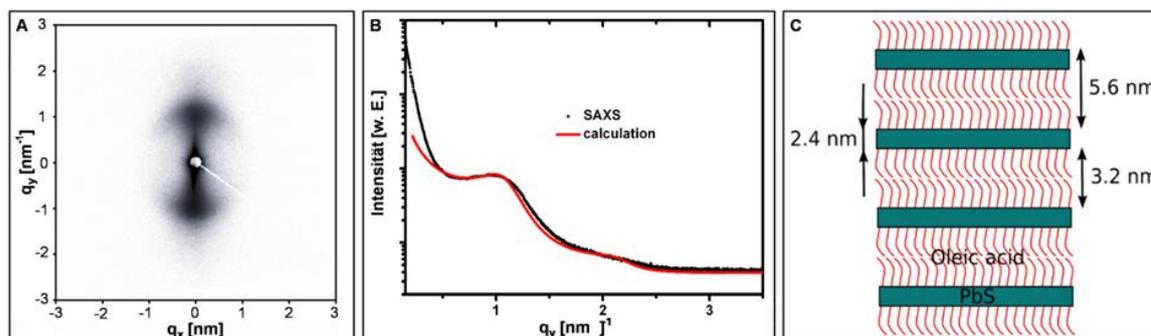


Abbildung 25: A) Gemessenes SAXS-Streubild. B) Intensitätskurve entlang der y-Achse der experimentell ermittelten sowie der kalkulierten Werte. C) Schematische Darstellung der bestimmten Parameter.

Es ist in der schematischen Darstellung zu erkennen, dass die gesamte Wiederholungseinheit der gestapelten Nanoblätter 5,6 nm beträgt. Diese konnte in zwei Untereinheiten von 2,4 nm und 3,2 nm aufgeteilt werden. Die kleinere Einheit repräsentiert die Bleisulfid-Phase. Der ermittelte Wert stimmt mit dem aus dem Röntgendiffraktogramm berechneten Wert für die Dicke der Nanoblätter (2,5 nm) überein. Die zweite Untereinheit von 3,2 nm, dem Abstand zwischen den Nanoblättern, ist der Ligandenhülle zuzuordnen. Interessant ist hier, dass der ermittelte Wert der doppelten Länge von gestreckten Ölsäuremolekülen (1,7 Å) entspricht.¹⁰¹ Die Streckung der Ligandenmoleküle weist auf eine dichte Packung der Ölsäuremoleküle auf der Oberfläche der Nanoblätter hin,¹⁰² die mit Hilfe des Röntgendiffraktogramms als eine {100}-Fläche identifiziert wurde. Der Vergleich der Gitterparameter von Bleisulfid und der kristallinen Ölsäure zeigt, dass beide in den gleichen Größenordnungen liegen.¹⁰³ Die Abstände der Bleiatome auf einer {100}-Fläche betragen 4,2 Å und 5,9 Å. Die Abstände der Carboxylgruppen in kristalliner Ölsäure betragen 4,2 Å und 5,5 Å.¹⁰⁴ Durch die Bindung der Carboxylgruppen der Ölsäure an den Bleiatomen

einer {100}-Fläche kann es also tatsächlich zu einer dichten Packung kommen und somit zur Streckung der Ligandenmoleküle.

Die Bildung der Stapel aus den Bleisulfid-Nanoblättern ist auf die van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen. Verschiedene Versuche, wie die Behandlung mit Ultraschall oder Experimente zum Austauschen der Liganden, haben bislang nicht zur Trennung der Strukturen geführt.

Die so bestimmte Geometrie der Nanoblätter und ihrer Stapel konnte durch die Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) bestätigt werden. In Abbildung 26 sind die gemessenen Ergebnisse zwei- (A) und dreidimensional (B) dargestellt. Der Querschnitt (C) entspricht der schwarzen Linie, die in die zweidimensionale Darstellung eingefügt wurde. Es ist ein Höhenunterschied von etwa 5 nm gemessen worden. Unter Berücksichtigung der weichen Oberfläche aus der Ligandenschicht, der harten Spitze des AFM und dem daraus folgenden Eintauchen dieser Spitze in die Ligandenschicht stimmen die ermittelten Werte gut mit der vorgeschlagenen Struktur der Nanoblätter überein.

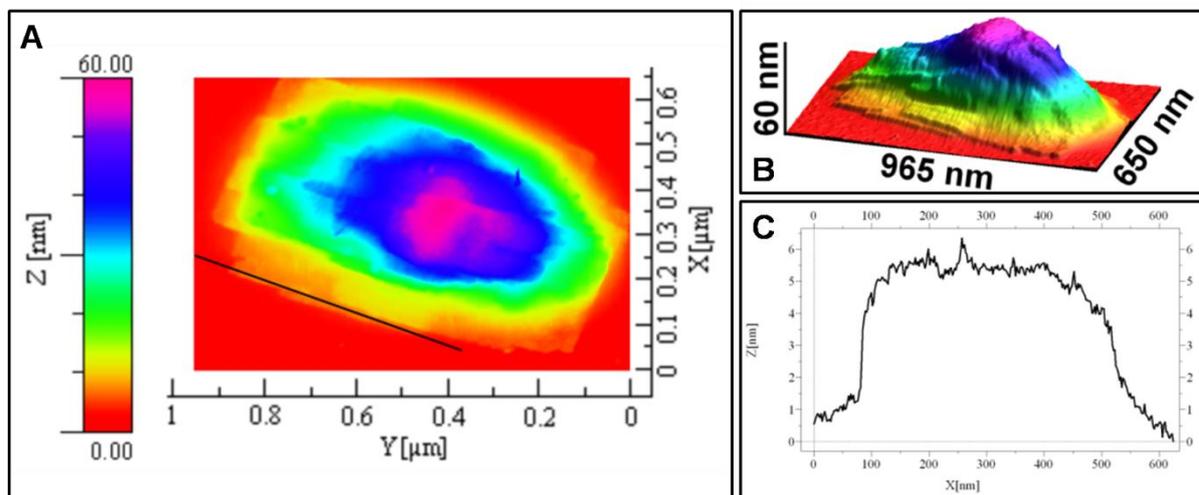


Abbildung 26: Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie: A) zweidimensionale und B) dreidimensionale Darstellung sowie C) der Querschnitt des mit der schwarzen Linie markierten Bereichs.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 27 zeigen einen Ausschnitt im Kantenbereich eines Stapels. Deutlich sind großflächig verschiedene Musterungen zu erkennen. Derartige Moiré-Muster entstehen durch die Überlagerung von Gittern. Verschiedene dieser Muster wurden simuliert. Dafür wurde ein Gitter anhand der spezifischen Konstanten einer (100)-Oberfläche des Bleisulfides ($2,8 \text{ \AA}$) konstruiert. Das Stapeln und Verdrehen dieses Gitters führt zu den in der Probe zu erkennenden Mustern. Zwei Beispiele sind in der Abbildung A gezeigt. Das Muster links ist durch das Übereinanderlegen von zwei Schichten mit einer Verdrehung von 4° entstanden. Für das Muster rechts wurde eine dritte Schicht über die linke Struktur gelegt und um 6° verdreht.

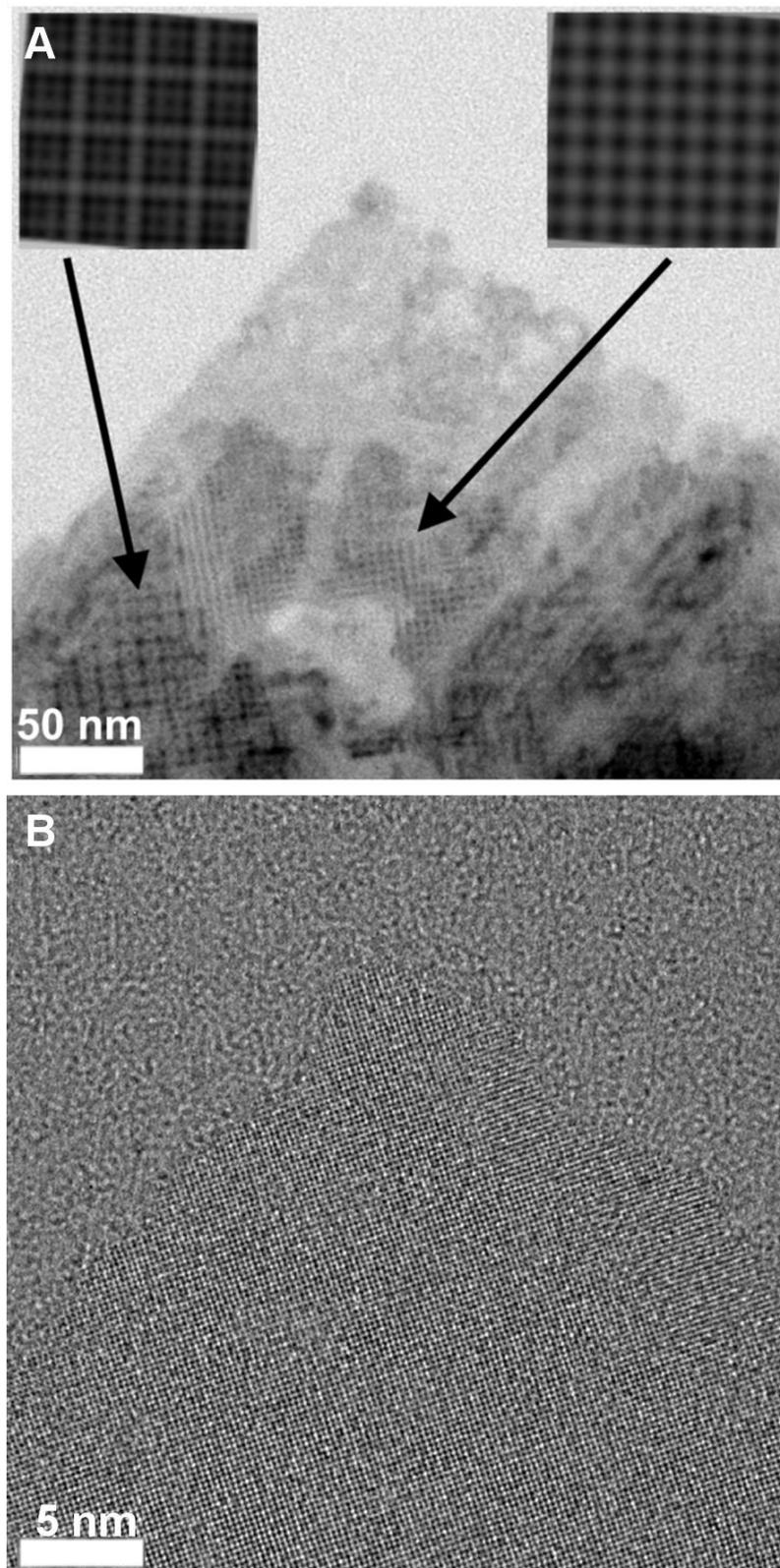


Abbildung 27: A) Ausschnitt eines Stapels von Bleisulfid-Nanoblättern mit großflächigem Moiré-Muster. Die Insets zeigen Simulationen mit zwei Lagen (links) und drei Lagen (rechts). B) Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Ecke eines Nanoblattes.

Das großflächige Ausbilden dieser Moiré-Muster deutet auf eine große Kohärenz der Kristallgitter hin. Dieses bedeutet, dass die Bleisulfid-Nanoblätter eine Monokristallinität aufweisen. Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme in (B) bestätigt dies. Die Lage der einzelnen Atome im Nanoblatt ist deutlich zu erkennen. Diese quadratische Musterung ist beim Blick auf eine {100}-Fläche zu erkennen, bei der sich Blei- und Schwefelatome in zwei Raumrichtungen jeweils abwechseln. Weiterhin ist in dieser hochaufgelösten TEM-Aufnahme gut zu erkennen, dass der Verlauf dieses rechtwinkligen Kristallmusters im 45°-Winkel zum Rand verläuft. Dies bedeutet, dass die Ränder der Nanoblätter parallel zu der $\langle 110 \rangle$ -Achse verlaufen.

Die hohe Kristallinität der Blätter sowie die begrenzte Ausdehnung in einer Raumrichtung sollte auch zur Quantisierung der Energieniveaus führen, wenn auch, wie im theoretischen Teil erläutert, in anderer Weise als bei null- und eindimensionalen Strukturen. Die Absorptionseigenschaften der Nanoblätter konnten nicht vermessen werden, da das Spektrum aufgrund der Größe dieser Strukturen durch die Streuung dominiert wird. Das Emissionsverhalten wurde mit Hilfe der Konfokal-Mikroskopie überprüft. Die vermessenen Bereiche wurden mit einer TEM-Aufnahme korreliert, sodass die Emissionssignale den entsprechenden Stapeln aus Nanoblättern zugeordnet werden konnten. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt.

Dargestellt sind die Aufnahme des Konfokal-Mikroskops von zwei verschiedenen Nanoblätterstapeln (A) und die entsprechende TEM-Aufnahme derselben Stapel (B). In Abbildung 28 C sind die Emissionsspektren der beiden Stapel von Nanoblättern zu sehen. Sie zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Die Wellenlänge der Emissionsmaxima entspricht einer Bandlückenenergie von 1,72 eV. Aus dieser Energie konnte mit Hilfe der Formel 8 (vgl. Abschnitt 2.1) eine Dicke der Blätter von 2,2 nm berechnet werden. Trotz der Verwendung eines einfachen Modells des Teilchen im Kastens stimmt diese Größenordnung mit den Bestimmungen anhand der zuvor beschriebenen Messergebnisse überein.

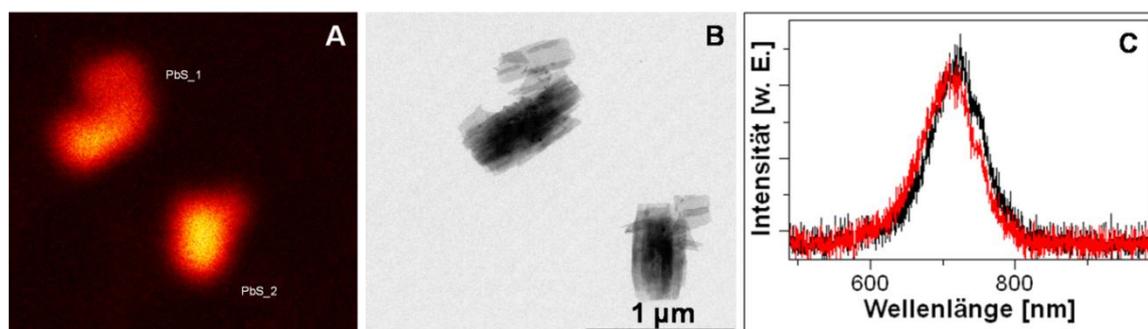


Abbildung 28: Korrelierte Aufnahme der Konfokal-Mikroskopie (A) und TEM (B) zweier Bleisulfid-Nanoblätter-Stapel. (C) Emissionsspektren von zwei individuellen Stapeln bei Raumtemperatur.

Nachdem die Struktur der Bleisulfid-Nanoblätter aufgeklärt und beschrieben wurde, bleibt nun die Frage, wie diese Strukturen entstehen. Um den Bildungsmechanismus der Nanoblätter aufzuklären, wurden im Verlauf der Reaktionszeit Proben aus der Reaktionslösung genommen und spektroskopisch untersucht. Um die sehr schnelle Bildungsreaktion der Nanoblätter besser untersuchen zu können, wurde die Reaktionstemperatur direkt nach der Injektion der Schwefelkomponente auf 50°C Grad reduziert, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern. Der zeitliche Verlauf der Absorptions- und Emissionsspektren zwischen der 30sten und der 50sten Sekunde sind in Abbildung 29 dargestellt.

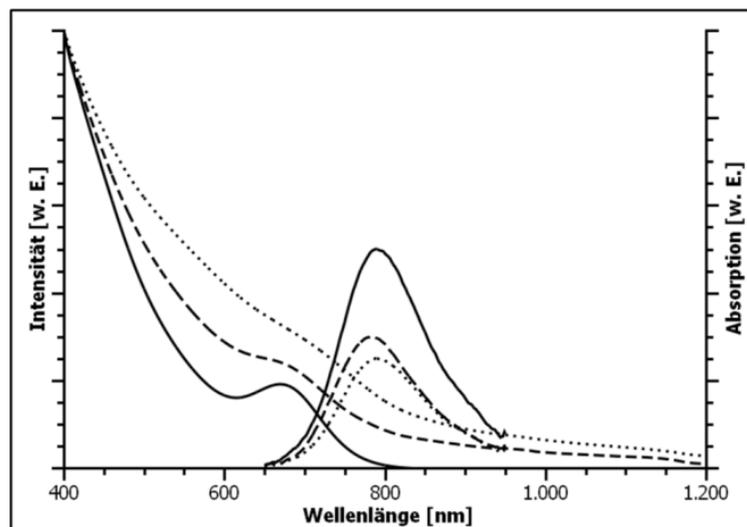


Abbildung 29: Veränderung der Absorptions- und Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit nach 30 Sekunden (durchgezogene Linie), nach 40 Sekunden (gestrichelte Linie) und nach 50 Sekunden (gepunktete Linie).

Bei einer Reaktionszeit von 30 Sekunden (durchgezogene Linie) weisen sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum konkrete Banden auf. Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Emissionssignale mit fortschreitender Reaktionszeit abnimmt. Eine Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu größeren Wellenlängen, wie beim Wachstum von Partikeln üblich, findet jedoch nicht statt. Das heißt, die ursprünglich gebildeten Partikel scheinen ihre Größe während der Reaktion nicht zu ändern, was auf einen nicht-klassischen Wachstumsmechanismus hindeutet. Diese Annahme wird unterstützt durch das Verhalten der Absorptionssignale. Auch hier ändert sich die Wellenlänge nicht während des Reaktionsverlaufs. Vielmehr findet hier ein starker Anstieg des Hintergrundes statt. Dieses deutet auf die Zunahme des Streuvermögens der Probe hin, bedingt durch den steigenden Anteil an Nanoblättern in der vermessenen Lösung.

Beim Vergleich der Emissionswellenlänge der Reaktionslösung am Anfang der Reaktion mit 790 nm und der Wellenlänge der fertigen Nanoblätter mit 720 nm ist zu sehen, dass die Nanoblätter bei einer um 70 nm verschobenen, kürzeren Wellenlänge emittieren. Das bedeutet, dass die fertigen Nanoblätter etwas dünner als die ursprünglichen Partikel sind.

Zusammengefasst muss also der Bildungsmechanismus der Nanoblätter die folgenden Beobachtungen erklären: Kleine Partikel, die nicht im klassischen Sinne wachsen, entwickeln sich zu größeren, streuenden Strukturen. Diese Blattstrukturen wiederum sind etwas dünner als die Partikel selbst und weisen in der bis zu mehreren Mikrometern großen, lateralen Ebene auch ein monokristallines Gitter auf. Die Nanoblätter sind entlang der [100]-Richtung nur wenige Nanometer dick. Auf der (100)-Oberfläche befindet sich eine dicht gepackte Schicht aus gestreckten Ölsäureliganden. Begrenzt werden die rechtwinkligen Strukturen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Achsen.

Ein Schema eines Bildungsmechanismus, das all diese Beobachtungen erklärend zusammenführt, ist in Abbildung 30 gezeigt. Das Teilchen oben stellt ein kleines Bleisulfid-Partikel dar. Die möglichen Facetten, die sechs {100}-Facetten eines Würfels, die zwölf abgeschnittenen Kanten {110} und die acht abgeschnittenen Ecken {111} sind eingezeichnet. Das klassische Wachstum dieser Partikel entlang des Pfeils A wird durch die Reaktionsbedingungen unterdrückt. Die kleinen Teilchen lagern sich orientiert, dem Pfeil B folgend, über die {110}-Flächen aneinander. Die so entstehende, löchrige Struktur rekonstruiert sich unter Ausbildung einer glatten Fläche, des Nanoblatts (C). Diese Rekonstruktion führt durch das Auffüllen der Löcher zur Abnahme der Dicke der Blätter im Vergleich zu den Ausgangspartikeln. Die so entstehende Blattstruktur besitzt eine (100)-Oberfläche und wird parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Achse an den Seiten begrenzt.

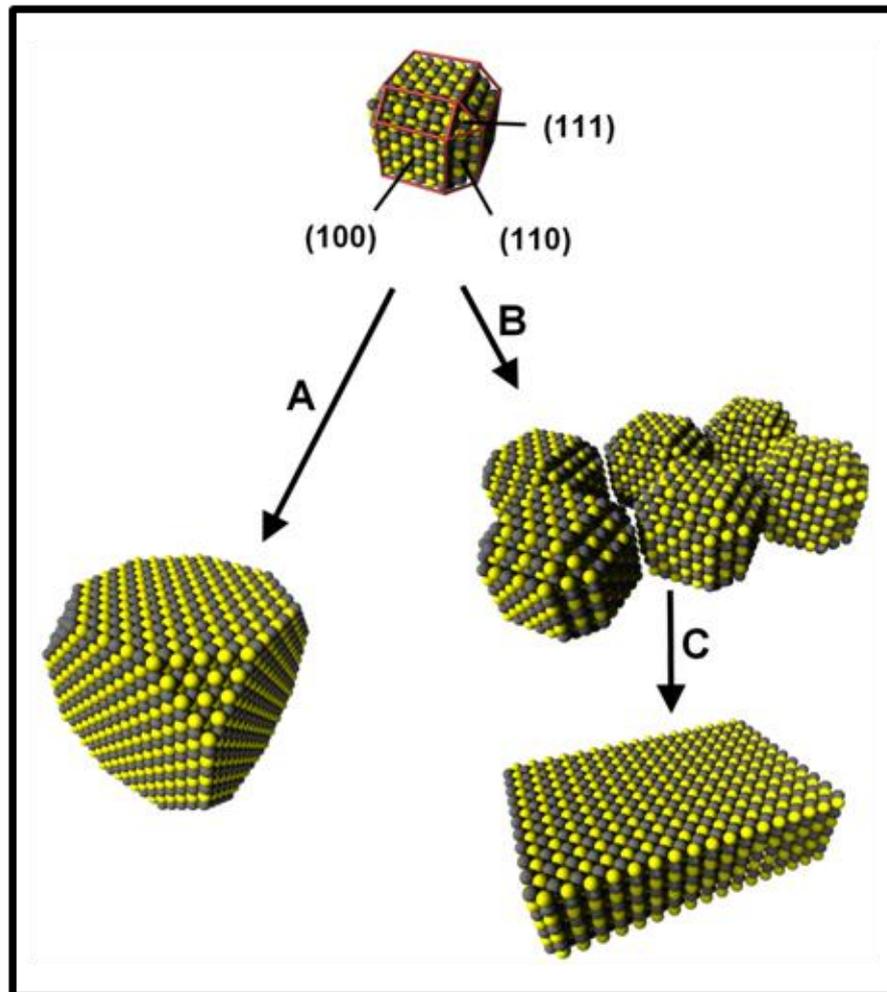


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Bildungsmechanismus nach dem klassischen Wachstum von Partikeln (A) und für Nanoblätter, die über eine löchrige Struktur (B) durch Rekonstruktion entstehen (C).

Doch was veranlasst das System dazu, dem beschriebenen Weg zu folgen und nicht dem klassischen Wachstum hin zu einem thermodynamisch stabilen Produkt (A), dem entsprechend $\{100\}$ -facettierten Würfel im Falle der Bleichalkogenide. Die Synthese von Nanopartikeln mit den entscheidenden Schritten der Nukleation und des Wachstums wurde im theoretischen Teil bereits ausführlich diskutiert.²⁶

Um der Triebkraft der Synthese von Nanoblättern auf den Grund zu gehen, ist das Verständnis der klassischen Kristallisation und deren Produkte vorausgesetzt. Monodispere punktförmige Bleisulfid-Partikel werden durch

eine schnelle Nukleationsphase, eingeleitet durch Injektion der Schwefel-Komponente in die bleihaltige Reaktionslösung und der daraus folgenden Übersättigung, hergestellt.^{14,82} In der auf die Nukleationsphase folgenden Wachstumsphase wächst das verbleibende Monomer auf diese Keime auf. Durch Variation der Reaktionsdauer oder -temperatur kann die Größe der Partikel über einen weiten Bereich eingestellt werden.¹⁰⁵ Bemerkenswert ist aber, dass Bleisulfid-Partikel unter einer Größe von 3,5 nm unter den Standardbedingungen nicht isolierbar sind.^{14,82}

Andererseits wurde gezeigt, dass sich die Partikelform mit zunehmender Größe der eines Würfels annähert und diesen bei etwa 13 nm erreicht.¹⁰⁶ Bei den analogen Systemen Bleiselenid¹⁰⁷ und -tellurid¹⁰⁸ wurde dieser Trend ebenfalls bestätigt. Das Existieren einer kritischen Partikelgröße unterhalb der keine stabilen Partikel isoliert werden können sowie auch das Streben hin zu einer würfelförmigen Form, kann durch die Gesamtenergie der Partikel erklärt werden. Diese Gesamtenergie der nanoskaligen Partikel wird durch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bestimmt. Durch den großen Anteil an Oberflächenatomen geht auch der Beitrag der Oberflächenenergie in die Gesamtenergie ein. Dies wurde in Gleichung (9) (vgl. Abschnitt 2.2) gezeigt.³² Die Untersuchung der Oberflächen der Partikel führt also zu einem weitergehenden Verständnis ihrer Reaktivität. Beeinflusst wird die Oberflächenenergie der Partikel zum einen durch die Anordnung der Atome, die sie präsentiert. Verschiedene Facetten weisen unterschiedliche Anordnungen der Atome auf. Zum anderen beeinflussen die Liganden die Energie. Je besser die Liganden an die Atome der Facetten binden und diese stabilisieren, desto energieärmer werden diese.

Berechnungen für die Energien der drei naheliegenden Facetten der Steinsalz-Struktur haben für Bleiselenid folgende Abstufungen ergeben: Die {100}-Fläche ist mit ihren in alternierenden Blei- und Selenatomen die energieärmste. Gefolgt von der {110}-Fläche, bei der die Blei- und Selenatome nebeneinander gereiht sind, ist schließlich die {111}-Fläche die

energiereichste.⁴¹ Diese Flächen sind jeweils mit nur einer Atomsklasse besetzt. Die Anwesenheit von Liganden wie Ölsäure scheint diese Reihenfolge zu beeinflussen.⁴⁴ Die $\{100\}$ -Fläche bleibt die energieärmste, gefolgt von der $\{111\}$ -Fläche. Hier ist die $\{110\}$ -Fläche jedoch die energiereichste. Insgesamt kann somit festgehalten werden, dass die Gesamtenergie der Partikel umso geringer ist, je größer der Anteil an energiearmen Facetten ist.

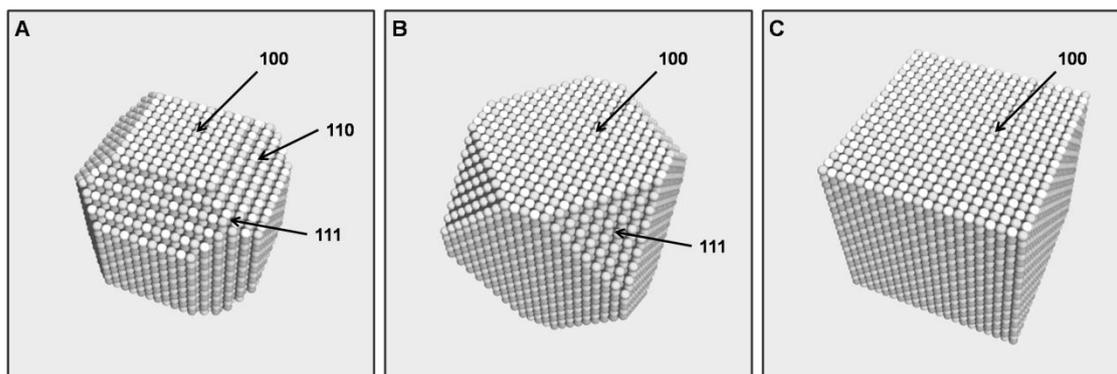


Abbildung 31: Kugelmodelle für A) kleine, B) mittlere und C) große Bleisulfid-Partikel.

In Abbildung 31 sind drei Partikelmodelle gezeigt. Das kleine Modell, ein Kuboktaeder mit abgeschnittenen Kanten, weist alle drei Flächen auf (A), das mittlere, ein Kuboktaeder, besteht nur noch aus $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Facetten (B) und das größte, ein Würfel, aus $\{100\}$ -Facetten (C). Demnach nimmt der Anteil an energiereichen Facetten bei diesen Modellen von (A) nach (C) ab. Die hohe Energie einer Facette führt dazu, dass ein Wachstum senkrecht zu dieser Facette bevorzugt stattfindet, mit einer Geschwindigkeit, die exponentiell proportional zu dessen Oberflächenenergie ist.³⁴ Ferner hat ein Wachstum in eine Richtung die Verkleinerung der entsprechenden Facette zur Folge.

Wenn also während der Nukleation kleine, raumzentrierte Partikel wie in (A) dargestellt entstehen, werden diese so lange wachsen, um die Größe der $\{110\}$ -Facetten zu reduzieren, bis eine kritische Energie der Partikel unterschritten wird und diese stabil sind. Je größer die Partikel werden,

desto geringer wird dann auch der Anteil an {111}-Facetten, bis schließlich der thermodynamisch günstige Würfel entsteht, der durch {100}-Facetten begrenzt ist. Analysen der kleinen, stabilen Partikel der Bleichalkogenide zeigen alle die Form einer Kuboktaeders, der aus den {100}- und {111}-Facetten besteht.³⁵

Wie gezeigt wurde sind Bleisulfid-Nanopartikel unterhalb einer kritischen Größe nicht stabil. Daher ist es um so bemerkenswerter, dass im Falle der Synthese der Nanoblätter zu frühen Zeitpunkten etwa 3 nm kleine Partikel nachgewiesen werden konnten und diese mit fortlaufender Reaktionszeit kein klassisches Wachstum zeigten. Als Erklärung hierfür kommen nun die chlorierten Lösungsmittel ins Spiel. Durch die Donoreigenschaften der Chloratome werden die Bleiionen in der Reaktionslösung komplexiert.⁹⁵ Das Verschließen der Reaktionsgefäße vor der Zugabe der chlorierten Lösungsmittel verhindert die Evaporation trotz hoher Reaktionstemperaturen in Bezug auf die Siedetemperaturen der Lösungsmittel. Die Komplexierung der Bleiionen führt zu einer Verminderung ihrer Reaktivität. So müssen die Reaktionstemperaturen etwa 15°C über den Siedetemperaturen der Lösungsmittel eingestellt werden, um einen Start der Reaktion überhaupt zu ermöglichen. Die Kinetik der Nukleation, herbeigeführt durch die Injektion der Schwefel-Komponente, ist dadurch stark verändert im Gegensatz zur Standardsynthese. Durch die Komplexierung der Bleiatome kommt es erst bei höheren Konzentrationen zu einer Übersättigung der Lösung und zu einer Nukleation. Hohe Sättigungskonzentrationen führen nach Gleichung (10) (vgl. Abschnitt 2.2) zur Verkleinerung des kritischen Radius der Keime.³² In Anwesenheit der chlorierten Lösungsmittel entstehen also kleinere Keime bei zugleich höherem Monomerverbrauch. Das Verhalten während der darauffolgenden Wachstumsphase ist zwangsläufig ebenfalls verändert, da sich bereits zu einem frühen Zeitpunkt kein freies Monomer mehr in der Reaktionslösung befindet, mit der Folge, dass ein weiteres klassisches Wachstum der Partikel nicht erfolgen kann.³³

Es ist den Partikeln somit nicht möglich, ihre Gesamtenergie durch Wachsen zu verringern. Stattdessen bleiben die Partikel in der in Abbildung 30 A gezeigten Struktur erhalten. Um dennoch in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen, folgt das System dem in Abbildung 30 B und C vorgestellten Weg. Unter orientierter Anlagerung und Fusion der Partikel über die energiereichen $\{110\}$ -Flächen werden diese eliminiert. Diese Anlagerung wird durch die Liganden trotz des kubischen Kristallgitters und der daraus resultierenden Äquivalenz der drei Raumrichtungen in eine zweidimensionale Ebene getrieben. Das Entstehen einer zweidimensionalen Struktur, die über die $\{110\}$ -Flächen der Partikel verknüpft ist, führt zur Ausbildung großflächiger (100)-Oberflächen. Die auf diese Oberflächen gebundenen Ölsäure-Liganden können sich so zu einer dichten Packung zusammenlagern. Ähnlich wie bei selbstorganisierten Monolagen (engl. *Self Assembled Monolayer*, SAM) findet hier ein enormer Energiegewinn statt, der das zweidimensionale Nanoblatt zusätzlich stabilisiert.¹⁰⁹ Zum einen entsteht dieser Energiegewinn durch die Bindung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche und die so entstehende Verringerung der Oberflächenenergie des Nanoblattes. Zum anderen entsteht er durch die eigene Stabilisierung der Liganden durch van der Waals-Kräfte. Die Ausbildung der Ölsäureschicht ist hier also die Triebkraft für die Zweidimensionalität und stabilisiert diese. Der Effekt, der durch die Ausbildung einer Monolage der Ölsäure entsteht, konnte auch für weitere langkettige Säuremoleküle gezeigt werden. Ölsäure konnte sowohl durch Linolensäure als auch durch Stearinsäure ersetzt werden, und die Synthese führte weiterhin zu den beschriebenen Blattstrukturen.

Um den hergeleiteten Mechanismus zu visualisieren, wurden die mit fortschreitender Reaktionszeit genommenen Proben mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops untersucht. Dies stellt eine besondere Herausforderung dar, weil die kleinen Partikel aufgrund ihrer Größe und ihrer großen Oberflächenenergie nur schwer aufzureinigen sind, ohne dabei ihren Zustand zu verändern. Des Weiteren treten die Prozesse der

orientierten Anlagerung und der Rekonstruktion der Oberfläche simultan auf, sodass die einzelnen Schritte kaum isoliert betrachtet werden können. Dennoch konnte mit den TEM-Aufnahmen der postulierte Bildungsmechanismus der Bleisulfid-Nanoblätter bestätigt werden. Die oben beschriebenen Etappen sind in Abbildung 32 zu sehen. Zunächst ist in (A) ein einzelnes Partikel der Größe von 3 nm gezeigt. In (B) ist ein Cluster aus drei zusammengewachsenen Partikeln dargestellt. In (C) ist bereits ein Netzwerk zu sehen und in (D) liegt dann das endgültige Nanoblatt vor.

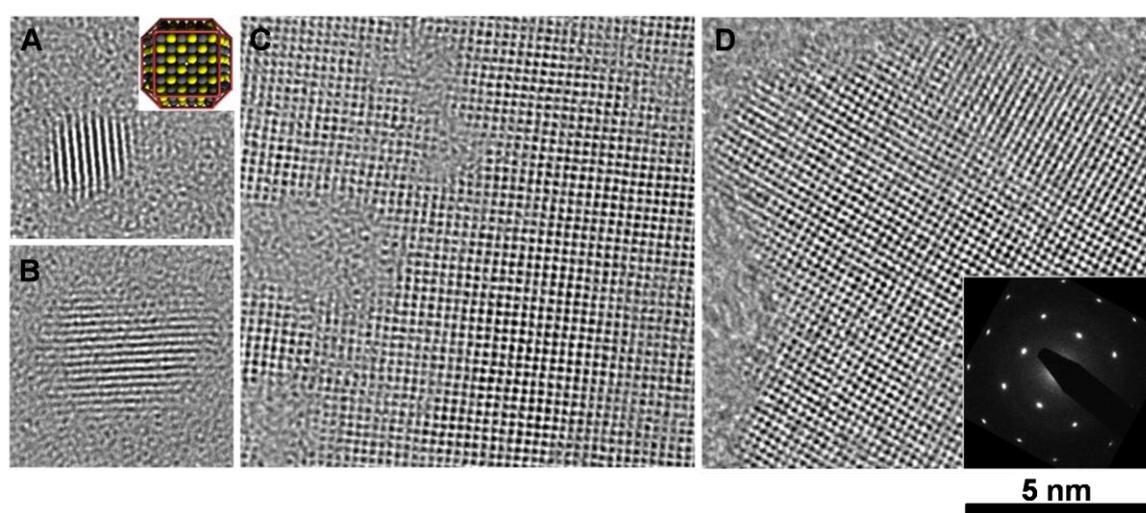


Abbildung 32: TEM-Aufnahmen der Bildung von Bleisulfid-Nanoblättern: A) Ein einzelnes Partikel der Größe von 3 nm. B) Ein Cluster aus drei zusammengewachsenen Partikeln. C) Ein Netzwerk als Vorläufer des Nanoblattes. D) Nanoblatt mit rekonstruierter Oberfläche.

Die vorgestellten Bleisulfid-Nanoblätter legen eine Anwendung als photoleitfähiges Material nahe. Halbleitende Nanopartikel sind begehrte Strukturen, die als aktive Substanz in elektrischen Bauelementen wie Transistoren¹¹⁰ oder Photodetektoren¹¹¹ eingesetzt werden. Die kolloidale Form der Nanopartikel ermöglicht eine einfache Verarbeitung der Materialien. So können durch Verfahren wie Spin-coating¹¹² oder das Lagmuir-Blodgett-Verfahren¹¹³ homogene Schichten kontrollierter Dicke auf einem Substrat abgeschieden werden. Vor der eigentlichen Anwendung in

einem elektrischen Bauelement erfordern diese Partikel eine weitere Behandlung. Die Liganden, die für die Synthese sowie für die kolloidale Löslichkeit der Partikel verantwortlich sind, stören bei der Anwendung der Partikel als aktive Substanz in elektrischen Bauelementen. Ihr zumeist isolierender Charakter, wie es beispielsweise auch bei der Ölsäure der Fall ist, erschwert eine Leitfähigkeit durch die Schicht. So müssen diese Liganden mit Hilfe eines Ligandenaustausches durch leitfähige Liganden ersetzt oder durch Erhitzen entfernt werden.^{114,115} Im Gegensatz dazu können die Nanoblätter ohne weitere Behandlung verwendet werden, da sich in der lateralen Ebene keine Liganden befinden.

Die Fotoleitfähigkeit der Nanoblätter wurde mit dem in Abbildung 33 A dargestellten Messaufbau untersucht. Auf einen Silicium-Träger mit einer 100 nm dicken Siliciumdioxid-Schicht wurden lithographisch die Goldelektroden aufgebracht. Durch Spin-coaten wurden dann die Nanoblätter auf den Trägern aufgebracht. Eine SEM-Aufnahme eines beladenen Trägers ist in Abbildung 33 B gezeigt.

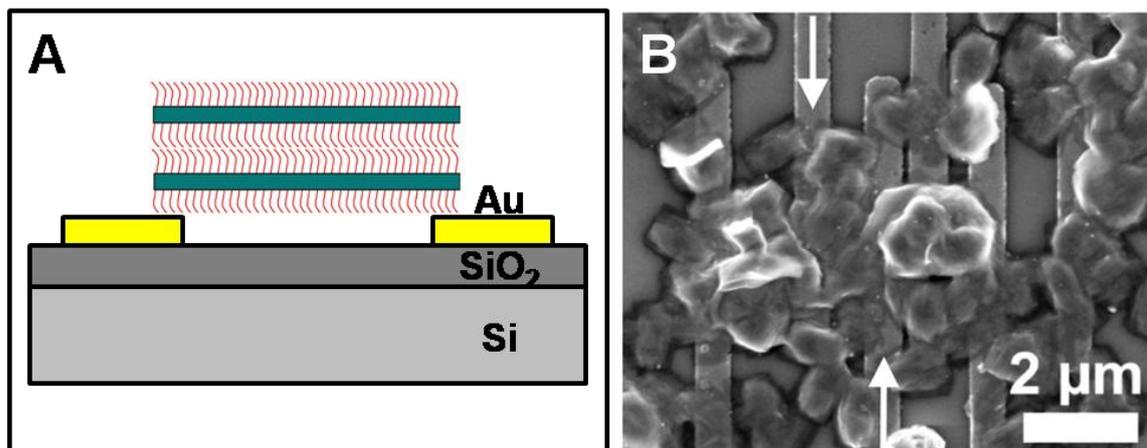


Abbildung 33: (A) Schematische Darstellung des Aufbaus der Leitfähigkeitsmessung. (B) REM-Aufnahme eines Silicium-Probenträgers mit den Goldelektroden und Bleisulfid-Nanoblättern.

Die Pfeile in Abbildung 33 B zeigen die Elektroden, an denen die im Folgenden gezeigten Ergebnisse gemessen wurden. In Abbildung 34 A sind die Strom-Spannungskurven abgebildet, die mit und ohne Beleuchtung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm gemessen wurden. Es ist zu erkennen, dass die Nanoblätter direkt ohne weitergehende Behandlung eine Leitfähigkeit aufweisen. Unter Beleuchtung nimmt die Leitfähigkeit der Probe um mehr als zwei Zehner-Potenzen zu.

Im Vergleich dazu weisen Filme aus unbehandelten Bleisulfid-Partikeln kaum eine Leitfähigkeit auf, und unter Beleuchtung findet ein Anstieg der Leitfähigkeit von etwa 15% statt. Durch eine chemische oder thermische Nachbehandlung der Partikel-Filme konnte die Leitfähigkeit um zwei bis fünf Potenzen gesteigert werden, die prozentuale Erhöhung der Leitfähigkeit unter Lichteinfluss blieb aber gleich.¹¹⁶

Des Weiteren ist in den abgebildeten Kurven kaum eine Asymmetrie zu erkennen. Dies weist auf eine durch das Fehlen der Liganden in der Ebene bedingte Reduzierung der Tunnelbarrieren im Vergleich zu Nanopartikel enthaltenen Proben hin.

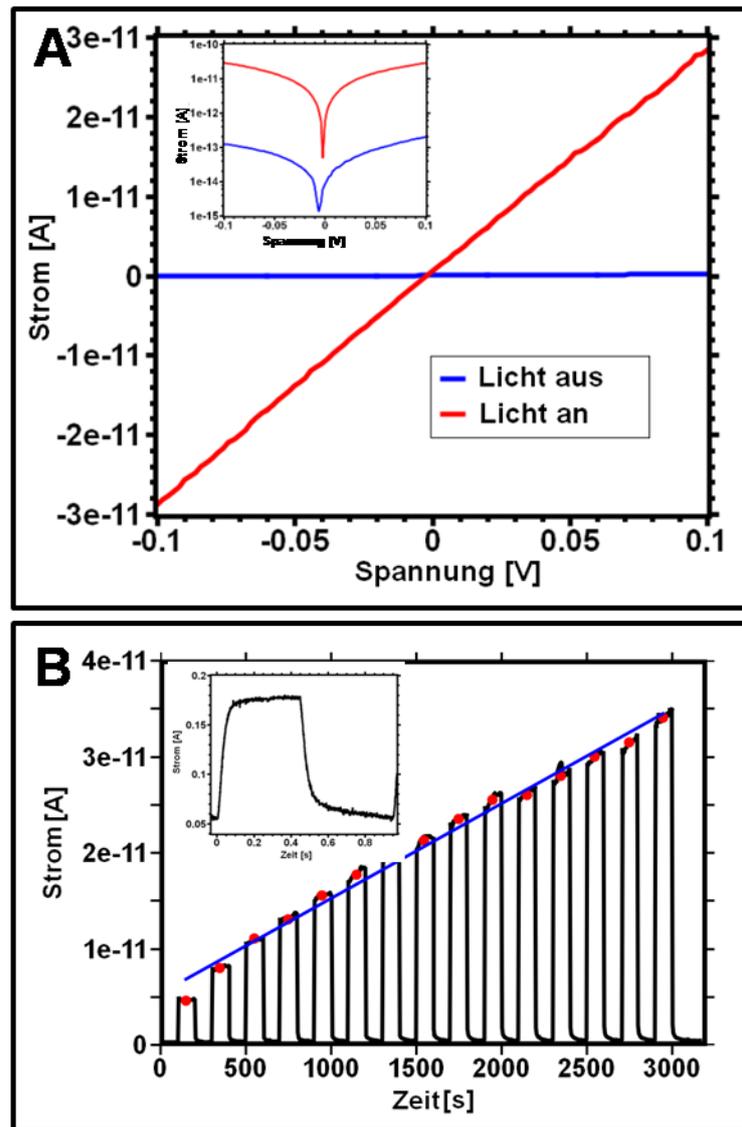


Abbildung 34: Leitfähigkeitscharakteristika der Bleisulfid-Nanoblätter mit und ohne Bestrahlung durch einen grünen Laser ($\lambda = 532$ nm). (A) I-V Kurven. (B) Zeitlicher Verlauf bei 0.8 V. Zeitaufgelöster Verlauf zwischen dunkel und hell. Die Intensität des Lichts wurde alle 200 s um den gleichen Betrag erhöht.

In Abbildung 34 B ist die Zunahme des Stroms in Abhängigkeit der Lichtintensität dargestellt. Der Strom wurde hier gegen den Verlauf der Zeit aufgetragen. Alle 100 Sekunden wurde zwischen Beleuchtung und Dunkelheit gewechselt, wobei die Intensität des Lasers bei jeder erneuten Bestrahlung um einen konstanten Betrag gesteigert wurde. Es ist zu

erkennen, dass der Strom linear mit der steigenden Lichtintensität zunimmt. Weiter ist ein schnelles Antwortverhalten bei Änderung der Beleuchtung zu erkennen. Das Inset in B zeigt ein Diagramm, in dem der Anstieg und der Abfall des Stroms genauer aufgelöst sind. Die benötigte Zeit für den Anstieg wurde auf 0,032 Sekunden und die des Abfalls auf 0,067 Sekunden bestimmt. Für diese Zeiten sind noch kleinere Werte zu erwarten, wenn der Anstieg des Stroms unter Beleuchtung zur Bildung von Ladungsträgern führen würde, die am Strom aktiv teilnehmen.¹¹⁷ Die ermittelten Werte sprechen jedoch eher dafür, dass der Anstieg des Stroms durch ein Auffüllen sogenannter Fehlstellen zustande kommt. Die verzögerte Relaxation der Ladungsträger aus diesen Fehlstellen führt zu dem leicht verzögerten Abklingen des Stroms bei Dunkelheit.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von chloriertem Lösungsmittel zu der Reaktionslösung für punktförmige Bleisulfid-Nanopartikel den Ablauf der Reaktion stark verändert und zu zweidimensionalen Nanoblättern führt. Die Komplexierung der Bleiionen durch die Chloratome führt zur Veränderung der Nukleationskinetik. Durch die verringerte Reaktivität der Bleiionen findet die Nukleation erst bei höheren Konzentrationen statt. Mehr Keime werden so unter größerem Monomerverbrauch gebildet, sodass ein klassisches Wachstum bis zur Bildung stabiler Partikel aus Mangel an Monomeren nicht erfolgen kann. Das System verringert seine Gesamtenergie durch die Eliminierung von energiereichen Flächen durch eine orientierte Anlagerung eben dieser Flächen. Das Ausbilden einer dichtgepackten Monolage der Ölsäureliganden auf der so entstehenden (100)-Oberfläche drängt das System in die zweidimensionale Struktur und stabilisiert diese durch den Energiegewinn. Die vorgestellten Strukturen eignen sich ohne weitere Bearbeitung direkt als aktives Material für Photodetektoren.

Die hier vorgestellten, neuartigen, zweidimensionalen Bleisulfid-Nanoblätter eröffnen weitere Forschungsfelder. Bei einer Trennung der gestapelten

Nanoblätter in individuelle Blätter können an diesen verschiedenste Messungen und Untersuchungen der zweidimensionalen Physik, analog zu dem System Graphen, unternommen werden.¹¹⁸ Desweiteren ist es von Interesse, die grundlegende Bedeutung des Bildungsmechanismus der zweidimensionalen Strukturen durch orientierte Anlagerung zu untermauern, indem die Übertragbarkeit auf andere Systeme erforscht wird. Diese Übertragung der Synthese auf das System Bleiselenid kann den nächsten Forschungsschritt darstellen.

3.2 Synthese nanostrukturierter Heterosysteme

Im vorangegangenen Kapitel wurde erörtert, inwieweit die Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen bezüglich der Partikel-Form kontrolliert werden kann und welche Eigenschaften die verschiedenen Strukturen charakterisieren. In diesem Kapitel wird nun die Synthese zweier nanostrukturierter Heterosysteme erläutert, die auf den zuvor beschriebenen Bleisulfid-Strukturen basieren. Zunächst wird die Synthese von Kern/Schale-Partikeln und dann die Synthese von Kompositen aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen und verschiedenen Bleisulfid-Strukturen beschrieben und diskutiert.

3.2.1 Synthese von Kern/Schale-Partikeln

Im Kapitel 2.2 wurde das Wachstum von Bleisulfid-Nanopartikeln erörtert. Dabei wurden verschiedene Wachstumsmechanismen beschrieben. Ein fundamentaler Befund, der auch den im Folgenden beschriebenen Strategien und Ergebnissen zu Grunde liegt, ist der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Stabilität von Nanopartikeln und somit auf die minimale Größe der Nanopartikel.³² Es wurde beschrieben, dass Bleisulfid-Nanopartikel unter den angegebenen Bedingungen nur ab einer Mindestgröße von etwa 3,5 nm stabil sind.¹⁴ Nach der Keimbildung, induziert durch die Injektion der Schwefel-Vorläuferlösung, findet ein simultanes Wachstum der Keime bis zu eben dieser kritischen Größe statt. Kleinere Nanoteilchen sind dabei nicht isolierbar. Die Folge hiervon ist, dass der durch Bleisulfid zugängliche optische Bereich durch diese Größe von etwa 3,5 nm im kurzwelligen bei einer Emissionswellenlänge von 1000 nm endet.⁸²

Dennoch ist es von Interesse, das Größenspektrum von Bleisulfid-Nanopartikeln hin zu kleineren Partikelgrößen zu erweitern. Die Halbleiter-Nanopartikel bieten ein hohes Potential, organische Farbstoffe im Bereich der biologischen und medizinischen Anwendung zu ersetzen.^{119,120,121} Ihre Eigenschaften wie Photostabilität¹²² und ihre breiten Absorptionsbanden bei

schmalen Emissionsbanden mit einer geringen Stokes-Verschiebung²⁶ sind Vorteile gegenüber den bisher verwendeten organischen Farbstoffen.

Im Folgenden wird gezeigt, wie sich die Synthese von Bleisulfid-Kern/Schale-Partikeln mit einer Kerngröße des Bleisulfids von unter 3,5 nm erfolgreich durchführen läßt und welche Eigenschaften diese Partikel aufweisen.

Da der kritische Faktor, der die minimale Größe von stabilen Nanopartikeln determiniert, die Oberflächenenergie ist, wurde hier ein Ansatz verfolgt, der auf die Oberflächenenergie kleiner Partikel durch die Bildung einer anorganischen Schale Einfluss nimmt. Konkret beinhaltet dies die Bildung von Kern/Schale-Partikeln. Da kleine Bleisulfid-Partikel auf dem Weg vom Keim bis zum Partikel der kritischen Größe von 3,5 nm nicht isoliert werden können, kann folglich auch keine Schale auf diese aufwachsen. Ausgangspunkt für die hier beschriebenen Synthesen sind daher Bleisulfid-Nanopartikel verschiedener Größen (3,5 nm, 4 nm und 4,5 nm).

Die Bildung der Kern/Schale-Partikel wurde durch den Austausch von Oberflächenatomen erreicht. Dieser Austausch folgt dem Mechanismus einer Kationen-Austausch-Reaktion.^{123,124,125,126} Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Gitterenthalpie,¹²⁷ eine thermodynamische Größe. Der Austausch findet in Richtung der schwerlöslicheren Substanz statt. Beeinflusst werden können das Gleichgewicht und die Richtung der Reaktion dabei durch Faktoren wie die Konzentration,¹²⁵ die Temperatur¹²⁶ und die Stabilisierung der Eintritts- und Austrittsionen.¹²⁶ Das letztere kann gezielt über die Wahl der Liganden gesteuert werden.

Die Wahl des Schalenmaterials zur Bildung der Kern/Schale-Partikel erfolgte entlang verschiedener Anforderungen. Eine Voraussetzung für einen erfolgreichen Ionenaustausch ist die Kompatibilität der Kristallgitter der auszutauschenden Materialien. Es ist zwar nicht notwendig, dass beide Materialien dem gleichen Gittertyp zuzuordnen sind, doch sollten die Gitterkonstanten die gleiche Größenordnung aufweisen.¹²⁵ Nimmt das Anion in beiden Gittertypen eine ähnliche Position ein, ist dies für die

Strukturerhaltung während des Austausches förderlich.¹²⁶ Des Weiteren sind die elektronischen Eigenschaften des Materials von essentieller Bedeutung. So bestimmt, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, die Lage der Bandlücke des Schalenmaterials relativ zu der des Kernmaterials das Verhalten der Ladungsträger des Exzitons^{128,129} und somit die Eigenschaften des entstehenden Kern/Schale-Partikels.^{129,130}

Im hier diskutierten Fall soll die Bildung der Kern/Schale-Partikel dazu dienen, das Verhalten von kleinen Bleisulfid-Nanopartikeln zu imitieren, um den Absorptions- und Emissionsbereich an der kurzwelligen Seite unterhalb von 1000 nm zu erweitern. Hierfür ist es wichtig, dass das Schalenmaterial den Aufenthaltsort der Ladungsträger des Exzitons möglichst wenig beeinflusst. In Kapitel 2.3 wurden die verschiedenen Fälle der Ladungsträgerverteilung eingeführt. Deutlich wird, dass eine Typ-I-Struktur zu einer Lokalisation beider Ladungsträger im Kernmaterial führt. Dies entspricht der optimalen Struktur, um das Verhalten der kleinen Teilchen zu imitieren. Hingegen weist ein Partikel in der Typ-II-Struktur ein anderes Verhalten auf. Die Trennung der Aufenthaltsorte der Ladungsträger und das daraus folgende geringe Überlappungsintegral führt zur Änderung der Absorptionseigenschaften, der Lebensdauer des Exzitons, der Quantenausbeute sowie der Wellenlänge der Emission.^{131,132} Ist nur für die Energieniveaus eines Ladungsträger eine Differenz zwischen Kern- und Schalenmaterial vorhanden und die des anderen Ladungsträgers nahezu gleich, dann besitzt das Kern/Schale-Partikel eine quasi-Typ-I-Struktur. Hier ist ein Ladungsträger im Kern oder in der Schale lokalisiert, der andere Ladungsträger ist über das ganze Kern/Schale-Partikel delokalisiert. Die Eigenschaften dieser quasi-Typ-I-Struktur weisen weiterhin eine Ähnlichkeit zum reinem Nanopartikel auf.¹³³

Bleisulfid/Cadmiumsulfid-Kern/Schale-Partikel

Aufgrund der beschriebenen Anforderungen wurde Cadmiumsulfid als Schalenmaterial für die Austauschreaktion der Oberflächenatome des

Bleisulfids gewählt. Cadmiumsulfid hat mit einer Gitterkonstante von $5,8 \text{ \AA}$ eine ähnliche Konstante wie Bleisulfid ($5,9 \text{ \AA}$). Es kristallisiert unter den Bedingungen der Synthese im Unterschied zum Bleisulfid zwar im hexagonalen Gitter anstatt in der Steinsalz-Struktur.⁸¹ Doch beim Vergleich beider Strukturen (Abbildung 35 A) wird deutlich, dass die Schwefelionen in beiden Gittern nahezu die gleichen Plätze besetzen.¹²⁶ Während die Bleiionen die Ecken im Steinsalz-Gitter einnehmen, befinden sich die Cadmiumionen in den Tetraederlücken dieser Struktur.¹²⁶ Wie weiter unten deutlich wird, vereinfacht der unterschiedliche Gitterplatz der Blei- und Cadmiumatome den Austausch der Kationen.⁸¹ Dies begünstigt den Austausch unter Bildung des schwerlöslicheren Cadmiumsulfids. Die Betrachtung der Lage der Energieniveaus von Valenz- und Leitungsniveau (Abbildung 35 B) zeigt die große Energiedifferenz der HOMO-Niveaus und folglich eine Lokalisierung des Loches im Kernmaterial. Andererseits ist die Differenz der LUMO-Niveaus von $0,1 \text{ eV}$ sehr gering, mit einem geringeren Wert des Schalenmaterials Cadmiumsulfid. Aufgrund des sehr geringen Absinkens der Energieniveaus zum Rand der Partikel im Bereich der Cadmiumsulfid-Schale wird hier zunächst ein quasi-Typ-II-Verhalten angenommen.¹³³

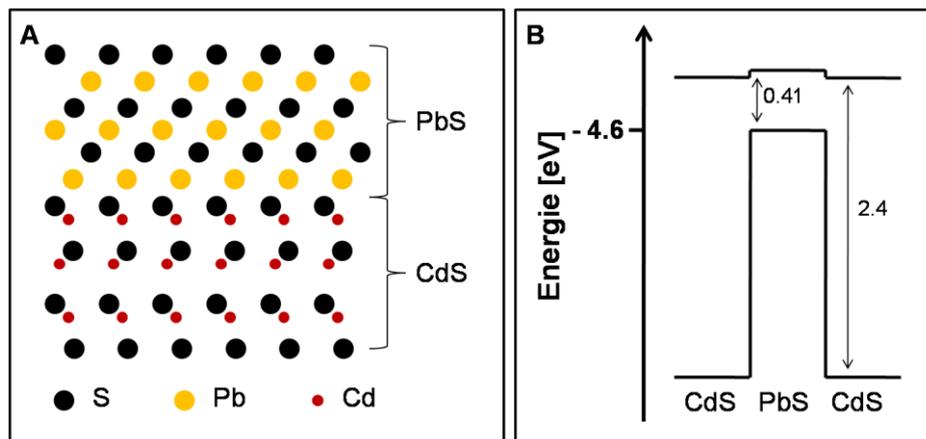


Abbildung 35: (A) Schematische Darstellung des PbS- und des CdS-Gitters in der $[110]$ -Richtung. (B) Schematische Darstellung der Energiestruktur eines PbS/CdS-Kern/Schale-Partikels.

Für die Synthese der Kern/Schale-Partikel wurden, wie unter 4.1.1 beschrieben, Bleisulfid-Partikel hergestellt. Diese wurden dann, wie unter 4.2.1 dargestellt, im großen Cadmiumionen-Überschuss (relativ zur Anzahl der Bleiionen) zu den Kern/Schale-Partikeln weiter verarbeitet. Die entstandenen Nanopartikel wurden zunächst mittels der Transmissionselektronenmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 36 A und B zeigen Partikel vor und nach der Austauschreaktion. Die Form der Teilchen und die Homogenität der Proben blieben während des Austausches erhalten. Abbildung 36 C wiederum zeigt Histogramme der beiden Proben, die deutlich machen, dass sich der mittlere Durchmesser der Partikel durch den Austausch der Atome nicht ändert. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 36 D weisen beide die für Bleisulfid typischen Reflexe auf. Der Vergleich der beiden zeigt durch die zunehmende Verbreiterung der Reflexe, dass die kristalline Phase der Kern/Schale-Partikel (gestrichelte Linie) kleiner ist als die der Bleisulfid-Ausgangspartikel (durchgezogene Linie). Zusammen weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass die Bildung der Schale erfolgreich war. Untersuchungen der Zusammensetzung mit Hilfe von EDX-Messungen bestätigen dies mit der Detektion von Cadmium in der Probe. Zudem wurde beim Vergleich der Blei- und Schwefelmenge kein stöchiometrisches Verhältnis mehr ermittelt, sondern ein Überschuss an Schwefel.

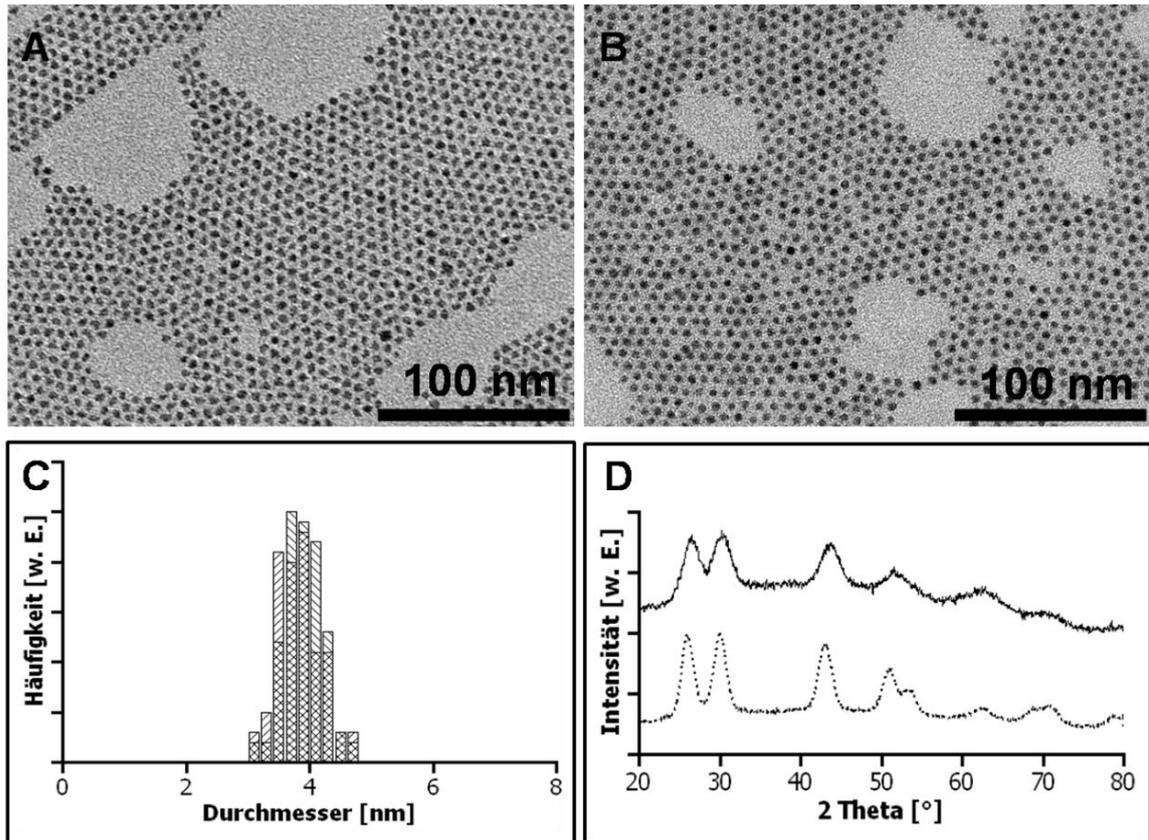


Abbildung 36: Die TEM-Aufnahmen zeigen A) die Bleisulfid-Kerne und B) die Bleisulfid/Cadmiumsulfid-Kern/Schale-Partikel. C) Histogramme und D) Röntgendiffraktogramme vor (gestrichelte Linie) und nach (durchgezogene Linie) der Schalenbildung.

Die Kern/Schale-Partikel zeigen den erwünschten Effekt der Verschiebung der Absorptions- und Emissionswellenlänge zu höheren Energien. Abbildung 37 gibt eine Übersicht verschiedener Emissionssignale. Als durchgezogenen Linien sind hier die Emissionssignale von drei verschiedenen großen Bleisulfid-Ausgangspartikeln zu sehen. Die übrigen sind Signale verschiedener Kern/Schale-Partikel. Es wird deutlich, dass das Prinzip des Kationenaustausch-Mechanismus im Falle der Bleisulfid/Cadmiumsulfid-Kern/Schale-Partikel sowohl für kleine als auch für große Ausgangspartikel gleichermaßen funktioniert. Die Verschiebung des Emissionssignals hängt scheinbar nichtlinear von der Teilchengröße ab. Dies ist auf den reziproken Zusammenhang von Wellenlänge und Energie zurückzuführen.

Der Zusammenhang zwischen der Austauschtemperatur und der Größe der Signalverschiebung deutlich. Die gestrichelten Linien sind die Signale der bei 80°C und die gepunkteten die der bei 100°C hergestellten Kern/Schale-Partikel. Es zeigt sich, dass die Signalverschiebung umso größer ausfällt, je höher die Temperatur ist. Dies bedeutet, dass bei einer höheren Reaktionstemperatur die synthetisierte Schale dicker ist.

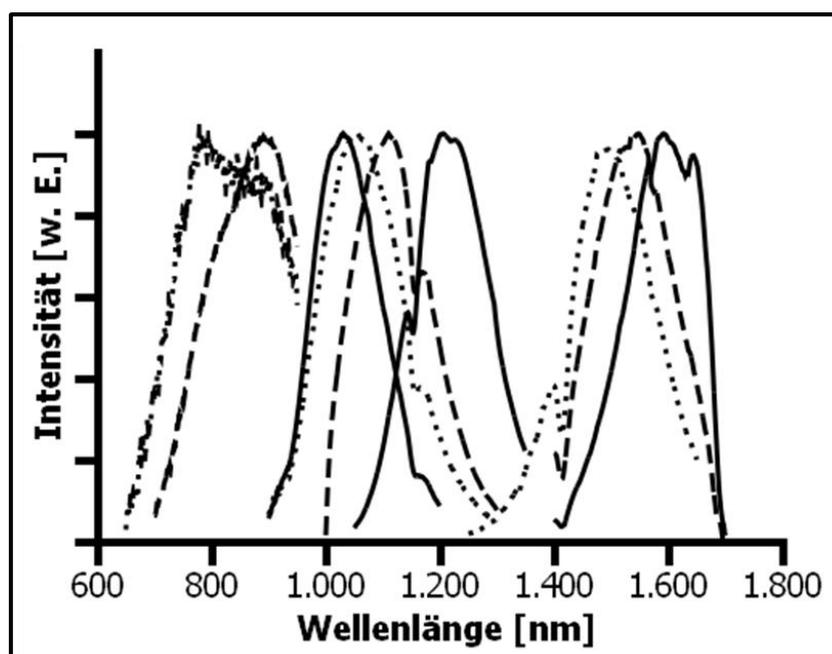


Abbildung 37: Normierte Emissionssignale verschiedener Ausgangspartikel (durchgezogene Linie) und der entsprechenden Kern/Schale-Partikel, die bei 80°C (gestrichelte Linie) und bei 100°C (gepunktete Linie) synthetisiert wurden.

Die Kationen-Austauschreaktion ist eine thermodynamische Reaktion, bei der das Produkt entsteht, das am energieärmsten ist.¹²⁷ Das zeitliche Verfolgen des Reaktionsverlaufs hat gezeigt, dass die Bildung der Schale innerhalb weniger Sekunden stattfindet. Das Emissionssignal vollzieht die Verschiebung sofort und ändert im weiteren Reaktionsverlauf nicht weiter die Position. Sobald ein freies Cadmiumion der Reaktionslösung durch Diffusion mit der Oberfläche der Kern-Partikel in Kontakt tritt, kommt es

simultan zum Austausch eines Bleiions gegen ein Cadmiumion. Aus der Verschiebung des Emissionsmaximums lässt sich zudem ableiten, dass die Dicke der Schale, abhängig von der Temperatur, im Bereich von ein bis zwei Monolagen liegt. Der Austausch der Ionen wird durch verschiedene Faktoren auf die finale Schichtdicke begrenzt. Sterische Hinderungen der ineinander austauschenden Ionen untereinander, Gitterspannungen und überschüssige positive Ladungen führen beim Austausch der Atome zu einem Anstieg der Energie des Systems bis hin zu einem Gleichgewicht mit der Reaktionstemperatur.^{126,128,134} Ist dieses Gleichgewicht erreicht, ändert sich die Dicke der Schicht nicht weiter.

Beeinflusst werden kann die Lage dieses Gleichgewichts durch zusätzliche Energie, also durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto dicker wird die Schale. Ist genügend Energie vorhanden, findet in diesem thermodynamisch kontrollierten Prozess ein kompletter Austausch aller Blei- gegen Cadmiumionen statt. Dies wurde mit kleinen Bleisulfid-Kernen bei einer Reaktionstemperatur von 160°C erreicht.

Ein unterschiedliches Verhalten der Kern/Schale-Partikel mit kleinen bzw. großen Bleisulfid-Ausgangspartikeln wurde bei der Betrachtung der Absorptionsspektren deutlich. In Abhängigkeit des Durchmessers des Kerns und der Dicke der Schale weisen die Absorptionsspektren unterschiedliche Charakteristika auf. Tendenziell gilt für große Kernpartikel, dass eine Absorptionsbande zu finden ist (Abbildung 38 A). Ebenso wie auch die Wellenlänge des Emissionsmaximums, ist die des Absorptionsmaximums um den gleichen Betrag im Vergleich zu den Ausgangspartikeln verschoben. Kern/Schale-Partikeln mit kleinen Kern-Partikeln hingegen fehlt diese konkrete Absorptionsbande (Abbildung 38 B). Ohne ein Maximum zu durchlaufen, steigt hier die Absorption erst bei kurzen Wellenlängen ab etwa 600 nm an.

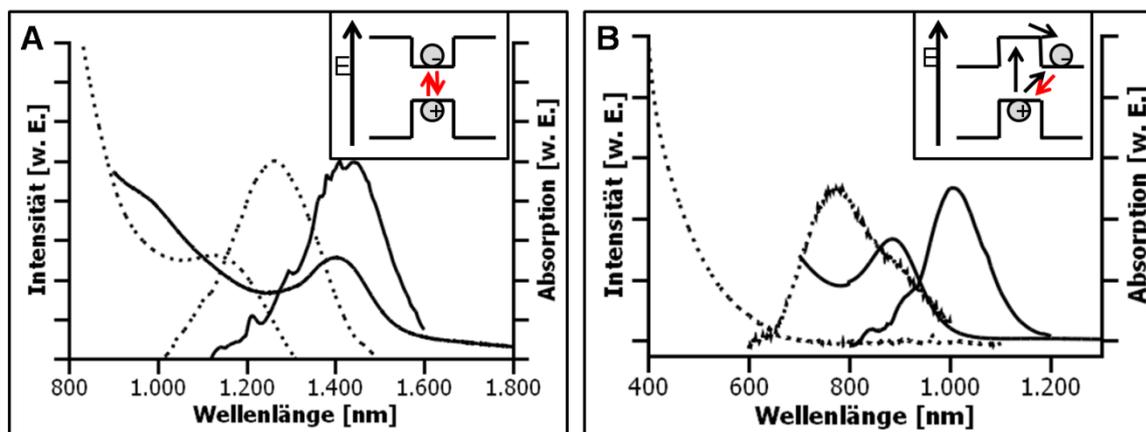


Abbildung 38: Absorptions- und Emissionsspektrum von Kern/Schale-Partikeln mit A) großem und B) kleinem Ausgangskern. Schematische Darstellung der Energieniveaus im Inset.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Fälle weist darauf hin, dass die beiden verglichenen Kern/Schale-Partikel unterschiedliche Energiestrukturen besitzen und sich so der Partikel-Typ unterscheidet. Wie im Zusammenhang mit Abbildung 35 B beschrieben, deutet die Bandstruktur der Bleisulfid/Cadmiumsulfid-Kern/Schale-Partikel auf ein quasi-Typ-I-Verhalten hin. Das im Kern lokalisierte Loch und das über das Partikel delokalisierte Elektron, resultierend aus dem geringen Unterschied der Energieniveaus des LUMOs von Kern- und Schalemateriale, haben ein großes Überlappungsintegral und weisen so eine strukturierte Absorption auf. Im Falle großer Kerne ist dies unabhängig von der Dicke der Schale der Fall. Je kleiner jedoch die Kerne werden, desto stärker ist der Einfluss der Schalendicke, denn durch die Größenquantisierung der Niveaus im Kern werden diese stark angehoben. Bei kleinen Kernen findet unabhängig von der Dicke der Schale eine Lokalisation des Elektrons in der Schale statt.

Bei der genaueren Untersuchung der Emissionseigenschaften der Kern/Schale-Partikel konnte der Trend, der sich in dem Absorptionsverhalten der Kern/Schale-Partikel verschiedener Größe widerspiegelt, bestätigt werden. Verglichen mit den Ausgangspartikeln mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 46%¹⁹ findet bei Kern/Schale-Partikeln basierend auf

großen Bleisulfid-Kernen nur eine geringe Abnahme der Quantenausbeute von 5% statt. Hingegen verlieren die auf kleinen Kernen basierenden Kern/Schale-Partikel mit zunehmender Schalendicke drastisch bis zu 95% ihrer Ausbeute. Dieses Verhalten unterstützt die oben beschriebene These zu den elektronischen Zuständen bei kleinen Kern/Schale-Partikeln. In Abbildung 39 A und B sind die Absorptions- und Emissionsspektren verschiedener Kern/Schale-Partikel gezeigt. Ausgehend von kleinen Bleisulfid-Kernen (3,5 nm) wurden verschiedene Dicken der Schalen gebildet.

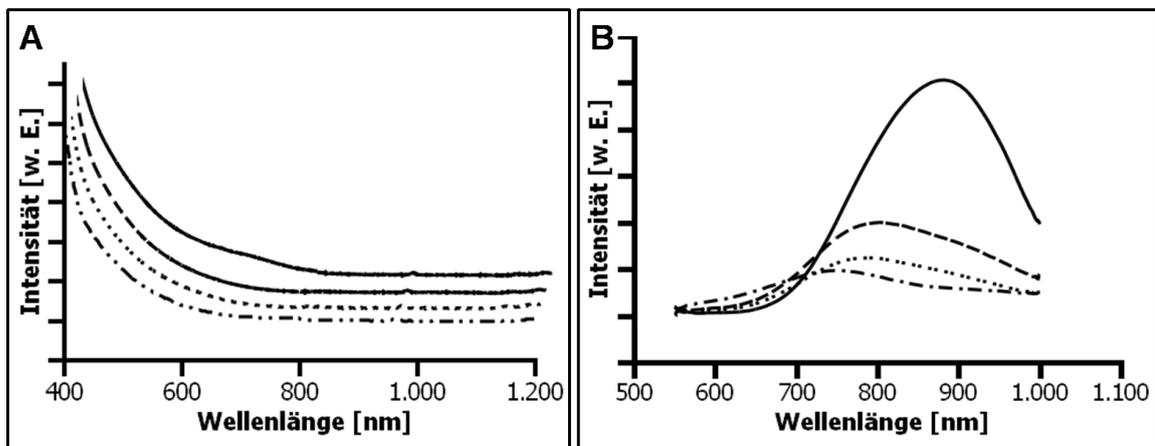


Abbildung 39: A) Absorptions- und B) Emissionssignale verschiedener Ausgangspartikel und der Kern/Schale-Partikel, die bei 80°C (durchgezogene Linie), 100°C (gestrichelte Linie), 120°C (gepunktete Linie) und 140°C (gemischte Linie) synthetisiert wurden.

Während bei einer Reaktionstemperatur von 80°C Partikel entstehen, bei denen die Quantenausbeute um 20% im Vergleich zu den Kernpartikeln sinkt, reduziert sich diese bei Partikeln, die bei höherer Temperatur synthetisiert wurden, um bis zu 95%. Bei der Betrachtung der Absorptionsspektren fällt auf, dass nur bei einer Reaktionstemperatur von 80°C noch ein Absorptionsmaximum vorhanden ist, es bei höheren Temperaturen aber vollständig verschwindet, was ebenfalls auf eine Typ-II-Struktur hindeutet.

Bleisulfid/Cadmium-Kupfer(I)sulfid-Kern/Legierungsschale-Partikel

Neben der erfolgreichen Stabilisierung kleiner Bleisulfid-Partikel durch die Bildung der Cadmiumsulfid-Schale, ist es ebenfalls von Interesse, die Quantenausbeute zu erhöhen. Hierzu sind in diesem Fall weniger die in Kapitel 2.3 genannten Faktoren wie die Sättigung der Oberfläche entscheidend. Vielmehr kommt es darauf an, die elektronischen Zustände der Kern/Schale-Partikel zu beeinflussen. Auch für kleine Partikel soll die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nicht im Schalenmaterial lokalisiert, sondern über das ganze Partikel verteilt oder im Kern lokalisiert werden. Auf diese Weise soll das Überlappungsintegral der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Loch und Elektron erhöht werden, um so auch für die kleinen Kern/Schale-Partikel eine quasi-Typ-II- oder sogar eine Typ-I- Struktur zu erzielen.

Die elektronischen Zustände von nanokristallinen Partikeln können angehoben oder gesenkt werden, indem Legierungen mit geeigneten Materialien hergestellt werden. So konnte z.B. die Lage des Leitungsbandes eines Systems von Cadmiumselenid und Zinkselenid kontinuierlich von -3,8 eV für reines Cadmiumselenid bis zu -3,2 eV für reines Zinkselenid allein durch die Zusammensetzung der Legierung gezielt variiert werden.^{135,136} Ähnlich wie beim Ionenaustausch ist eine Voraussetzung für die Bildung von Legierungen unter anderem die Kompatibilität der Gitterkonstanten.¹³⁷

Um die elektronische Struktur der PbS/CdS-Partikel in die richtige Richtung zu beeinflussen, sollte das LUMO des Cadmiumsulfids angehoben werden, um so die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Richtung des Kerns zu verlagern. Dafür wurde als zweite Komponente der Legierung Kupfer(I)sulfid gewählt. Es hat mit einer Gitterkonstante von 5,6 Å einen um 3,5 % kleineren Wert als Cadmiumsulfid.⁸¹ Beide Strukturen kristallisieren in unterschiedlichen Kristallgittern, Kupfer(I)sulfid im kubischen und Cadmiumsulfid im hexagonalen Gitter. Aber wie zuvor im Vergleich von Bleisulfid und Cadmiumsulfid gezeigt, nehmen auch hier die Schwefelionen ähnliche Positionen im Kristallgitter ein. Dieses wird in Abbildung 40 A

deutlich. Abbildung 40 B zeigt ein Energiediagramm der Energieniveaus der beiden reinen Komponenten. Sowohl das Valenzband als auch das Leitungsband des Kupfer(I)sulfids haben eine höhere Energie als die entsprechenden Energieniveaus des Cadmiumsulfids. Durch Mischen dieser beiden Komponenten in einer Legierung ändern sich die Energieniveaus, wie im Übergang von Cadmiumsulfid zu Kupfer(I)sulfid gezeigt. Ähnlich wie bei der Molekülorbitaltheorie werden die neuen Energieniveaus der Legierung durch die Linearkombination der einzelnen Niveaus bestimmt.¹³⁵ Abhängig von der Zusammensetzung der Legierung ändert sich also die Lage der Energieniveaus. Abbildung 40 C zeigt das mögliche Energiediagramm eines Kern/Legierungsschale-Partikels aus Bleisulfid/Cadmium-Kupfer(I)sulfid. Dabei hängt das Ausmaß des Typ-I-Charakters vom Anteil des Kupfers ab. In Vergleich mit Abbildung 35 B wird deutlich, dass schon ein sehr geringer Anteil an Kupfer(I)sulfid in der Legierung den Übergang vom Typ-II- zum Typ-I-Partikel ermöglichen kann.

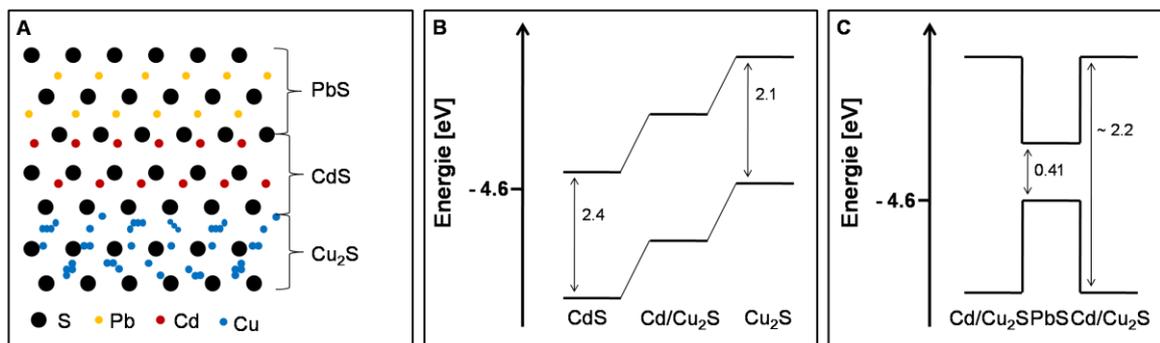


Abbildung 40: A) Kristallgitter von Bleisulfid, Cadmiumsulfid und Kupfer(I)sulfid mit Blick in die [110]-Richtung. B) Energiediagramm von Cadmium- und Kupfer(I)sulfid sowie der Übergang beim Mischen der Materialien. C) Energiediagramm eines Kern/Legierungsschale-Partikels aus Bleisulfid/Cadmium-Kupfer(I)sulfid.

Als Kupferquelle wurde Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat gewählt. Kupfer(I)-Komponenten reagieren gut mit Sauerstoff unter Bildung von Kupferoxid.¹³⁸ Der Umgang mit den kupferhaltigen Lösungen erforderte daher das Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre.

Die Reaktivität des Kupfers konnte mit der Wahl der Liganden beeinflusst werden. Während Methanol ein schwacher Ligand ist, der selbst bei Raumtemperatur zum vollständigen Austausch aller Kationen führt, ist TOP ein starker Ligand.¹²⁶ TOP bietet sich als Ligand an, da er zum einen bereits eine Komponente der Kationenaustausch-Reaktion mit Cadmium ist. Zum anderen ermöglicht die gute Stabilisierung des Kupfer(I) die Anwendung von Reaktionstemperaturen um 100°C, ohne dass es zum vollständigen Austausch aller Kationen kommt. Folglich kann die Bildung der Legierungsschale in einem Schritt durchgeführt werden, indem zum oben beschriebenen Prozedere ein bestimmter Anteil an Kupfer(I) zugefügt wird. (vgl. Abschnitt 4.2.1)

Für die Abhängigkeit der Schalenbildung von Temperatur und Kupfer(I)-Konzentration wurde folgender Zusammenhang festgestellt: Für Kupferanteile bis 10% ist die Dicke der entstehenden Schale weiterhin von der Temperatur abhängig. Analog zu den Reaktionen ohne Kupfer(I) wächst die Schalendicke mit steigender Temperatur. Zu beachten ist, dass die Schalendicke im Vergleich der jeweiligen Temperaturstufen für die Kupfer(I)-haltigen Reaktionen nur halb so groß ist wie die bei der Austauschreaktion mit reinem Cadmium.

Für Reaktionen mit einem Kupfer(I)gehalt von über 10% konnte dagegen keine Abhängigkeit der Schalendicke von der Temperatur festgestellt werden. Die Temperatur beeinflusst hier die Qualität der Schale und somit die Quantenausbeute der Partikel. Mit steigender Temperatur steigt diese an. Ab einem Kupfer(I)gehalt von 10% entsteht zunächst eine relativ dicke Schale, mit steigendem Prozentanteil nimmt diese dann jedoch ab.

Dieses Reaktionsverhalten zusammen betrachtet ermöglicht Rückschlüsse auf den Ablauf des Austauschmechanismus. Im Unterschied zum Austausch der Blei- gegen die Cadmiumionen ist zu beachten, dass sowohl die Cadmiumionen als auch die Kupferionen in den entsprechenden Kristallgittern genau auf den Zwischengitterplätzen des Bleisulfids sitzen.

Was beim Austausch mit Cadmium von Vorteil war, ist es hier nicht mehr. Die beiden Ionen verwenden für ihren Austausch gegen Blei genau die gleichen Wege. Dies führt zu einer gegenseitigen sterischen Hinderung während dieses Prozesses. Die Aufrechterhaltung der Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke für Konzentrationen unter 10% läßt vermuten, dass die Kupfer(I)ionen sich zunächst an der Oberfläche der Bleisulfid-Partikel anlagern. Der Weg für einen Cadmiumionen-Austausch, welcher über die von den Kupfer(I)ionen besetzten Plätze führt, ist nun blockiert. Eine Erhöhung der Temperatur ermöglicht die Bildung des thermodynamischen Produktes, welches aufgrund des hohen Cadmiumionen-Überschusses eine Cadmiumsulfidschale ist.

Bei einem Anteil des Kupfer(I) über 10% wird dieses zum produktbestimmenden Faktor und bestimmt die Schalendicke durch die Eindringtiefe der Ionen in die Partikel. Beeinflusst durch die Temperatur wird jetzt die Qualität des Gitters und damit die Quantenausbeute.

In Abbildung 41 sind die Absorptions- (A) und Emissionsspektren (B) der Kern/Legierungsschale-Partikel aus Bleisulfid/Cadmium-Kupfer(I)sulfid gezeigt. Im Vergleich dieser Absorptionsspektren mit denen aus Abbildung 39 wird deutlich, dass hier kein Typ-II-Charakter mehr vorliegt, sondern dass nunmehr Absorptionsmaxima zu erkennen sind. Als kurz gestrichelte Linie ist ein Emissionssignal der reinen Bleisulfid/Cadmiumsulfid-Kern/Schale-Partikel gezeigt, um den Unterschied der Signalintensität direkt zu vergleichen. Es wird deutlich, dass die Anwesenheit des Kupfer(I)sulfids in der Legierungsschale zur Erhöhung der Quantenausbeute führt, sodass diese Partikel einen Wert von 15-20% erreichen (relativ zum Farbstoff IR126). Diese Erhöhung der Quantenausbeute zum einen und die Anwesenheit der Absorptionsmaxima zum anderen weisen darauf hin, dass die Bildung der Legierungsschale erfolgreich war und wie erwartet das Energieniveau der Schale so anheben, dass das Elektron nicht mehr in der Schale lokalisiert ist.

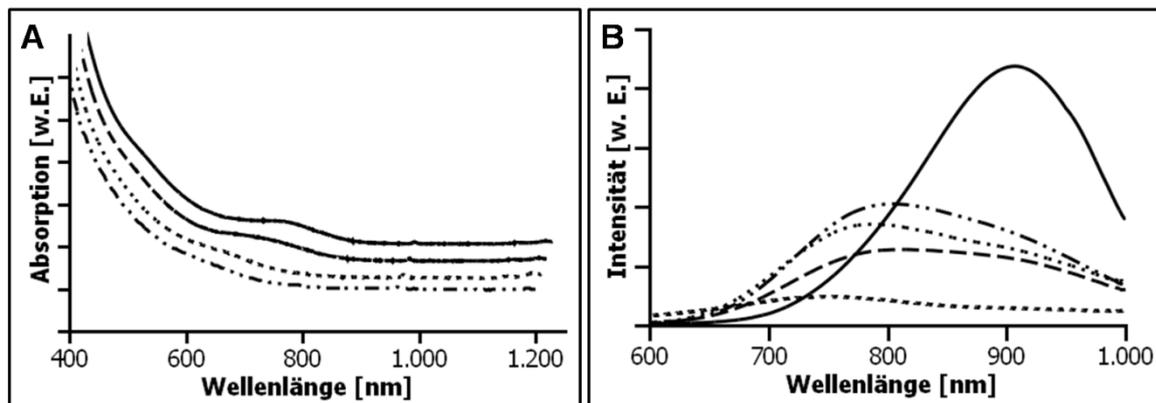


Abbildung 41: A) Absorptions- und B) Emissionssignale der Kern/Legierungsschale-Partikel aus Bleisulfid/Cadmium-Kupfer(I)sulfid, die bei 80°C (durchgezogene Linie), 100°C (gestrichelte Linie), 120°C (gepunktete Linie) und 140°C (gemischte Linie) synthetisiert wurden.

In einer zweiten Synthesestrategie wurde die Kupfer(I)-Komponente in Methanol gelöst. Wie zuvor erwähnt, ist Methanol ein schwacher Ligand. Daher ist in diesem Fall eine Ein-Topf-Synthese aufgrund der verschiedenen Reaktivitäten von Cadmium- und Kupfer(D)ionen nicht mehr möglich. Um trotz der reaktiven Kupfer(I)ionen eine homogene Schale bilden zu können, wurden zunächst Bleisulfid/Cadmiumsulfid-Kern/Schale-Partikel wie unter 4.2.1 beschrieben synthetisiert und diese dann in einem zweiten Schritt bei Raumtemperatur mit dem in Methanol gelösten Kupfer(I) behandelt. Abbildung 42 zeigt den Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der Kern/Schale-Partikel (durchgezogene Linie) und der Kern/Legierungsschalen-Partikel (gestrichelte Linie). Während das Spektrum der Kern/Legierungsschale-Partikel ein eindeutiges Absorptionsmaximum zeigt, ist keine Emission zu detektieren. Die Änderung der Energieniveaus war hier wie auch bei der ersten Strategie erfolgreich. Daher zeigt das System ein eindeutiges Absorptionssignal. Die strahlende Rekombination der Ladungsträger ist unterdrückt, eine Problematik, die auch schon für reine Kupfer(I)sulfid-Partikel beschrieben wurde.¹³⁹

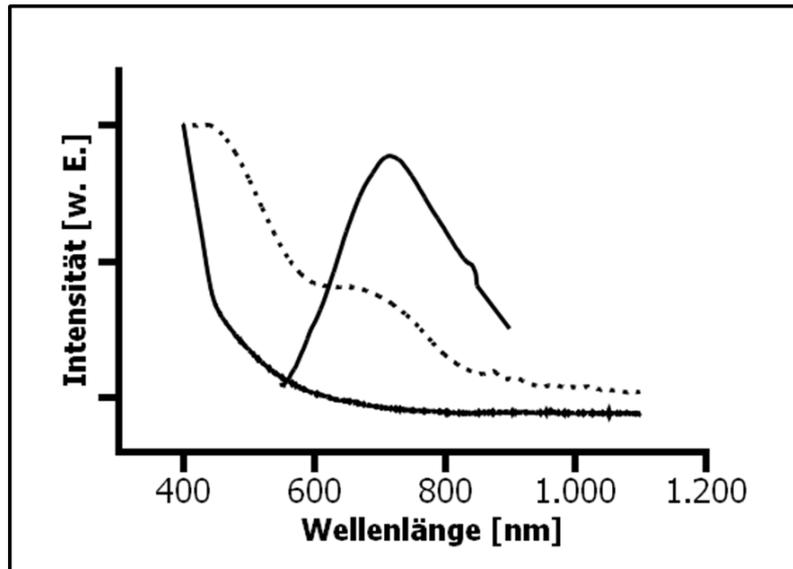


Abbildung 42: Absorptions- und Emissionssignal der Kern/Schale-Partikel aus Bleisulfid/Cadmiumsulfid (durchgezogene Linie). Absorptionssignal der Partikel nach Behandlung mit Kupfer(I) in Methanol (gestrichelte Linie).

Aufwachsen einer Zinksulfid-Schale

Die Synthese von Kern/Schale-Systemen dient in vielen Fällen dazu, die Oberfläche abzusättigen und so die Fehlstellen zu entfernen.⁶³ So konnte auch die strahlungslose Rekombination der Ladungsträger bei Kupfer(I)sulfid-Partikel durch das Aufwachsen einer Schale unterdrückt werden.¹³⁹ Für das hier beschriebene System wurde Zinksulfid als Schalenmaterial gewählt. Zinksulfid hat eine große Bandlücke von 3,6 eV mit einer Lage von -2,8 eV für das LUMO.⁸¹ Die Bandlücke schließt daher die der anderen ein. Die Schale wurde wie unter 4.2.1 beschrieben synthetisiert. Da die Zinksulfid-Schale aufgewachsen wurde und nicht, wie bei den zuvor beschriebenen Synthesen, einem Austauschmechanismus folgt, ändert sich der Durchmesser der Teilchen. Dies ist in Abbildung 43 zu sehen. Die TEM-Aufnahmen zeigen Kern/Schale-Partikel vor (A) und nach (B) dem Aufwachsen der Zinksulfid-Schale.

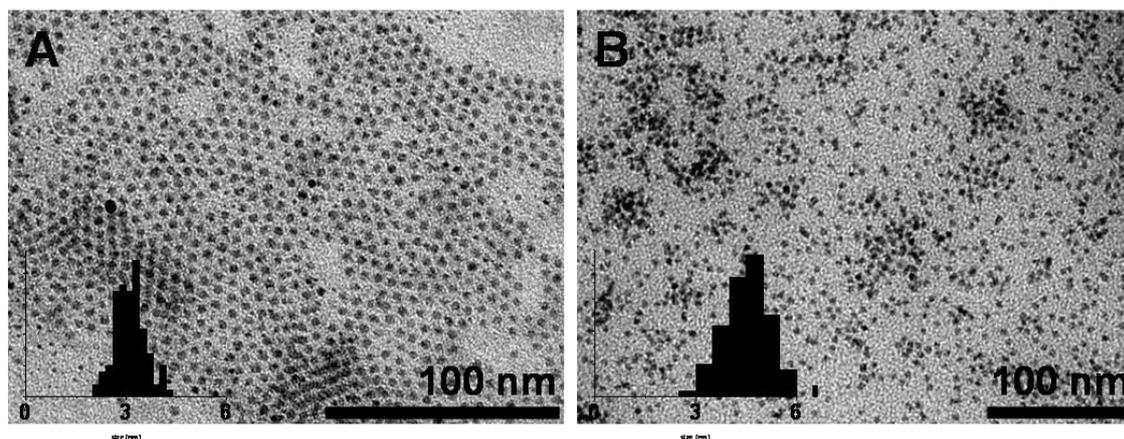


Abbildung 43: TEM-Aufnahme (A) vor und (B) nach dem Aufwachsen der Zinksulfid-Schale auf die Kern/Legierungsschale-Partikel aus Blei/Cadmium-Kupfer(I).

Die dazugehörigen Histogramme zeigen, dass sich der mittlere Durchmesser um etwa 1,5 nm vergrößert, aber auch, dass sich die Größenverteilung verbreitert. Die Emission konnte auf diese Weise nicht weiter verstärkt werden.

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von Kern/Schale-Heterostrukturen beschrieben. Durch den Mechanismus des Ionenaustausches von Blei- gegen Cadmiumionen wurde der Radius der Bleisulfid-Kern-Partikel reduziert. Die kontrollierte Bildung der anorganischen Schale ermöglicht so die gezielte Steuerung der Größe der Kern-Partikel auch unterhalb von 3,5 nm und stabilisiert diese zugleich. Durch die Verkleinerung der Bleisulfid-Kerne konnten die Bandlücke vergrößert und so die optischen Eigenschaften hin zu kürzeren Wellenlängen über die natürliche Grenze des Bleisulfids hinaus in das biologische Fenster hinein verschoben werden. Aufgrund der durch die elektronischen Zustände von Bleisulfid und Cadmiumsulfid bedingten Entstehung einer quasi-Typ-I-Struktur für große und einer Typ-II-Struktur für kleine Partikel konnte auf diese Weise bei Partikeln mit kurzen Emissionswellenlängen nur eine Quantenausbeute von etwa 5 % erreicht werden. Durch den Zusatz von Kupfer(I)ionen zur Schale konnte das LUMO der Schale angehoben werden,

sodass das Elektron im Bereich des Kerns lokalisiert wurde. So konnte die Fluoreszenzquantenausbeute der kleinen Partikel etwa verdreifacht werden. Die synthetisierten Kern/Schale-Partikel müssen jedoch noch eingehender untersucht werden. Um die sauerstoffempfindlichen Kupfer(I)ionen abzuschirmen, wurde eine Zinksulfid-Schale aufgetragen, die aber aufgrund ihrer im Vergleich zum Bleisulfid unterschiedlichen Gitterkonstanten nicht den gewünschten Effekt zeigte. Dies könnte durch eine Legierungsschale im Übergang vom eigentlichen Kern/Schale-Partikel zur Zinksulfid-Schale verbessert werden. Durch die geeignete Wahl der Materialien könnten so die Gitterspannungen reduziert werden. Dies ist der nächste Forschungsschritt.

3.2.2 Synthese von Nanoröhrchen/Nanopartikel-Kompositen

Nachdem das vorangegangene Kapitel die Synthese und Charakterisierung von Kern/Schale-Partikel als heterogene Systeme zum Inhalt hatte, werden in diesem Kapitel die Syntheseresultate von heterostrukturierten Kompositen aus Bleisulfid-Strukturen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen vorgestellt. Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden erstmals 1991 von Sumio Iijima beschrieben.⁶⁷ Sie sind neben den bekannten kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs, wie Diamant und Graphit, oder den in den 1980er Jahren entdeckten Fullerenen ein weiteres Allotrop des Kohlenstoffs. Die nadelförmigen, zylindrischen Nanoröhrchen aus quasi aufgerollten Graphitschichten haben, wie im theoretischen Teil, beschrieben je nach Struktur leitende oder auch halbleitende Eigenschaften.⁷¹ Durch diese Eigenschaften und ihre enorme Reißfestigkeit sowie zugleich starke Flexibilität sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen ein geeignetes Material unter anderem für Transistoren¹⁴⁰ oder für leitfähiges, flexibles Baumaterial.^{141,142} Die Kohlenstoffatome der Nanoröhrchen sind sp^2 -hybridisiert, wobei sie durch die Krümmung der Oberfläche zunehmend in eine sp^3 -Hybridisierung gezwungen werden. Diese Krümmung behindert die optimale Überlappung der π -Bindungen und führt zu einer erhöhten Reaktivität der inertesten Strukturen.¹⁴³ Durch die größtenteils delokalisierten Elektronen an der Oberfläche der Nanoröhrchen können diese, als Liganden wirkend, mit den Nanopartikeln in Wechselwirkung treten.

Für die Synthese der Komposite von punktförmigen und blattförmigen Bleisulfid-Nanostrukturen mit den Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden zwei verschiedene Strategien, die in 4.2.2 beschrieben sind, gewählt. Dabei wurden sowohl SWNTs als auch MWNTs verwendet. Im Kapitel 3.1 wurde gezeigt, dass die Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen sehr sensibel auf minimale Variationen der Reaktionsbedingungen reagiert. Um zunächst die punktförmigen Bleisulfid-Nanopartikel mit einer *in situ*-Synthese an die Kohlenstoff-Nanoröhrchen zu binden, wurden daher die Änderungen der

Synthesebedingungen konstant gehalten und die Kohlenstoff-Nanoröhrchen, suspensiert in einer bereits vorhandenen Komponente der Standardsynthese (TOP, OA oder DPE), zur Reaktionslösung hinzugefügt. Bei diesen Reaktionsbedingungen konnte keine Anlagerung der Partikel an die Nanoröhrchen festgestellt werden. Dies liegt daran, dass in Anwesenheit einer ausreichenden Menge an den Ligandenmolekülen Ölsäure und TOP die Nanoröhrchen nicht als Liganden zum Tragen kommen. Um die Rolle der Nanoröhrchen als Liganden während der Synthese zu unterstützen, wurden deshalb die Mengen der anderen beiden Ligandenmoleküle reduziert. Dies hatte jedoch in Bezug auf die oben beschriebene Sensibilität der Bleisulfid-Synthese zur Folge, dass völlig veränderte Strukturen und Agglomerationen entstanden.

Um die punktförmigen Bleisulfid-Nanopartikel an die Kohlenstoff-Nanoröhrchen zu binden, wurde deshalb eine post-synthetische Methode gewählt. Wie auch beim Austausch gegen andere Ligandenmoleküle, wurde hier beim Austausch gegen die Nanoröhrchen die reversible Bindung zwischen Partikel und Ligand genutzt. Durch wiederholtes Fällen der Partikel in Anwesenheit eines Überschusses an Kohlenstoff-Nanoröhrchen tauschten sich die ursprünglichen Liganden gegen die Nanoröhrchen aus. So entstand eine Bindung zwischen Bleisulfid-Nanopartikeln und den Kohlenstoff-Nanoröhrchen, ohne dabei die Struktur der Nanoröhrchen zu verändern oder Linker-Moleküle zu verwenden.

Die so synthetisierte Heterostruktur mit den punktförmigen Nanopartikeln ist in Abbildung 44 A gezeigt.

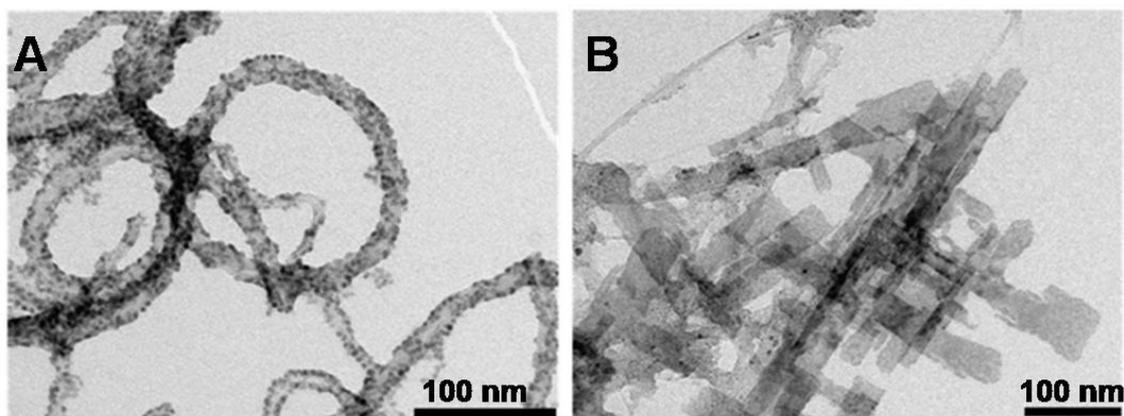


Abbildung 44: Komposite von Kohlenstoff-Nanoröhren mit (A) PbS-Pünktchen und (B) PbS-Nanoblättern.

Zur Herstellung der Komposite aus den Bleisulfid-Nanoblättern und den Kohlenstoff-Nanoröhren konnte der Mechanismus des Ligandenaustausches jedoch nicht verwendet werden. Durch die Zweidimensionalität der Nanoblätter kommt es beim Ligandenaustausch zur Quervernetzung und so eher zu Agglomerationen als zu kontrollierten Heterostrukturen.

Deshalb wurde im Fall der Komposite mit den Nanoblättern im Unterschied zu den Kompositen mit punktförmigen Bleisulfid-Strukturen eine *in situ*-Strategie angewendet. Dabei wurde ausgenutzt, dass sich die Kohlenstoff-Nanoröhren in den zur Bleisulfid-Nanoblatt-Synthese zugesetzten, chlorierten Lösungsmitteln sehr gut lösen. Daher wurde die Synthese der Komposite analog zur Synthese der Nanoblätter wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben durchgeführt. Durch die Wechselwirkungen zwischen Nanoröhren und dem chlorierten Lösungsmittel bleibt die Oberfläche der Nanoröhren auch in der Reaktionslösung von den chlorierten Lösungsmitteln bedeckt. Durch die Bedeckung der Nanoröhren mit dem reaktionsentscheidenden, chlorierten Lösungsmittel nehmen diese hier an der Reaktion teil und kommen so mit den Bleisulfid-Nanoblättern direkt in Kontakt. Diese Heterostrukturen sind in Abbildung 44 B dargestellt.

Es konnten also Heterosysteme verschiedener Bleisulfid-Nanostrukturen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen synthetisiert werden. Durch diese Kombinationen unterschiedlicher Nanostrukturen, die jeweils bereits für sich herausragende Eigenschaften aufweisen, können die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der entsprechenden Materialien verbessert und erweitert werden. So könnten zum Beispiel Kombinationen der sehr leitfähigen Nanoröhrchen mit den Nanoblättern, die eine lichtabhängige Leitfähigkeit aufweisen, als neuartige Materialien für Photodetektoren dienen.

Um die hier synthetisierten Heterosysteme weiter zu untersuchen, sind Messungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Lichts interessant. Die konkrete Frage ist, wie sich die Kombination der Materialien auswirkt und ob sich die Lichtsensibilität der Bleisulfidstrukturen auf die Kohlenstoff-Nanoröhrchen übertragen lässt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen

Die im Folgenden beschriebenen Synthesen wurden unter Schlenk-Bedingungen in 50-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden ohne zusätzliche Aufreinigung in der höchsten erhältlichen Reinheit eingesetzt.

4.1.1 Synthese punktförmiger Nanopartikel

Punktförmige Bleisulfid-Nanopartikel wurden auf zwei verschiedene, in der Literatur beschriebene Wege synthetisiert.

Synthese mit Bis-(trimethylsilyl)-sulfid¹⁹

Es wurden 0,76 g (2 mmol) Bleiacetat in 10 ml (62 mmol) Diphenylether (DPE), 1,5 ml (4,7 mmol) Ölsäure (OA) und 8 ml (17,9 mmol) *n*-Triäthylphosphan (TOP) gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei 85°C im Vakuum konditioniert. Bei einer Reaktionstemperatur (80°C - 160°C) wurde die Schwefelvorläufer-Lösung (0,035 ml (1 mmol) Bis-(trimethylsilyl)-sulfid (TMS) in 2 ml (4,5 mmol) TOP) injiziert. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde die Synthese durch Abkühlen der Lösung beendet. Die Nanopartikel wurden durch Zugabe von Ethanol und Zentrifugieren gefällt, der Bodensatz wurde in Chloroform aufgenommen und der Vorgang dreimal wiederholt. Die Probe wurde abschließend in Chloroform gelöst und aufbewahrt.

Synthese mit Thioacetamid¹⁴

Es wurden 0,86 g (2,3 mmol) Bleiacetat in 10 ml (62 mmol) DPE, 3,5 ml (10,2 mmol) OA und 5 ml (11,2 mmol) TOP gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei

85°C im Vakuum konditioniert. Bei einer Reaktionstemperatur von 100°C wurde ein Milliliter der Schwefelvorläufer-Lösung (0,08 g (1,1 mmol) Thioacetamid, 6 ml (13,4 mmol) TOP und 0,5 ml (6 mmol) Dimethylformamid (DMF)) injiziert. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten wurde die Synthese durch Abkühlen der Lösung beendet. Die Nanopartikel wurden wie oben beschrieben aufgearbeitet.

4.1.2 Induziertes Wachstum durch Nukleationskeime

Für die Darstellung der würfel-, stern-, stäbchen- und kreuzförmigen Bleisulfid-Nanopartikel wurde die Partikelsynthese mit Thioacetamid variiert. Nach dem Konditionieren der Ausgangslösung wurde eine Mischung aus 1,2-Dichlorethan (DCE) (0,5 ml (6 mmol) - 5 ml (60 mmol)) und 1 molarer HCl (10 µl - 150 µl) zur Reaktionslösung hinzugefügt und diese auf die Reaktionstemperatur (80°C - 160°C) erhitzt. Dann wurde wie oben beschrieben die Schwefelprecursor-Lösung injiziert und die Probe aufgearbeitet.

4.1.3 Gehemmttes Wachstum und orientierte Anlagerung

Die Synthese der zweidimensionalen Bleisulfid-Nanostrukturen wurde analog zu der oben beschriebenen Partikelsynthese mit Thioacetamid durchgeführt. Nach dem Konditionieren wurde das chlorierte Lösungsmittel (u.a. 1,2-Dichlorethan (DCE), 1,2-Dichlorpropan (DCP), 1,1,1-Trichlormethan (TCM), 1,1,2-Trichlorethan (TCE)) (0,5 (~ 6 mmol) – 5 ml (~60 mmol)) 5°C unter deren Siedetemperatur zur Reaktionslösung hinzugefügt. Die Lösung wurde auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Diese war jeweils 15°C über der Siedetemperatur der chlorierten Lösungsmittel. Dann wurde wie oben beschrieben die schwefelhaltige Lösung injiziert. Nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten wurde die Probe aufgearbeitet.

4.2 Synthese von nanostrukturierten Heterosystemen

Es wurden zwei verschiedene heterostrukturierte Systeme synthetisiert.

4.2.1 Synthese von Kern/Schale-Partikeln

Für die Synthese der Kern/Schale-Partikel wurden die Bleisulfid Kerne wie unter 4.1.1 beschrieben mit TMS als Schwefelquelle hergestellt.

Schalensynthese durch Kationenaustausch

Cadmiumsulfid-Schale: Es wurden 0,5 g (4,1 mmol) Cadmiumacetat, 2,3 ml (7,2 mmol) Ölsäure in 4,5 ml (28,3 mmol) DPE gelöst und bei 85°C unter Vakuum konditioniert. Bei der Reaktionstemperatur (80 – 150°C) wurden in DPE gelöste Bleisulfid-Nanopartikel (10 mg/ml) zur Lösung hinzugefügt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion durch Fällern mit Ethanol beendet. Der Bodensatz wurde in Toluol gelöst und der Waschvorgang dreimal wiederholt. Die gewaschenen Partikel wurden in Toluol gelöst und aufbewahrt.

Kupfer/Cadmiumsulfid-Schale: Die Schale wurde analog zur Cadmiumsulfid-Schale hergestellt. Der Reaktionslösung wurde Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (0,05 – 0,25 mg) hinzugefügt und wie oben beschrieben weiter verfahren.

Schalensynthese durch Aufwachsen

Cadmiumsulfid-Schale: Es wurden 0,1 g (0,8 mmol) Cadmiumacetat, 0,5 ml (1,6 mmol) Ölsäure in 5 ml (31 mmol) DPE gelöst und bei 85°C unter Vakuum konditioniert. Bei der Reaktionstemperatur von 100°C wurden ein Milliliter der schwefelhaltigen Lösung (0,08 g (1,1 mmol) Thioacetamid, 6 ml (13,4 mmol) TOP und 0,5 ml (6 mmol) DMF) hinzugefügt. Die Reaktion wurde nach fünf Minuten durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet. Der Bodensatz wurde in Toluol gelöst und der Waschvorgang dreimal wiederholt. Die gewaschenen Partikel wurden in Toluol gelöst und aufbewahrt.

Zinksulfid-Schale: Analog zur Synthese der Cadmiumsulfid-Schale wurde die Zinksulfid-Schale hergestellt. Dazu wurden 0,1 g (1 mmol) Zinkacetat, 4 ml (9 mmol) TOP in 5 ml (31 mmol) DPE gelöst, bei 85°C unter Vakuum konditioniert und wie beschrieben weiter verfahren.

4.2.2 Synthese von Nanoröhrchen-Nanopartikel-Kompositen

Die Komposite der Bleisulfid-Strukturen mit den Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt.

Synthese der Komposite durch Ligandenaustausch

Punktförmige Bleisulfid Nanopartikel wurden wie unter 4.1.1 beschrieben synthetisiert. Für die Anlagerung an die Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden die 100 µl der Partikel in Chloroform (25 mg/ml) mit einem Milliliter der Nanoröhrchen in DCE (25 mg/ml) gemischt. Nach der Zugabe von Ethanol als Fällungsmittel wurde die Lösung zentrifugiert. Der Überstand wurde entsorgt und der Bodensatz in Chloroform gelöst. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Abschließend wurde die Lösung einmal ohne Fällungsmittel bei 2500 rpm zentrifugiert, um die Komposite von den überschüssigen Bleisulfid-Partikeln zu trennen.

In situ-Synthese der Komposite

Für die Anlagerung der Bleisulfid-Nanoblätter an die Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurde die Synthese analog zu der Partikel-Synthese mit Thioacetamid vorbereitet. Nach dem Konditionieren wurde die Reaktionslösung auf 40°C abgekühlt und es wurden 5 ml Nanoröhrchen in DCE (25 ml/mg) hinzugefügt. Das DCE wurde im Vakuum entfernt. Danach wurde die schwefelhaltige Lösung injiziert. Nach Beenden der Reaktion wurden die Produkte aufgearbeitet.

5 Charakterisierungsmethoden

5.1 Konfokalmikroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Olympus FV1000 konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (engl. *Confocale Laser Scanning Microscope*, CLSM) durchgeführt.

Für die Messung wurde die Probe über einem air objective (100x, 0.90 NA) angebracht und mit einem Argonionen-Laser ($\lambda = 488 \text{ nm}$) angeregt. Das emittierte Licht wurde mit einer Photodiode (Perkin Elmer, SPCM-AQRH) detektiert.

Die Ermittlung der Fluoreszenz mit Hilfe der Konfokalmikroskopie erfolgte in Kooperation mit Sebastian Jander, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg.

5.2 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an einer LakeShore/Desert-Probestation und einem Keithley 4200 Halbleiter Parameter Analyzer durchgeführt.

Für die Messung wurde die Probe auf einen Siliziumträger mit einer 100 nm dicken Schicht SiO_2 und Goldelektroden einer Breite von 500 nm und einer Länge von 6 μm aufgetragen. Die Messungen wurden im Dunkeln und unter Bestrahlung mit Laserlicht einer Wellenlänge von 532 nm vermessen.

Die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen erfolgte in Kooperation mit Dr. Marie Woost, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg.

5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie (engl. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) wurde ein Leo-1550 Rasterelektronenmikroskop von Carl Zeiss NTS verwendet.

Für die Messung wurde ein Teil der Probenlösung auf einen Silizium-Träger getroffen und das Lösungsmittel verdampft. Im Hochvakuum wurde der Elektronenstrahl in einem vorgegebenen Raster über die Probe geführt. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche geben Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche. Diese wurden dann in einem Bild visualisiert.

Die Visualisierung der Struktur durch die Rasterelektronenmikroskopie erfolgte in Kooperation mit J. Prof Dr. Christian Klinke, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg.

5.4 Rasterkraftmikroskopie

Für die Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) wurde ein AFM Multimode SPM von Veeco Instruments Inc. mit einem J Scanner und einem Nanoscope IV Controller verwendet.

Für die Messung wurde ein Teil der Probenlösung auf einen Silizium-Träger getropft und das Lösungsmittel verdampft. Während der AFM-Messung wurde dann eine am Cantilever befestigte, nanoskopisch kleine Nadel in einem vorgegebenen Raster über die Oberfläche geführt. Die Auslenkung der Spitze ist ein Maß für die wirkenden atomaren Kräfte. Diese werden anschließend in einem Bild visualisiert.

Die Ermittlung der Oberflächenstruktur durch die AFM-Messung erfolgte durch Dr. Denis Greshnykh, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg.

5.5 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme (engl. *X-Ray Diffractogram*, XDR) wurden an einem Philips X'Pert-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen.

Für die Messung wurde ein Teil der Probenlösung auf einen Silizium-Träger getropft und das Lösungsmittel verdampft. Die Probe wurde dann in einem bestimmten Winkel mit einem Röntgenstrahl bestrahlt, der Stahl wird an

den Netzebenen des Kristalls gebeugt und tritt wieder aus der Probe aus. Positive Interferenz, beschrieben durch das Braggsche Gesetz, führt dabei zu den kristallspezifischen Reflexen im Diffraktogramm. Über die Verbreiterung der Reflexe lässt sich mit Hilfe der Debye-Scherrer-Beziehung der Durchmesser D der kristallinen Domäne berechnen:

$$D = \frac{57,3 * \lambda * K}{H_B * \cos \theta} \quad (11)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls, θ der Winkel des einfallenden Strahls, H_B die Halbwertsbreite des Reflexes und K der Formfaktor.

Die Röntgendiffraktogramme wurden durch Almut Barck, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, aufgenommen.

5.6 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. *Small Angle X-Ray Scattering*, SAXS) wurde mit einer rotierende Anode (Cu, 40kV, 120mA) mit gekreuzten Göbel-Spiegeln und einer 1,0 m Pinhole Kamera (Seifert) mit Image Plate Detektor (Fuji) durchgeführt.

Für die Messung wurde der Probenträger aufgetragen und parallel im Strahlengang befestigt. Die Röntgenstrahlen werden dabei an Wiederholungseinheiten der Überstrukturen der nanokristallinen Systeme gestreut, sodass durch Fitten der Streukurve die Überstruktur bestimmt werden kann.

Die Ermittlung der Oberflächenstruktur durch die AFM-Messung erfolgte in Kooperation mit Dr. Andreas Meyer, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg.

5.7 Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden am Cary 500 Zweistrahl-UV-Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian und die Emissionsspektren am Fluorolog-3 Spektrometer der Firma Jobin-Yvon-Spex gemessen.

Für die Messungen wurde eine verdünnte Lösung mit Tetrachlorethan hergestellt und in eine Quarzglasküvette mit einer optischen Weglänge von 1 cm gegeben. Bei der Absorptionsspektroskopie wurde die absorbierte Lichtmenge im Strahlengang gemessen. Bei der Emissionsspektroskopie wurde die emittierte Lichtmenge im rechten Winkel zum Strahlengang ermittelt.

5.8 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Aufnahmen der Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) bzw. der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) wurden an einem Joel JEM-1011 bei 100kV, einem Philips CM-300 UT bei 300 kV oder an einem JEOL JEM 2200 FS (UHR) mit CESCOR und CETCOR Korrektor bei 200 kV aufgenommen.

Die Nanopartikel wurden als verdünnte Dispersion in Toluol oder Chloroform auf einen mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupfer-Träger aufgetragen und der Träger 24 Stunden an der Luft getrocknet. Im Hochvakuum befindet sich der Probenträger im Elektronenstrahl, was zu einer Beugung und Streuung der Elektronen am Probenmaterial führt. Das Beugungsverhalten nach der Transmission der Elektronen durch die Probe wird in einem Bild visualisiert das die Projektion der Probe wiedergibt.

Die hochaufgelösten TEM-Bilder wurden durch Andreas Kornowski, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, aufgenommen.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das IV/VI-Halbleitermaterial Bleisulfid intensiv untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt zum einen auf der Kristallisation von Bleisulfid-Nanostrukturen sowie zum anderen auf der Synthese von auf Bleisulfid-Nanopartikeln basierenden Heterosystemen.

Im ersten Teil wurde der Schwerpunkt auf die Formkontrolle bei der Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen gelegt. Die Nanostrukturen wurden dabei zum einen durch induziertes Wachstum mit Nukleationskeimen, zum anderen durch eine orientierte Anlagerung kleiner Partikel gebildet. Beim induzierten Wachstumsmechanismus diente die durch Zugabe von 1,2-Dichlorethan und Essigsäure entstehende Salzsäure zur *in situ*-Bildung von Bleichlorid-Partikeln in der Reaktionslösung. Diese Partikel wurden in der folgenden, durch Schwefelzugabe startenden Reaktion als Nukleationskeime für das Partikelwachstum verwendet. Dadurch wurden Keimbildung und Wachstum von der normalen Reaktionskinetik entkoppelt und eine gezielte Formkontrolle ermöglicht. Durch eine Variation der Keimmenge konnte so die Struktur der Reaktionsprodukte von stern- und würfelförmigen, über stäbchen- bis hin zu kreuzförmigen Nanopartikeln kontrolliert werden.

Beim Wachstum durch orientierte Anlagerung kleiner Partikel wiederum diente die Zugabe von chlorierten Lösungsmitteln einer Hemmung des klassischen Partikelwachstums. Hier führt die Koordination der Bleiionen durch die Chloratome zu einer Änderung der Reaktionskinetik. So entstehen viele kleine, reaktive Bleisulfid-Partikel. Der Mangel an freien Monomeren in der Reaktionslösung verhindert ein Wachstum der Partikel, das sonst eine Verringerung der Oberflächenenergie zur Folge hätte. Um trotzdem in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen, wachsen die Partikel unter Eliminierung der energiereichen $\{110\}$ -Flächen in einem selbstorganisierten Prozess zusammen. Die simultane Ausbildung einer geordneten Ölsäure-Monolage auf den $\{100\}$ -Flächen und die dadurch frei werdende Freie

Enthalpie drängen das System in eine zweidimensionale Struktur und stabilisieren diese zugleich. Erstmals ist es damit gelungen, in einem Prozess der orientierten Anlagerung zweidimensionale Nanostrukturen kolloidal herzustellen. Diese durch Selbstorganisation entstehenden zweidimensionalen Strukturen weisen ohne weitere chemische oder thermische Behandlung unmittelbar gute Ergebnisse der Photoleitfähigkeit auf.

Den zweiten Schwerpunkt der Arbeit bildete die Synthese zweier heterostrukturierter Systeme, die auf Bleisulfid-Nanopartikeln basieren. Zum einen war dies die Synthese und Charakterisierung von Kern/Schale-Partikeln, deren optische Eigenschaften sich im Bereich des biologischen Fensters von 700 – 800 nm befinden. Dabei wurden Bleisulfid-Nanopartikel als Kernmaterial verwendet. Durch den Austausch der Bleiionen an der Oberfläche durch Cadmium- und Kupferionen entsteht um die Kern-Partikel eine Schale, durch die der Radius des Kernmaterials verringert wird. In Abhängigkeit von dem Radius und der Zusammensetzung des Schalenmaterials wird die Energie der Bandlücke der Partikel so beeinflusst, dass die Aufenthaltsorte von Loch und Elektron des Exzitons gezielt verschoben werden können, um den Typ der Partikel zwischen I und II zu variieren.

Als zweite Heterostruktur wurden Komposite aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Bleisulfid-Strukturen untersucht. Durch einen Ligandenaustausch an den Nanopartikeln sowie durch eine *in situ*-Synthese zweidimensionaler Bleisulfid Strukturen in Anwesenheit der Nanoröhrchen konnten Komposite hergestellt werden. Hierfür ist weder eine Funktionalisierung der Nanoröhrchen erforderlich, noch werden Verbindungsmoleküle zwischen den Nanoröhrchen und den Nanopartikeln benötigt. Auf diese Weise bleiben die Eigenschaften der Nanoröhrchen bestehen. Durch die Kombination der Nanoröhrchen mit den Nanopartikeln entstehen neue Werkstoffe, die die Anwendungsfelder von Nanostrukturen erweitern.

Durch die Forschungsarbeiten konnten grundlegende Kenntnisse über Kristallisationsprozesse und die Eigenschaften von Bleisulfid gewonnen werden. Die Herstellung von auf Bleisulfid basierenden Heterostrukturen erweitert zudem das intrinsische Potenzial von Bleisulfid. So können die optischen Eigenschaften von Bleisulfid durch Aufbringen einer Schale über den natürlichen Bereich hinaus ausgedehnt werden. Auch die Kombination der Bleisulfid-Strukturen mit den Kohlenstoff-Nanoröhrchen erweitert den Horizont der Anwendungsmöglichkeiten.

7 Conclusion

In this thesis the IV/VI-semiconducting material lead sulfide was thoroughly investigated. The work focused on the one hand on the crystallization process of nanostructured lead sulfide and on the other hand on the synthesis of heterostructures based on lead sulfide nanoparticles.

Within the first of these two main focuses the shape control during the synthesis of lead sulfide nanostructures was investigated. Thereby the nanostructures were synthesized on the one hand by seeded growth and on the other hand by oriented attachment of small particles.

In the case of seeded growth hydrochloric acid, which results from the addition of 1,2-dichloroethane and acetic acid, leads to an *in situ*-formation of lead chloride seeds in the reaction mixture. These seeds serve as nucleation centers for the further particle growth started by the injection of the sulfur precursor. In this way the nucleation and growth kinetics are decoupled from the standard kinetics of particle synthesis which allows for shape control. By variation of the amount of seeds the structures of the reaction product can be altered from stars and cubes over rods to crosses.

In the case of oriented attachment, the addition of chlorine containing solvents inhibits the growth of the particles. The coordination of the lead ions by the chlorine leads to a change in the reaction kinetics. In this way small, reactive lead sulfide particles are generated. The lack of monomers in the reaction mixture hinders a further growth of the particles and thus the reduction of their energy. To reduce their energy nevertheless, the particles eliminate the energy rich {110}-facets by self organized oriented attachment. The simultaneous formation of an oleic acid monolayer on the {100}-facets and the resulting release of Gibbs Energy move the system into a two-dimensional structure, which is at the same time stabilized. In this way, for the first time, two-dimensional nanostructures have been formed in a

colloidal process of oriented attachment. These two-dimensional structures show good photoconductive results without any post-synthetic treatment.

In the second part of this thesis, the syntheses of two different heterostructures based on lead sulfide nanoparticles were investigated. This was on the one hand the synthesis and characterization of core/shell particles with optical properties in the biological window from 700 – 800 nm. In this context lead sulfide quantum dots were used as core material. The shell was synthesized by cation exchange of lead ions against cadmium and copper ions respectively. In this way the radius of the core material decreases. Depending on the radius and the composition of the shell material, the band gap structure of the particles could be manipulated in a way that the location of electron and hole could vary between core and shell. This allows for switching between the characteristics of a type-I and a type-II particle.

The second heterostructure presented in this work was a composite of lead sulfide nanoparticles with carbon nanotubes. By a ligand exchange of quantum dots as well as by the *in situ*-synthesis of two-dimensional lead sulfide structures in the presence of nanotubes, composites were formed without fictionalization or linker molecules. In this way the properties of the nanotubes can be preserved. By the combination of the nanotubes with the nanoparticles new materials can be developed, which have the potential to open up new fields of application.

Altogether the work successfully established a basic understanding of the crystallization of lead sulfide as well as of its properties. Furthermore, the work has shown that the development of heterostructures based on lead sulfide can serve to extend the intrinsic properties of lead sulfide. By adding a shell to the lead sulfide core the optical properties could be extended beyond the natural region. The combination of lead sulfide with carbon nanotubes offers new possibilities for applications as well.

8 Verwendete Chemikalien

- **Bis-(trimethylsilyl)-sulfid**
Gefahrensymbol: T
R-Sätze: 10-23/24/25
S-Sätze: 36/37/39
- **Blei(II)-acetat-Trihydrat**
Gefahrensymbol: T, N
R-Sätze: 61-33-48/22-50/53-62
S-Sätze: 53-45-60-61
- **Cadmium(II)-acetat-Dihydrat**
Gefahrensymbol: X, N
R-Sätze: 20/21/22-50/53
S-Sätze: 60-61
- **Chloroform**
Gefahrensymbol: X
R-Sätze: 22-38-40-48/20/22
S-Sätze: 36/37
- **1,2-Dichlorethan**
Gefahrensymbol: T, F
R-Sätze: 45-11-22-36/37/38
S-Sätze: 53-45
- **Dichlormethan**
Gefahrensymbol: X
R-Sätze: 40
S-Sätze: 23-24/25-36/37
- **1,2-Dichlorpropan**
Gefahrensymbol: F, Xn
R-Sätze: 11-20/22
S-Sätze: 16-24
- **N,N-Dimethylformamid**
Gefahrensymbol: Xn
R-Sätze: 61-20/21-36
S-Sätze: 53-45

- **Diphenylether**
Gefahrensymbol: N
R-Sätze: 51/53
S-Sätze: 61
- **Essigsäure**
Gefahrensymbol: C
R-Sätze: 10-35
S-Sätze: 23-26-45
- **Ethanol**
Gefahrensymbol: F
R-Sätze: 11
S-Sätze: 7-16
- **Kohlenstoffnanotubes**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 36/37
S-Sätze: 26-36
- **Linolensäure**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 36/37/38
S-Sätze: 26-26
- **Ölsäure**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 36/37/38
S-Sätze: -
- **Salzsäure**
Gefahrensymbol: C
R-Sätze: 34-37
S-Sätze: 26-36/37/39-45
- **Stearinsäure**
Gefahrensymbol: Xi
R-Sätze: 38
S-Sätze: -

-
- **Tetrachlorethylen**
Gefahrensymbol: X, N
R-Sätze: 40-51/53
S-Sätze: 23-36/37-61
 - **Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat**
Gefahrensymbol: T
R-Sätze: 10-23/24/25
S-Sätze: 36/37/39
 - **Thioacetamid**
Gefahrensymbol: T
R-Sätze: 45-22-36/38-52/53
S-Sätze: 53-45-61
 - **Toluol**
Gefahrensymbol: F, X
R-Sätze: 11-38-48/20-63-65-67
S-Sätze: 36/37-46-62
 - **1,1,2-Trichlorethan**
Gefahrensymbol: T
R-Sätze: 45-36/38-52/53-67-68
S-Sätze: 53-45-61
 - ***n*-Trioctylphosphan**
Gefahrensymbol: C
R-Sätze: 34
S-Sätze: 26-36/37/39-45
 - **Zink(II)-acetat**
Gefahrensymbol: X, N
R-Sätze: 22-50/53
S-Sätze: 24/25-61

Gefahrensymbole:

E	explosionsgefährlich
F+	hochentzündlich
F	leichtentzündlich
O	brandfördernd
T+	sehr giftig
T	giftig
Xn	gesundheitsschädlich
C	ätzend
Xi	reizend
N	umweltgefährdend

Hinweis auf besondere Gefahren (R-Sätze):

- R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer oder 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 hochentzündlicher Gase.
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft.
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosiver/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 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.

Kombination der R-Sätze:

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

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 5.1 Unter Wasser aufbewahren.
- S 5.2 Unter Petroleum aufbewahren.
- S 5.3 Unter Paraffinöl aufbewahren.
- S 6 Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
- S 6.1 Unter Stickstoff aufbewahren.
- S 6.2 Unter Argon aufbewahren.
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S 8 Behälter trocken halten.
- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 14.1 Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.
- S 14.2 Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S 14.3 Von Eisen fernhalten.
- S 14.4 Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S 14.5 Von Säuren fernhalten.
- S 14.6 Von Laugen fernhalten.
- S 14.7 Von Metallen fernhalten.
- S 14.8 Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.
- S 14.9 Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S 14.10 Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.

- S 14.11 Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- 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 (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
- S 23.1 Gas nicht einatmen.
- S 23.2 Dampf nicht einatmen.
- S 23.3 Aerosol nicht einatmen.
- S 23.4 Rauch nicht einatmen.
- S 23.5 Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort 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 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S 28.2 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S 28.3 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).
- S 28.4 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 (807484). Und Ethanol (100971) (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S 28.5 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 (807485).
- S 28.6 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 (807485). Und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S 28.7 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen.
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- 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 40.1 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- 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).

-
- S 43.1 Zum Löschen Wasser verwenden.
 - S 43.2 Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
 - S 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
 - S 43.4 Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
 - S 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
 - S 43.7 Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
 - S 43.8 Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
 - 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 47.1 Nicht bei Temperaturen über 25°C aufbewahren.
 - S 48 Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
 - S 48.1 Feucht halten mit Wasser.
 - S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
 - S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
 - S 50.1 Nicht mischen mit Säuren.
 - S 50.2 Nicht mischen mit Laugen.
 - S 50.3 Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
 - S 51 Nur in gut gelüfteten 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 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
 - S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
 - S 59 Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
 - S 60 Dieser Stoff und/oder 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 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).

Kombination der 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 (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/14.1 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.

- S 3/9/14.2 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S 3/9/14.3 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S 3/9/14.4 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.5 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S 3/9/14.6 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.7 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S 3/9/14.8 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ...aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/9/14.1/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S 3/9/14.2/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren.
- S 3/9/14.3/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S 3/9/14.4/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.5/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S 3/9/14.6/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S 3/9/14.7/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S 3/9/14.8/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S 3/14 An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S 3/14.1 An einem kühlen, von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.2 An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.3 An einem kühlen, von Eisen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.4 An einem kühlen, von Wasser und Laugen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.5 An einem kühlen, von Säuren entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.6 An einem kühlen, von Laugen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.7 An einem kühlen, von Metallen entfernten Ort aufbewahren.
- S 3/14.8 An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen entfernten Ort aufbewahren.
- 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, rauchen.
- S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S 27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte Kleidung sofort ausziehen und 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 und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemafentsorgung 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).

9 Literatur

- [1] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41.
- [2] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1969.
- [3] E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 5, 515.
- [4] C. d. M. Donega, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152.
- [5] R. J. Tseng, J. Ouyang, C. W. Chu, J. Huang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *88*, 123506.
- [6] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [7] D. W. H. Bertram, *Physik Journal* **2002**, 47.
- [8] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 7454.
- [9] G. Reiss, A. Hütten, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 10, 725.
- [10] U. I. Tromsdorf, O. T. Bruns, S. C. Salmen, U. Beisiegel, H. Weller, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 12, 4434.
- [11] H. Mattoussi, Mauro, J. M. , Goldman, E. R., Anderson, G. P. , Sundar, V. C. , Mikulee, F. V. , , M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 12142.
- [12] T. D. Rogach A., *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 653.
- [13] Y. Chen, T. Ji, Z. Rosenzweig, *Nano Letters* **2003**, *3*, 581.
- [14] M. Nagel, S. G. Hickey, A. Frömsdorf, A. Kornowski, H. Weller, *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 427.
- [15] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **1999**.
- [16] U. I. Tromsdorf, N. C. Bigall, M. G. Kaul, O. T. Bruns, M. S. Nicolic, B. Mollwitz, R. A. Sperling, R. Reimer, H. Hohenberg, W. J. Parak, S. Förster, U. Bleisiegel, G. Adeam, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 8, 2422.
- [17] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1, 293.
- [18] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 2. Auflage, **1996**.

-
- [19] M. Nagel, *Größen- und formselektive Synthese von PbS Nanopartikeln und deren Kristallisation in 2D und 3D Übergittern*, Hamburg, **2007**.
- [20] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, München, Wien, **1989**.
- [21] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**
- [22] G. Scholes, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1157.
- [23] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3343.
- [24] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4630.
- [25] C. Zhang, Z. Kang, E. Shen, E. Wang, L. Gao, F. Luo, C. Tian, C. Wang, Y. Lan, J. Li, X. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 184.
- [26] C. M. Donega, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, 1, 1152.
- [27] U. Tromsdorf, *Untersuchung an superparamagnetischen Manganferrit-Nanopartikeln im Hinblick auf ihre Eignung als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie*, Hamburg, **2006**.
- [28] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, 432, 664.
- [29] S. Pal, B. Goswami, P. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 44, 16071.
- [30] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
- [31] D. Greshnykh, *Dissertation: Untersuchungen zum Ladungstransport in Monolagen von Colbalt-Platin-Nanopartikeln*, Hamburg, **2008**.
- [32] Q. Zhang, S. J. Liu, S. H. Yu, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 191.
- [33] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small* **2007**, 3, 2, 271.
- [34] Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3414.
- [35] S. M. Lee, Y. W. Jun, S. N. Cho, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11244.
- [36] W. Lu, J. Fang, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19219.

-
- [37] M. Yin, Y. Gu, I. L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G. F. Neumark, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *123*, 1389.
- [38] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Sher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature*, **2000**, *404*, 59.
- [39] S. M. Lee, S. N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 441.
- [40] Y. Jun, S. M. Lee, N. J. Kang, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5150.
- [41] C. Fang, M. A. van Huis, D. Vanmaekelbergh, H. W. Zanbergen, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 1, 211.
- [42] H. Zhang, F. Huang, B. Gilbert, J. F. Banfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *107*, 13051.
- [43] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.
- [44] K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7140.
- [45] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 13559.
- [46] A. Ghezelbash, B. A. Korgel, *Langmuir* **2005**, *21*, 9451.
- [47] Y. W. Jun, J. H. Lee, J. S. Choi, J. Cheon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14795.
- [48] Y. Jun, Y. Jung, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 615.
- [49] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2313.
- [50] M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, M. A. Loi, F. Cordella, G. Hesser, M. I. Bodnarchuk, W. Heiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3029.
- [51] J. S. Lee, E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9675.
- [52] A. Fiore, R. Mastria, M. G. Lupo, G. Lanzani, C. Giannini, E. Carlino, G. Morello, M. D. Giorgi, Y. Li, R. Cingolani, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2274.

-
- [53] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science* **1995**, *270*, 1791.
- [54] T. Hanrath, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1424.
- [55] J. W. Grebinski, K. L. Hull, J. Z. Zhang, T. H. Kosel, M. Kuno, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5260.
- [56] K. T. Yong, Y. Sahoo, K. R. Coudhury, M. T. Swihart, J. R. Minter, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 4, 709
- [57] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969.
- [58] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 7, 1188.
- [59] Z. Tang, N. A. Kotov, M. Giersig, *Science* **2002**, *297*, 237.
- [60] M. Shim, P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6955.
- [61] J. M. Pietryga, D. J. Werder, D. J. Williams, J. L. Casson, R. D. Schaller, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4879.
- [62] D. Dorfs, H. Henschel, J. Kolny, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1578.
- [63] B. O. Dabboussi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [64] F. Hatami, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, J. Böhrer, F. Heinrichsdorff, M. Beer, D. Bimberg, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 5, 656.
- [65] Y. Xie, P. Yan, J. Lu, Y. Qian, S. Zhang, *Chem. Commun.* **1999**, 1969.
- [66] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *306*, 1009.
- [67] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [68] W. Huang, H. Chen, J. M. Zuo, *Small* **2006**, *2*, 1418.
- [69] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 247.

-
- [70] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.
- [71] P. Avouris, J. Chen, *Mater. Today* **2006**, *9*, 46.
- [72] J. Cumings, A. Zettl, *Science* **2000**, *289*, 602.
- [73] E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, s. Roth, g. Grüner, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 757.
- [74] W. Feng, Y. Feng, Z. Wu, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino, *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, 4361.
- [75] B. Ritz, H. Heller, A. Myalitsin, , A. Kornowski, F. J. Martin-Martinez, S. Melchor, J. A. Dobado, B, H, Juarez, H. Weller, C. Klinke, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4, 2438
- [76] S. Banerjee, S. S. Wong, *Nano Lett.* **2002**, 195.
- [77] N. Cho, K. R. Choudhury, R. B. Thapa, Y, Shhoo, T. Ohulchansky, A. N. Cartwright, K. S. Lee, P. N. Prasad, *Adv. Mater* **2007**, *19*, 232.
- [78] C. Engtrakul, Y. H. Kim, J. M. Nedelkovic, S. P. Ahrenkiel, K. E. Gilbert, J. L. Alleman, S. B. Zhang, O. I. Micic, A. J. Nozik, M. J. Heben, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *110*, 25153.
- [79] J. Wang. W. Chai, J. Feng. X. Meng, E. Lui, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1188.
- [80] M. A. Correa-Durante, J. Perez-Juste, A. Sanchez-Inglesias, Griersig, L. M. Liz-Marzan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *4*, 4375.
- [81] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börnstein: Zahlenwerk und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Gruppe II: Kristall und Festkörperphysik, Band 17, Halbleiter, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo **1983**, *17*, 15.
- [82] M. A. Hines, G. D. Scholes, *Adv. Mater* **2003**, *15*, 21, 1844.
- [83] Y. Q. Ma, J. Ma, H. Cheng, *Crystal Growth and Design* **2004**, 351.
- [84] S. M. Lee, Y. W. Jun, S. N. Cho, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11244.
- [85] S. W. Yang, S. Fung, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 119.

-
- [86] S. W. A. Yang, *Langmuir* **2000**, 389.
- [87] E. B. Lifshitz, M.; Kigel, A.; Eisen, M.; Berger, S., *Nano Letters* **2003**, 857.
- [88] S. G. Hines M., *Adv. Mater.* **2003**, 1844.
- [89] A. A. Patel, F. Wu, J. Z. Zhang, C. L. Torres-Martinez, R. K. Mehra, Y. Yang, S. H. Risbud, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11598.
- [90] F. Wise, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 773.
- [91] A. P. Alivisatos, *Nature Biotechnol.* **2004**, *22*, 47.
- [92] S. F. Bertram, *Handbook of X-Ray* **1967**, McGraw-Hill, New York.
- [93] K. Dietrich, C. Strelow, C. Schliehe, C. Heyn, A. Stemmann, S. Schwaiger, S. Mendach, A. Mews, H. Weller, D. Heitmann, T. Kipp, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2, 627.
- [94] X'Pert HighScore Plus, Version 2.0a, **2004**.
- [95] Capek, K. E. Schwarzhans, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 419.
- [96] C. Schliehe, B. H. Juarez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Science* **2010**, *329*, 550.
- [97] A. J. Houptepen, R. Koole, D. Vanmaekelbergh, J. Meeldijk, S. G. Hickey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6792.
- [98] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, München, 3. Auflage, **2004**.
- [99] A. Rabenau, H. Rau, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1968**, *7*, 308.
- [100] A. J. Elleman, H. Wilman, *Proceedings of the Physical Society* **1948**, *61*, 164.
- [101] F. Kaneko, K. Yamazaki, K. Kitagawa, T. Kikyo, M. Kobayashi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1803.
- [102] S. R. Craig *et al.*, *J. Cryst. Growth* **1993**, *128*, 1263.
- [103] S. Abrahamsson, I. Ryderstedt-Nahringbauer, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 1261.

-
- [104] F. Kaneko, K. Yamazaki, K. Kitagawa, T. Kikyo, M. Kobayashi, Y. Kiyotaka, Y. Matsuura, K. Sato, M. Suzuki, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1803.
- [105] E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 4, 515.
- [106] J. Joo, H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11100.
- [107] W. Lu, J. Fang, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19219.
- [108] W. Lu, J. Fang, K. L. Stokes, J. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11798.
- [109] S. Wang, F. J. Xue, D. Wu, F. M. Zhang, W. Zhong, Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 012505-1.
- [110] D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, *310*, 86.
- [111] G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 173505.
- [112] A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck, *J. Appl. Phys.* **1958**, *29*, 858.
- [113] P. B. Welzel, G. S. I. Weis, *Colloids Surf. A* **1998**, *144*, 229.
- [114] K. Szendrei, F. Cordella, M. V. Kovalenko, M. Böberl, G. Hesser, M. Yarema, D. Jarzab, O. V. Mikhnenko, A. Gocalinska, M. Saba, F. Quochi, A. Mura, G. Bongiovanni, P. W. Blom, W. Heiss, M. A. Loi, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1.
- [115] T. S. Mentzel, V. J. Porter, S. Geyer, K. MacLean, M. G. Bawendi, M. A. Kastner, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 075316.
- [116] M. Woost, *Elektrischer Transport, Dotierung und biologische Wirkung von Halbleiternanokristallen*, Hamburg, **2010**.
- [117] D. V. Talapin, C. T. Black, C. R. Kagan, E. V. Shevchenko, A. Afzali, C. B. Murray, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 35, 13244.
- [118] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blanke, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *232*, 610.
- [119] R. E. Bailey, A. M. Smith, S. Nie, *Physica E* **2004**, *25*, 1.

-
- [120] X. Gao, L. Yang, J. A. Petros, F. F. Marshall, J. W. Simons, S. Nie, *Current Opinion in Biotechnology* **2005**, *16*, 63.
- [121] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *28*, 538.
- [122] J. M. Pietryga, D. J. Werder, D. J. Williams, J. L. Casson, R. D. Schaller, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title:Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 4879.
- [123] X. Zhong, Y. Feng, Y. Zhang, Z. Gu, L. Zou, *Nanotechnology FIELD Full Journal Title:Nanotechnology* **2007**, *18*, 385606/1.
- [124] K. Lambert, B. De Geyter, I. Moreels, Z. Hens, *Chem. Mater. FIELD Full Journal Title:Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 778.
- [125] B. Sadtler, D. O. Demchenko, H. Zheng, S. M. Hughes, M. G. Merkle, U. Dahmen, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title:Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 5285.
- [126] J. M. Luther, H. Zheng, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title:Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 16851.
- [127] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Science (Washington, DC, U. S.) FIELD Full Journal Title:Science (Washington, DC, United States)* **2004**, *306*, 1009.
- [128] J. Li, L.-W. Wang, *Appl. Phys. Lett. FIELD Full Journal Title:Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 3648.
- [129] L. P. Balet, S. A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann, V. I. Klimov, *Nano Lett. FIELD Full Journal Title:Nano Letters* **2004**, *4*, 1485.
- [130] F. Ikawa, M. P. Godoy, M. K. Nakaema, S.J. Brasil, M. Z. Maialle, M. A. Degani, E. Ribeiro, G. Medeiros-Ribeiro, W. Carvalho, J. A. Brum, *Bras. J. Phys.* **2004**, *34*, 555.

-
- [131] B. Blackman, D. Battaglia, X. Peng, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 48847.
- [132] B. Blackman, D. Battaglia, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3815.
- [133] A. Franceschetti, A. Williamson, A. Zunger, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 15, 3398.
- [134] K. Lambert, B. D. Geyter, I. Moreels, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 788.
- [135] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, T. D. Krauss, *Nature (London, U. K.) FIELD Full Journal Title:Nature (London, United Kingdom)* **2009**, *459*, 686.
- [136] D. J. Norris, A. L. Efros, S. C. Erwin, *Science* **2008**, *319*, 1776.
- [137] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basche, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7480.
- [138] A. Ghezelbash, B. A. Korgel, *Langmuir* **2005**, *21*, 9451.
- [139] X. Li, H. Shen, S. Li, J. Z. Niu, H. Wang, L. S. Li, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 923.
- [140] P. Avouris, J. Chen, *Mater. Today* **2006**, *9*, 46.
- [141] J. Cumings, A. Zettl, *Science* **2000**, *289*, 602.
- [142] E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, s. Roth, g. Grüner, *Nano. Lett.* **2005**, *5*, 757.
- [143] T. Lin, W. D. Zhang, J. Huang, C. He, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 13755.



Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Horst Weller für seine Betreuung und Unterstützung während der letzten Jahre danken. Es hat mir Freude gemacht, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Ich möchte ihm auch für die Übernahme des Erstgutachtens sowie Prof. Alf Mews für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Dr. Beatrice H. Juarez und J. Prof. Christian Klinke danke ich für die enge Zusammenarbeit mit vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen, die geholfen haben, ein großes Ziel zu erreichen.

Bei Dr. Marie Woost, Dr. Denis Greshnykh, Sebastian Jander, Dr. Andreas, Almut Barck und Andreas Kornowski möchte ich mich bedanken, dass sie meine Arbeit durch ihre speziellen Kompetenzen unterstützt haben.

Bei Kay Dietrich, Christopher Schliehe und Christian Strelow möchte ich mich dafür bedanken, dass Bleisulfid Nanopartikel auch unabhängig von meinen eigenen Arbeiten Interesse gefunden haben.

Meinem Thomas möchte ich dafür danken, dass er für mich zu einem so wichtigen Menschen geworden ist. Bei ihm bin ich zu Hause.

Meiner Familie - meinen Eltern und meinem Bruder - möchte ich danken, dass sie immer für mich da waren und mir stets mit Rat und Tat zu Seite standen. Sie bilden eine wichtige Oase, in die ich mich immer mal wieder zurückziehen kann.

Besonders möchte ich mich auch bei Beate bedanken, die mich während meiner Zeit in Hamburg begleitet hat und eine sehr gute Freundin geworden ist. Zusammen mit Andjana, die in den letzten Jahren zu unserer Freundschaft dazu kam, haben wir eine wunderbare Zeit zusammen verbracht.

Auch meine liebsten Schulfreundinnen Insa, Mareike und Nora seien an dieser Stelle erwähnt. Obwohl sie in ganz Deutschland verteilt sind, kann ich immer auf sie zählen.



Erklärung

Hiermit erkläre ich, Constanze Vaupel, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hiermit erkläre ich, dass ich vorher keine Promotionsversuche unternommen habe.

(CONSTANZE VAUPEL)