
Synthese hochreiner Au₂₅-Nanocluster und Untersuchung der opto-elektronischen Eigenschaften im Film

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und

Naturwissenschaften

vorgelegt von

Michael Galchenko

aus Charkow

April 2019

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. C. Klinke angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Klinke

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Mews

Datum der Disputation: 14.06.2019

Publikationsliste

1. N. Waiskopf, Y. Ben-Shahar, M. Galchenko, G. Moshitsky, I. Carmel, H. Soreq, U. Banin, *Photocatalytic reactive oxygen species formation by semiconductor-metal hybrid nanoparticles; towards light-induced modulation of biological processes*, Nano Letters, **16**, 4266–4273 (2016).
2. D. Hinrichs, M. Galchenko, T. Kodanek, S. Naskar, N.C. Bigall, and D. Dorfs, *Chloride Ion Mediated Synthesis of Metal/Semiconductor Hybrid Nanocrystals*, Small, **12**, 2588-2594 (2016).
3. M. Galchenko, R. Schuster, A. Black, M. Riedner, C. Klinke, *Preparation of High-yield and Ultra-pure Au₂₅ Nanoclusters: Towards Their Implementation in Real-world Applications*, Nanoscale, 2019, **11**, 1988-1994 (2019).
4. M. Galchenko, A. Black, L. Heymann, C. Klinke, *Field effect and Photoconduction in Au₂₅ Nanocluster Films*, Advanced Materials, DOI: 10.1002/adma.201900684 (2019).

Inhalt

Zusammenfassung.....	1
Abstract	3
1 Synthese hochreiner Au ₂₅ -Nanocluster	5
1.1 Einleitung und Zielsetzung	5
1.2 Theoretische Grundlagen.....	9
1.2.1 Synthese von Au-Nanoclustern.....	9
1.2.2 Eigenschaften von Au-Nanoclustern.....	18
1.3 Ergebnisse und Diskussion	22
1.3.1 Synthese von Au ₂₅ -Nanoclustern	22
1.3.2 Optimierung der Reaktionsparameter.....	24
1.3.3 Aufreinigung von Au ₂₅ -Nanoclustern.....	30
1.4 Zusammenfassung.....	44
2 Opto-elektronische Eigenschaften von Au-Nanocluster-Filmen.....	46
2.1 Einleitung und Zielsetzung	46
2.2 Theoretische Grundlagen.....	48
2.2.1 Die Entstehung von Energiebändern in Festkörpern.....	48
2.2.2 Ladungstransport in Festkörpern.....	49
2.2.3 Klassische und quantenmechanische Betrachtung des Ladungstransports in Halbleiter-Halbleiter- und Metall-Halbleiter-Übergängen	50
2.2.4 Der Feldeffekttransistor (FET)	54
2.2.5 Transportphänomene in individuellen Nanokristallen	56
2.2.6 Elektrische Eigenschaften von assemblierten Metall-Nanokristallen.....	58
2.3 Ergebnisse und Diskussion	62
2.3.1 Abscheidung und Untersuchung von Au-Nanocluster-Filmen.....	62

2.3.2	Untersuchung der opto-elektronischen Eigenschaften von Au-Nanocluster-Filmen	68
2.3.3	Diskussion und Einordnung der Ergebnisse	82
2.3.4	Versuche zur Präparation eines Bauteils mit stärker gekoppelten Au ₂₅ -Nanoclustern	84
2.4	Zusammenfassung.....	90
3	Anhang	94
3.1	Literaturverzeichnis.....	94
3.2	Abbildungsverzeichnis.....	100
3.3	Experimenteller Teil	106
3.3.1	Synthese von Au ₂₅ -Nanoclustern	106
3.3.2	Postsynthetische Aufreinigung von Au ₂₅ -Nanoclustern	107
3.3.3	Synthese weiterer Nanocluster	107
3.3.4	Filmabscheidung.....	107
3.3.5	Schicht-für-Schicht Abscheidung von Au ₂₅ -Nanoclustern.....	108
3.3.6	Digitalisierung der Spektren	108
3.4	Charakterisierungsmethoden	109
3.4.1	Massenspektrometrie	109
3.4.2	Elektrische Charakterisierung	110
3.5	Chemikalien und Sicherheitshinweise	111
3.6	Eidesstattliche Erklärung.....	115

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals größenquantisierte Au₂₅-Nanocluster hinsichtlich ihrer opto-elektronischen Eigenschaften im Film untersucht. Konträr zu vorangegangenen Arbeiten zu Au₅₅-Nanoclustern, der Monolage aus 2,3 nm großen CoPt-Nanokristallen und der Pentacen/Nanocluster-Hybridstruktur, waren die opto-elektronischen Eigenschaften des untersuchten Films anstelle der Coulomb-Blockade, gekennzeichnet durch die HOMO-LUMO Lücke des Au₂₅-Nanoclusters. Zusätzlich jedoch auch von einer starken Hysterese sowie einer Ionenbewegung im Film. Besonders Letztere kennzeichnete maßgeblich die elektrischen Eigenschaften des untersuchten Films und verdeutlichte, dass organische sowie anorganische Verunreinigungen in der Au₂₅-Nanocluster-Lösung in den Film inkorporiert wurden und eine störende Funktion einnehmen. Die Abtrennung dieser Verunreinigungen stand im Fokus des ersten Kapitels.

Ausgehend von der Untersuchung der optischen Eigenschaften unterhalb von 400 nm, des Massenspektrums unterhalb von m/z 2500 und der ³¹P NMR-Spektroskopie, die in vorangegangenen Publikationen zum Au₂₅-Nanocluster nicht erfolgte, wurden drei Methoden gefunden, die Reinheit der Au₂₅-Nanocluster-Lösung zu optimieren. Zunächst wurde die Synthese der Au₂₅-Nanocluster dahingehend durch eine Spektroskopie-unterstützte Kontrolle der Ätzdauer optimiert, sodass der Bildung größerer Partikel als Au₂₅-Nanoclustern entgegengewirkt wurde. Dies wiederum war von großer Bedeutung, da größere Nanocluster/Nanokristalle wie der Au₅₅-Nanocluster keinen Feldeffekt oder Photoleitfähigkeit aufweisen. Weiterhin konnten in einer post-synthetischen Behandlung der Lösung, Au₂- und Au₃-Komplexe durch die selektive Fällung abgetrennt werden. Infolge dieser Behandlung konnte die Ionenbewegung derart minimiert werden, sodass eine temporäre Änderung des Stromflusses erst bei deutlich höheren lateralen Spannungen einsetzte. Darüber hinaus konnte im Gegensatz zu vorangegangenen Publikationen, in denen Au₂₅-Nanocluster in agglomerierter Form aufgereinigt wurden, durch eine genaue Wahl der Lösungsmittel mit geeigneter Polarität ein effizienter Weg gefunden werden, um organische Verunreinigungen durch wiederholtes Lösen der Nanocluster und anschließende Fällung abzutrennen. Dies wiederum führte zur Minimierung der Hysterese in den Leitfähigkeitsmessungen.

Insgesamt ermöglichten diese drei Schritte die reproduzierbare Messung der elektrischen Eigenschaften des Au₂₅-Nanocluster-Films und die Beobachtung des Feldeffekts sowie der

Photoleitfähigkeit. Damit konnten erstmalig halbleitende Eigenschaften in einem Metall-Nanocluster-Film gezeigt werden, die potentiell in Photodetektoren, Feldeffekttransistoren und Gassensoren Anwendung finden können. Metall-Nanocluster stellen demnach eine völlig neue Klasse von kostengünstigen, lösungsprozessierbaren und halbleitenden Materialien dar, in denen die atomare Präzision von organischen Halbleitern sowie die Möglichkeit des Ligandenaustausches und der Variation der energetischen Struktur durch den Größenquantisierungseffekt von Halbleiter-Quantenpunkten vereint werden.

Abstract

For the first time, quantum confined Au₂₅-nanoclusters were investigated regarding their optoelectronic properties in a film. In contrast to previous publications on Au₅₅-nanoclusters, the monolayer of 2,3 nm CoPt-nanoparticles and the pentacene/nanocluster hybrid structure, the opto-electronic properties of the investigated film were governed by the HOMO-LUMO gap of the Au₂₅-nanocluster instead of the Coulomb-blockade. In addition, however, also by a strong hysteresis as well as ion movement in the film. The latter, in particular, dictated the electrical properties of the investigated film and illustrated that organic and inorganic impurities in the Au₂₅-nanocluster solution are incorporated into the film and take on a disturbing function. The separation of these impurities was the focus of the first chapter.

Starting from the investigation of the optical properties below 400 nm, the mass spectrum below m/z 2500 and the ³¹P NMR-spectrum, which were not covered in previous publications, three methods were found to optimize the purity of the Au₂₅-nanocluster solution. First, the synthesis of the Au₂₅-nanoclusters was optimized by spectroscopy-assisted control of the etching time, thus counteracting the formation of particles larger than Au₂₅-nanoclusters. This, in turn, was of great importance, since larger nanoclusters or nanoparticles such as the Au₅₅-nanocluster have no field effect or photoconductivity. Furthermore, in a post-synthetic treatment of the solution, Au₂⁻ and Au₃-complexes were separated by selective precipitation. As a result of this treatment, the ion motion could be minimized so that a temporary change in the current flow only occurred at significantly higher lateral voltages. In addition, contrary to previous publications in which Au₂₅-nanoclusters were purified in agglomerated form, an accurate way to separate organic contaminants by repeated dissolution of the nanoclusters and subsequent precipitation could be found by accurate choice of solvents with appropriate polarity. This in turn led to the minimization of hysteresis in the electrical measurements.

Overall, these three steps allowed the reproducible measurement of the electrical properties of the Au₂₅-nanocluster-films and the observation of a field effect and photoconductivity. For the first time semiconducting properties in a metal-nanocluster-film could be shown and potentially utilized in photodetectors, field effect transistors or gas sensors. Thus, metal-nanoclusters represent a whole new class of cost-effective, solution-processable and semiconducting materials that combine the atomic precision of organic semiconductors, as

well as the possibility of ligand exchange and the energy level tuning through the quantum confinement effect of semiconductor quantum dots.

1 Synthese hochreiner Au₂₅-Nanocluster

1.1 Einleitung und Zielsetzung

Nanokristalle sind kleine Kristalle anorganischer Elemente, die aus wenigen hundert bis zu einigen tausend Atomen bestehen und wenige bis hundert Nanometer groß sind. Eine kolloidale Stabilität in Lösungsmitteln wird Nanokristallen durch Oberflächen-gebundene, oftmals organische Moleküle verliehen, die einer Agglomeration durch eine sterische Hinderung oder elektrostatische Abstoßung entgegenwirken. Aufgrund ihrer vielfältigen und größenabhängigen Eigenschaften sind kolloidale Nanokristalle Gegenstand aktueller Forschung sowie Bestandteil etablierter elektronischer Anwendungen wie zum Beispiel Licht emittierender Dioden (LED) oder analytischer Methoden wie der oberflächenverstärkten Raman-Streuung.^[3, 4] Doch konträr zu organischen Molekülen ist die inhärente Eigenschaft kolloidaler Nanokristalle, dass diese hinsichtlich ihrer Größe eine Polydispersität aufweisen. Im Hinblick auf das Verständnis ihrer fundamentalen Eigenschaften und vor allem auf technologische Anwendungen, ist dies von großem Nachteil, da sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanokristallen durch eine starke Größenabhängigkeit kennzeichnen.^[5] Anwendungsrelevante Eigenschaften wie die Bandlückenenergie oder Signalbreite der Fluoreszenz sind dabei besonders abhängig von der Dispersität des Nanokristall-Ensembles. Einhergehend mit der Entdeckung der kolloidalen Synthese von Nanokristallen ergab sich daher die Zielsetzung, die Größe von Nanokristallen präzise einstellen zu können.

Atomar-präzise Metall-Nanocluster, deren Entdeckung durch Schmid *et al.* auf 1981 zurückreicht, stellen daher eine besondere Materialklasse dar.^[6] Ihre Eigenschaften kennzeichnen sich durch ihre Größe, die zwischen organo-metallischen Molekülen und Nanokristallen (Abbildung 1) liegt. Dadurch werden in Metall-Nanoclustern die elektronische Struktur von Molekülen, in Form diskreter Energiezustände sowie der Größenquantisierungseffekt und die Möglichkeit des Ligandenaustauschs von Nanokristallen vereint.^[7]

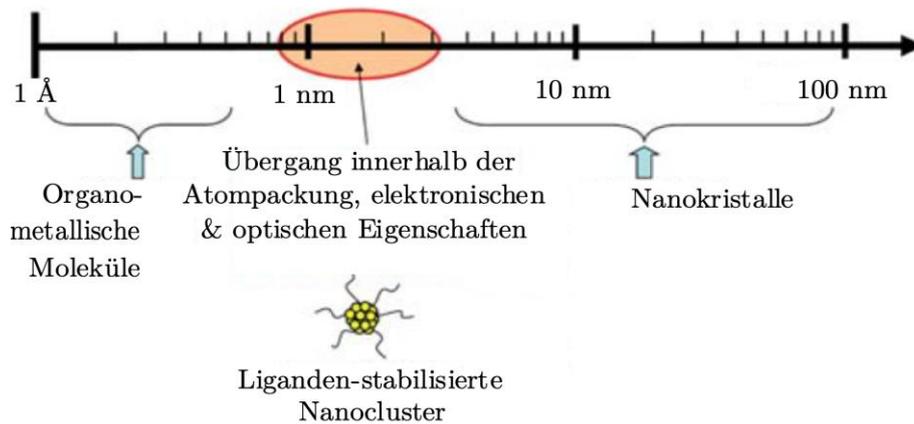


Abbildung 1: Übersicht des Größenbereichs von organo-metallischen Molekülen, Nanoclustern und Nanokristallen. Reproduziert mit Genehmigung in abgewandelter Form aus „Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters“. Copyright (2010) Nanoscale.^[8]

Zum berühmtesten Vertreter dieser Materialklasse zählt der Au-Nanocluster mit 55 Kernatomen (abgekürzt als Au₅₅), dessen Stabilität jedoch eine Kristallisation oder massenspektrometrische Bestätigung der Summenformel ausschloss.^[9] Neuen Antrieb bekam die Forschung um Nanocluster, als Jin *et al.* 2008 erstmals einen atomar-präzisen Au-Nanocluster mit 25 Kernatomen in hohen Ausbeuten synthetisierten und als intakte Spezies massenspektrometrisch untersuchen konnten.^[10] Seitdem vergrößerte sich das Spektrum an möglichen Clustergrößen stetig, wobei im unteren Größenbereich, ein fließender Übergang zu Komplexen wie [Au₂TPP₂PET]⁺ (abgekürzt als Au₂) existiert und die größten atomar-präzisen Nanocluster 333 Kernatome und eine Oberflächenplasmonenresonanz aufweisen.^[11]

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von bi-ikosaeder förmigen Au₂₅-Nanoclustern mit der Summenformel [Au₂₅TPP₁₀PET₅X₂]²⁺ (X = Cl oder Br) behandelt (Abbildung 2), die auf der Synthesvorschrift von Qian *et al.* aus dem Jahr 2009 basiert.^[12] Diese impliziert zunächst den Phasentransfer der wasserlöslichen Goldvorläuferverbindung [AuCl₄]⁻ in die organische Phase und eine anschließende Reduktion von [AuTPPX] mithilfe von NaBH₄, was zur Bildung polydisperser Triphenylphosphan (TPP) funktionalisierter Au-Nanokristalle führt.

Anschließend wird durch Zugabe von Phenylethanthiol (PET) das polydisperse Produkt in die Au₂₅-Nanocluster in einer sogenannten Thiol-Ätzreaktion umgewandelt.

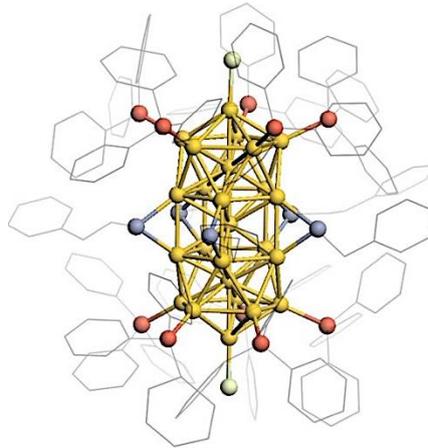


Abbildung 2: Kristallstruktur des Au₂₅-Nanoclusters. Farbuordnung: Au, Gelb; S, Blau; P, Rot; Cl und Br, Grün; CH_x, Grau. Reproduziert mit Genehmigung unter Verwendung der Kristallstrukturdaten aus „Crystal Structures of Au₂ Complex and Au₂₅-Nanocluster and Mechanistic Insight into the Conversion of Polydisperse Nanoparticles into Monodisperse Au₂₅-Nanoclusters“. Copyright (2011) Inorganic Chemistry.^[13]

Die vorliegende Arbeit behandelt diese Synthese erneut aufgrund neuer Erkenntnisse, die während der Reproduktion der originalen Synthesevorschrift gesammelt wurden:

- Das optische Spektrum des Endprodukts war nicht reproduzierbar, wies verbreiterte Absorptionsbanden auf und deutete darauf hin, dass größere Nanocluster und Nanokristalle im Gemisch vorlagen und die Dauer der Thiol-Ätzreaktion optimiert werden musste (Kapitel 1.3.2).
- Wasserrückstände aus dem Phasentransfer der Goldvorläuferverbindung verhinderten die Bildung von [AuTPPX] und nahmen einen bislang nicht bekannten Einfluss auf das Endprodukt der Synthese (Kapitel 1.3.2).
- Die Ausbeute der Synthese war niedrig und in vorherigen Publikationen entweder nicht angegeben oder für vergleichbare Systeme mit ungenügender Reinheit mit 5-22 % angegeben (Kapitel 1.3.3).^[14]
- Aus den Untersuchungen mittels ³¹P NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie im Massenbereich unterhalb von *m/z* 2500 ging eine ungenügende Reinheit der Au₂₅-Nanocluster hervor (Kapitel 1.3.3).

Die Optimierung der Thiol-Ätzreaktion, Wasserrückstände, Ausbeute und Reinheit waren unabdingbar für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Au₂₅-Nanocluster-Films, die in Kapitel 2 behandelt wird.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Artikels „*Preparation of high-yield and ultra-pure Au₂₅-nanoclusters: towards their implementation in real-world applications*“, der im Jahr 2019 in der Zeitschrift *Nanoscale* erschienen ist.

1.2 Theoretische Grundlagen

1.2.1 Synthese von Au-Nanoclustern

Die Synthese atomar-präziser Thiol-stabilsierter Nanocluster mit der Formel $Au_x(SR)_y$ kann durch zwei verschiedene Methoden durchgeführt werden. Zu diesen zählen die Ligandenaustausch-induzierte Größen-/Strukturtransformation (kurz: LAIST, engl. LEIST) und die Größenfokussierung.^[15] Durch die erste Methode konnten mitunter Au-Nanocluster mit einer Kerngröße erhalten werden, die auf anderen Wegen nicht synthetisiert werden konnten. So konnte in einer Transformation wie der von $[Au_{38}(SR)_{25}]$ zu $[Au_{36}(SR')_{24}]$ oder $[Au_{11}TPP_7Cl_3]$ zu $[Au_{25}TPP_{10}SR'_5X_2]^{2+}$ ein Nanocluster bestimmter Größe durch die Reaktion mit einem neuen Thiol-Liganden (SR') bei erhöhten Reaktionstemperaturen umgewandelt werden.^[16, 17] Während die LEIST-Methode nur bei wenigen Nanoclustern Anwendung fand, stellte sich die Größenfokussierung als eine vielseitig einsetzbare Methode heraus. Mit dieser gelang die Synthese des bekanntesten und am meisten untersuchten Nanoclusters mit der Summenformel $[Au_{25}SR_{18}]^{1-}$, sowie des $[Au_{25}TPP_{10}PET_5X_2]^{2+}$ und vieler weiterer Nanocluster. Die meisten Nanocluster-Synthesen basieren auf einer modifizierten Variante der Brust-Shiffrin-Methode, mit der Au-Nanokristalle in einem organischen Lösungsmittel hergestellt werden. Diese impliziert die $NaBH_4$ vermittelte Reduktion einer $Au(I)SR$, und in der modifizierten Variante der Methode, der $[AuTPPCl]$ Vorläuferverbindung und führt zu relativ monodispersen Thiol- oder Phosphin-stabilisierten Au-Nanokristallen.^[18] Die Partikelgrößenverteilung wiederum spielt für die nachfolgende Größenfokussierung eine entscheidende Rolle. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist die Synthese von $[Au_{25}TPP_{10}PET_5X_2]^{2+}$ und $[Au_{37}TPP_{10}PET_{10}X_2]^{1+}$ Nanoclustern, die unter nahezu identischen Bedingungen stattfindet. Der einzige Unterschied liegt jedoch im Lösungsmittel und damit der Reduktionsstärke des zugegebenen Reduktionsmittels $NaBH_4$. Auf diese Weise konnte nämlich die Reduktionsstärke des $NaBH_4$ durch die Substitution von Wasser gegen Ethanol verringert und Einfluss auf die anschließende Nukleation und das Wachstum der polydispersen Au Nanokristalle genommen werden.^[19]

Klassisch lässt sich die Verbindung zwischen der Reduktionsstärke des $NaBH_4$ und der Nukleation sowie dem Wachstum der polydispersen Au-Nanokristalle anhand des LaMer-Mechanismus erklären. Dafür wird das Produkt der Reduktionsreaktion $Au(0)$ als das

Monomer in der Nukleation der Au-Nanokristalle betrachtet, dessen Konzentration bei einer hohen Reduktionsstärke schneller ansteigt. Der zeitliche Konzentrationsverlauf des Monomers, der bei der Reaktion von NaBH_4 mit einer Au(I)-SR oder $[\text{Au(I)TPPX}]$ Vorläuferverbindung nach dem LaMer-Modell zu erwarten ist, ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt.^[20]

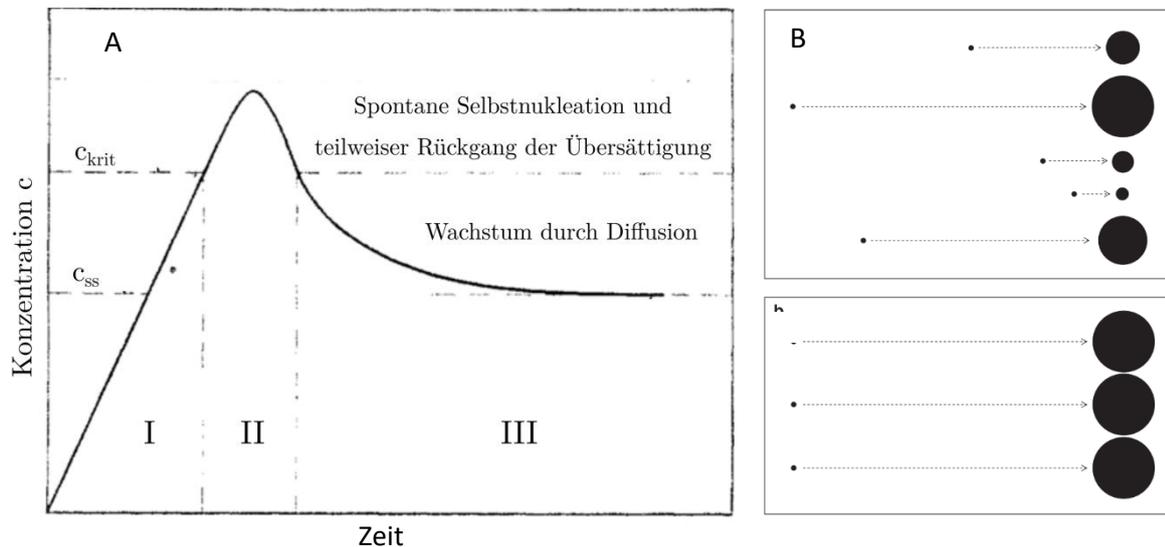


Abbildung 3: A) LaMer-Diagramm. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“. Copyright (1950) Journal of American Chemical Society.^[21] B) Schematische Darstellung des Partikelwachstums bei unterschiedlicher (oben) und gleicher (unten) Wachstumsdauer. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods“. Copyright (2011) Small.^[22]

Die Bildung einer kolloidalen Dispersion lässt sich nach LaMer in drei Phasen unterteilen: Unter Bildung von freien Monomeren steigt die Monomerkonzentration stetig an (Phase I). Sobald das System die kritische Monomerkonzentration c_{krit} erreicht, wird das System durch eine schlagartig eintretende Selbstnukleation heterogen, wodurch die Konzentration freier Monomere erneut abfällt (Phase II). Sobald die Monomerkonzentration c_{krit} unterschritten wird, setzt die Selbstnukleation aus und Phase III beginnt. In dieser Phase findet ausschließlich das Wachstum der Partikel statt, wobei dieses bei unterschreiten der Sättigungskonzentration c_{ss} abgeschlossen ist.^[21] Abbildung 3B verdeutlicht in diesem Zusammenhang eine simultan eintretende oder zeitlich versetzte Selbstnukleation, die jeweils zu einer engen oder breiten Partikelgrößenverteilung führt.

Um die klassische Nukleation thermodynamisch im Detail zu betrachten, bedarf es einiger Bedingungen. Zunächst wird ausschließlich die Primärnukleation betrachtet, was die Nukleation an Kristallen von Fremdstoffen ausschließt. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Nukleation homogen stattfindet, was zu einer gleichmäßigen Bildung der Nuklei führt. Dies

erlaubt die Beschreibung des homogenen Nukleationsprozesses anhand der Gibbs-Energie ΔG . Diese summiert sich aus der Oberflächenenergie γ und der Gibbs-Energie des Kristalls ΔG_v , was für ein sphärisches Partikel mit dem Radius r in Gleichung 1.1 veranschaulicht ist.^[23]

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad 1.1$$

Dabei wird ΔG_v über die Übersättigung der Lösung S und dem molaren Volumen v definiert.

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln S}{v} \quad 1.2$$

Wird weiterhin berücksichtigt, dass die Oberflächenenergie stets positiv und die Gibbs-Energie eines Kristalls negativ ist, muss eine maximale Gibbs-Energie existieren. Diese muss ein sich bildender Nukleus überschreiten, um thermodynamisch stabil zu werden und lässt sich aus der ersten Ableitung von Gleichung 1.1 nach r bestimmen. Der dadurch erhaltene kritische Radius r_c , den ein Partikel besitzen muss, um nicht erneut aufgelöst zu werden, sowie die oben genannten Größen sind in Abbildung 4 als Funktion des Radius r dargestellt.

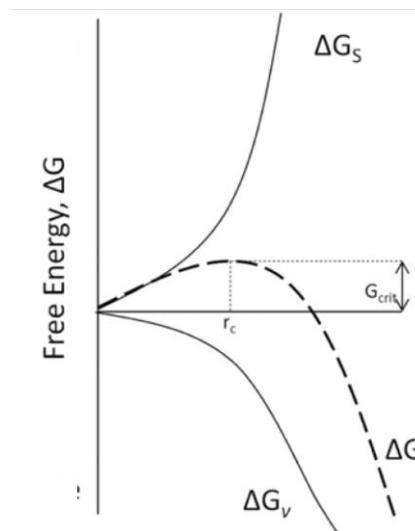


Abbildung 4: Gibbs-Energie Diagramm: Abhängigkeit der freien Energie vom Nukleationskeimradius. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution“. Copyright (2011) Chemical Reviews.^[23]

$$r_c = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \quad 1.3$$

Sobald ein Partikel den kritischen Radius erreicht hat, kann das Wachstum einsetzen, das von zwei Mechanismen abhängt. Monomere, die nicht für die Bildung der Nukleationskeime verwendet wurden, stehen hierfür zur Verfügung. Der erste diffusionskontrollierte Schritt ist

durch den Transport von Monomeren aus der Lösung zur Kristalloberfläche gekennzeichnet und lässt sich ausgehend vom ersten Fickschen Diffusionsgesetz beschreiben.

$$j = -D \frac{d[M]}{dx} \quad 1.4$$

Dabei beschreibt j den Monomerfluss, D den Diffusionskoeffizienten und der Bruch den Konzentrationsgradienten in Flussrichtung. Betrachtet man den Gesamtmonomerfluss J an der Oberfläche eines sphärischen Partikels, so kann nach Integration von r bis $r+\delta$, wobei δ die Dicke der Diffusionsschicht ist, folgender Ausdruck erhalten werden:

$$J = 4\pi r D ([M]_F - [M]_O) \quad 1.5$$

mit dem Partikelradius r und der Monomerkonzentration jeweils in der flüssigen Phase und an der Oberfläche $[M]_F$ und $[M]_O$ (Abbildung 5).

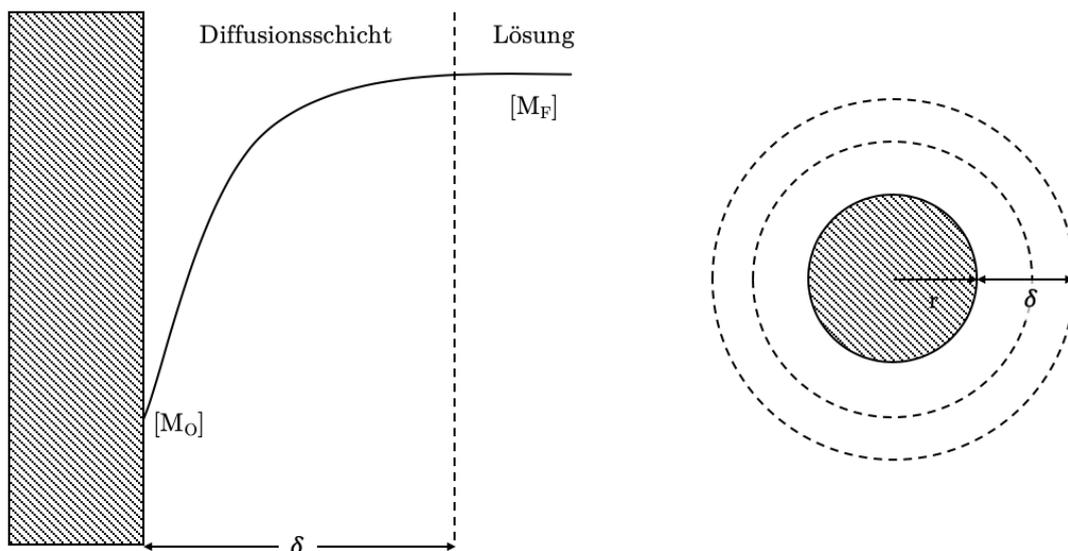


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Diffusionsschicht oberhalb einer Partikeloberfläche. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution“. Copyright (2011) Chemical Reviews.^[23]

Weiterhin muss aufgrund der Massenerhaltung der Gesamtmonomerfluss gleich der Geschwindigkeit der an der Oberfläche stattfindenden Präzipitationsreaktion sein. Daraus folgt:

$$J = 4\pi r^2 k ([M]_O - [M]_K) \quad 1.6$$

mit k als Reaktionskonstante und $[M]_K$ als Monomerkonzentration im Kristall.^[22] Bei Betrachtung der Gleichungen 1.5 und 1.6, wird deutlich, dass der Wachstumsprozess

entweder reaktionskontrolliert ($D \gg k \cdot r$) oder diffusionskontrolliert ($D \ll k \cdot r$) stattfindet. Im ersten Fall hängt die Wachstumsrate von der an der Oberfläche stattfindenden Reaktion ab, während genügend Monomere an der Oberfläche zur Verfügung stehen. Ist der Prozess diffusionskontrolliert, so hängt die Wachstumsrate von der Diffusion der Monomere zur Oberfläche ab, die augenblicklich auf dem Kristall präzipitieren können.

Betrachtet man ein diffusionskontrolliertes Kristallwachstum, so kann die Richtung des Massentransports umgekehrt sein. Dies tritt ein, wenn die Löslichkeit des Partikels die Monomerkonzentration in der Lösung übersteigt. Die Löslichkeit eines Partikels hängt wiederum maßgeblich von dem Partikelradius r ab, was durch die Gibbs-Thomson-Beziehung verdeutlicht wird.

$$S_r = S_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad 1.7$$

S_r entspricht dabei der Löslichkeit des Partikels mit Radius r , S_0 der Löslichkeit des makroskopischen Feststoffs, σ der Oberflächenspannung und V_m dem molaren Volumen des Kristalls.^[24] Sobald der Radius eines kleinen Partikels den kritischen Radius r_c unterschreitet, wird dieser energetisch instabil und löst sich vollständig auf. Die freiwerdenden Monomere können dann für das Wachstum der größeren Partikel genutzt werden. Dieser Prozess wird als Ostwald-Reifung bezeichnet und führt schließlich dazu, dass das System einen thermodynamisch günstigeren Zustand durch die Verringerung der freien Energie erreicht.^[22] Für das Wachstum von Nanokristallen wurden dem Prinzip der Energieminimierung entsprechend weitere Mechanismen wie die Aggregation und die Koaleszenz von Nanokristallen als essenziell identifiziert.^[25]

Entgegen der Eigenschaft größerer Partikel, die thermodynamisch stabiler sind als kleine, konnten unter der Verwendung von oberflächenaktiven Reagenzien (Liganden) Synthesestrategien entwickelt werden, die zu kleinen und monodispersen Nanokristallen führten. Erreicht wurde dies mithilfe von post-synthetischen Prozessen wie der Größenfokussierung, inversen Ostwald Reifung oder der Verdauungsreifung. Neben der Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Werten, ist die gemeinsame Besonderheit dieser Prozesse, dass eine polydisperse kolloidale Dispersion zu einer monodispersen umgewandelt werden kann.^[25]

Die Umwandlung im Rahmen der Verdauungsreifung (engl. *digestive ripening*) gründet auf Kristalldefekten, die in größeren Nanokristallen statistisch häufiger auftreten als in kleineren. Bevorzugt dort, wo Kristalldefekte bis an die Oberfläche ragen, beginnen Ligandenmoleküle die Oberfläche größerer Partikel des Ensembles zu ätzen. Unter Abspaltung von Monomeren oder Clustermolekülen kommt es ebenfalls dazu, dass kleine Partikel des Ensembles vollständig zersetzt werden. Freigewordene Monomere und Clustermoleküle präzipitieren schließlich erneut auf den Nanokristallen. Im Verlauf des Ätzprozesses verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung dadurch nicht nur zu kleinen Werten, sie wird auch fokussiert.^[26]

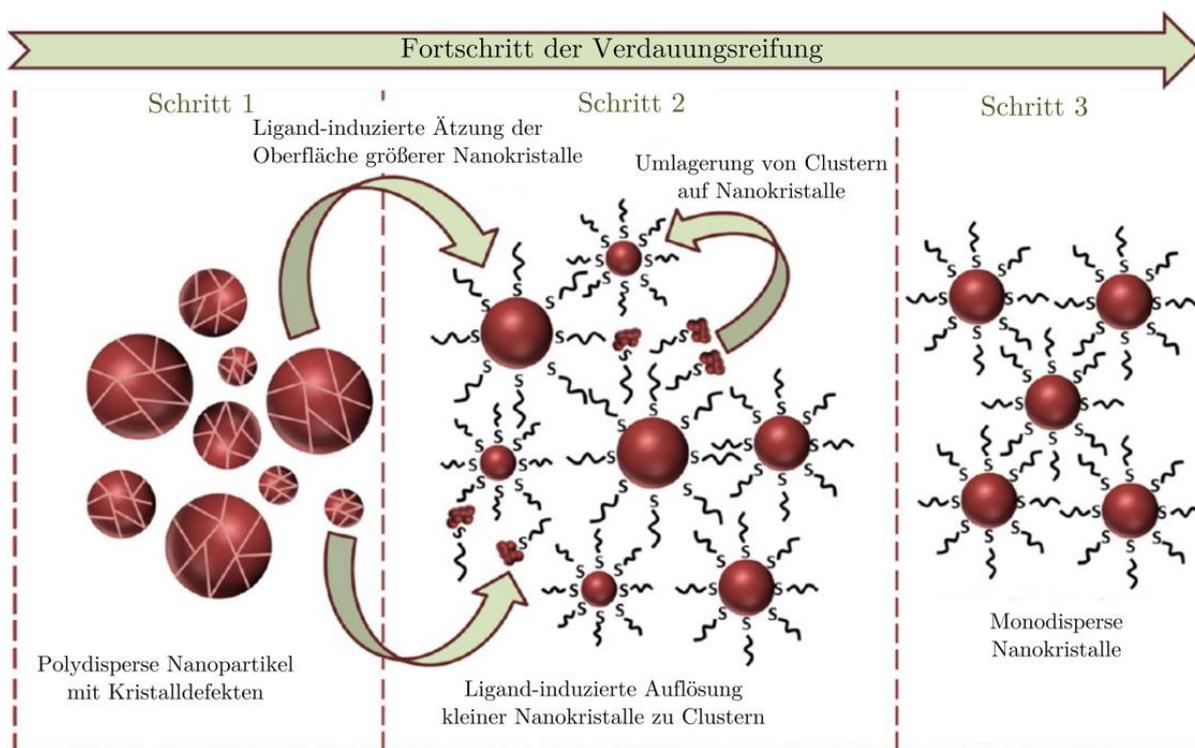


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Verdauungsreifung: Schritt 1: Bildung polydisperser Nanokristalle, Schritt 2: Modifizierung von größeren und kleineren Nanokristallen, Schritt 3: Bildung von nahezu monodispersen Nanokristallen. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Digestive Ripening: A Fine Chemical Machining Process on the Nanoscale“. Copyright (2017) Langmuir.^[26]

Obgleich tiefgehende in-situ Untersuchungen zum Bildungsmechanismus atomar-präziser Au-Nanocluster bislang nicht durchgeführt worden sind, kann dieser oftmals aus verschiedenen Beobachtungen abgeleitet werden. Betrachtet man nämlich den Syntheseweg des Au₂₅-Nanoclusters im Detail, so wird in den optischen und Massenspektren deutlich, dass in der zweistufigen Reaktion zunächst polydisperse Nanokristalle im Größenbereich 1-3 nm und aus diesen mittels Thiol-Ätzen monodisperse, etwa 1 nm große Nanocluster erhalten werden. Dabei freiwerdende Goldkomplexe wurden ebenfalls als Nebenprodukt in der Synthese

identifiziert.^[13] Die Tatsache, dass dieser $[\text{Au}_2\text{TPP}_2\text{PET}]^+$ (abgekürzt als Au_2) Komplex im Endprodukt vorliegt, legt nahe, dass die in Abtrennung solcher Komplexe nicht vollständig verläuft und diese in Lösung verbleiben, was in Abschnitt 1.3.3 im Detail behandelt wird.

Von besonderem Interesse ist die Frage wieso das Produkt dieser und vieler weiterer Au-Nanocluster-Synthesen genau eine Größe und keine Partikelgrößenverteilung aufweist.^[9] Eine solche Kontrolle auf atomarem Level ist zwar Routine in der Molekülchemie, zugleich doch eine der größten Herausforderungen in der Kolloid- und Nanokristall-Chemie. Diese Frage stellt sich nicht zwingend bei einem Au_{25} -Nanocluster, der molekülähnliche optische Eigenschaften aufweist, sondern viel mehr bei den größeren Nanoclustern. Größere atomar-präzise Nanocluster wie die Au_{130} - oder Au_{279} -Nanocluster weisen wiederum jeweils plasmonische Eigenschaften oder sogar eine Oberflächenplasmonenresonanz auf.^[27, 28] Die Entstehung solcher Nanocluster und die Größenfokussierung werden oft mit dem Prinzip „Überleben des Robustesten“ beschrieben.^[27] Eine mögliche Erklärung hierfür gründet auf der sich bildenden dichtesten Kugelpackung der Atome und der daraus aufgebauten Atomschalen, was in Abbildung 7 verdeutlicht wird. Eine sogenannte „magische“ Größe wird dann erreicht, wenn die Atomschale einer kubisch oder hexagonal dichtesten Struktur vollständig abschließt. Die in Abbildung 7 dargestellten Nanocluster, werden daher auch *full-shell* Nanocluster genannt.^[29] Der erste dieser *full-shell* Nanocluster besteht aus einem zentralen Atom und 12 äußeren Atomen (nicht abgebildet). Weitere Größen ergeben sich jeweils durch n zusätzliche Atomschalen mit $10n^2+2$ Atomen.

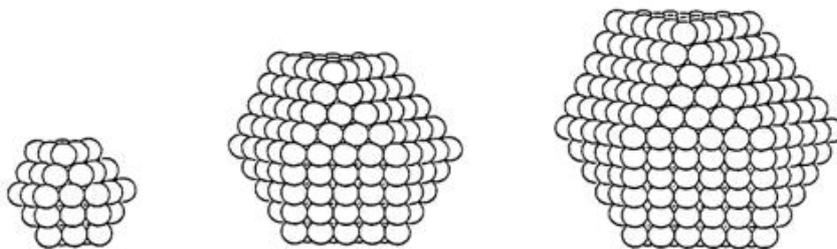
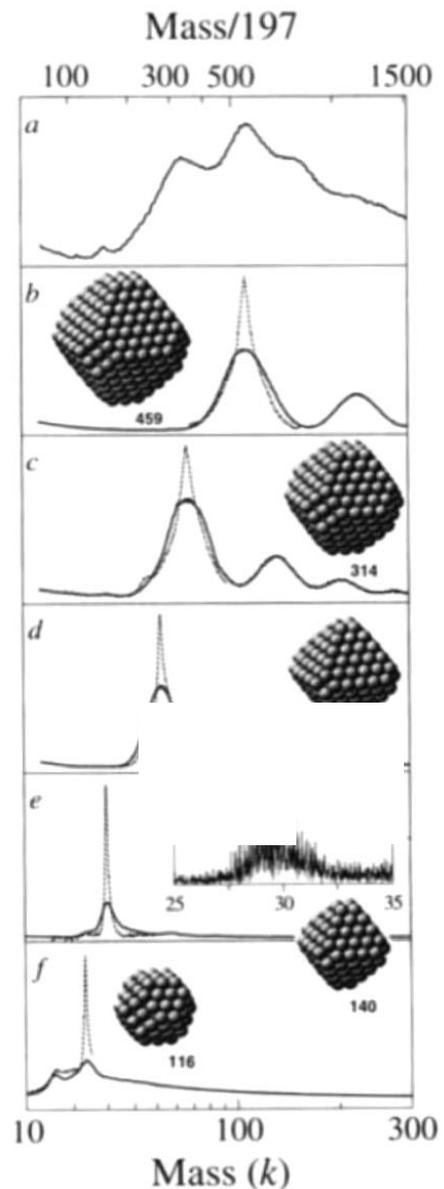


Abbildung 7: Nanocluster mit jeweils zwei, vier und fünf geschlossenen Atomschalen. Reproduziert mit Genehmigung aus „Two, four, five-shell clusters and colloids“. Copyright (1990) Pure and Applied Chemistry.^[29]

Die Stabilität solcher Nanocluster ist auf die atomare Packung zurückzuführen, die identisch mit jener im Bulkmaterial ist.^[30] Es verwundert daher nicht, dass für den ersten gefundenen Au-Nanocluster die Summenformel $[\text{Au}_{55}\text{TPP}_{12}]\text{Cl}_6$ (abgekürzt als Au_{55}) postuliert wurde.^[6] Die Synthese dieses Nanoclusters gelang 1981 Günter Schmid, der in nachfolgenden Jahrzehnten die elektrischen Eigenschaften von Au_{55} -Nanoclustern im Film sowie in komplexeren Nanostrukturen untersuchte.^[31, 32]

Die Synthese eines derart monodispersen Nanoclusters blieb lange Zeit exklusiv auf den Au_{55} -Nanocluster beschränkt. Weitere Größen konnten zunächst nur aus der Auftrennung polydisperser Au-Nanocluster erhalten werden. Die ersten Arbeiten hierzu wurden durch Whetten *et al.* durchgeführt.^[2] Ihnen gelang es mittels fraktionierter Kristallisation ein Gemisch von Nanoclustern, bestehend aus 100 bis zu 1500 Atomen aufzutrennen und mittels Laser-Desorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (LDI-MS) zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigten zwar, dass die erhaltenen Partikel relativ distinkte Größen, jedoch auch weitere Größen parallel auskristallisiert wurden (b-d Abbildung 8). Einerseits ist zwar zu berücksichtigen, dass die LDI-MS eine vergleichsweise harsche Ionisationsmethode darstellt und durch Fragmentierung und Oligomerisierung eine Signalverbreiterung verursacht haben könnte.^[12] Andererseits ließ die Qualität der erhaltenen Kristalle offenbar keine erfolgreiche Kristallisation und Einkristallstrukturanalyse zu.^[2]



eingesetzten Strukturen sind die vorausgesagten Kernstrukturen (Kernatome: 459, 314, etc.), deren Masse dem intensivsten Signal im jeweiligen Spektrum entspricht.^[2] Die simulierten Spektren für die vorausgesagten Kernstrukturen sind als gestrichelte Linie eingefügt. Reproduziert mit Genehmigung aus „Nanocrystal gold molecules“. Copyright (1996) Advanced Materials.^[2]

Dies deutet an, dass die ausgefällten Partikel eine ungenügende Kristallinität und die Bausteine eine reale Partikelgrößenverteilung aufwiesen.^[9] Mit der Entwicklung der vergleichsweise sanften Ionisationsmethode, der Elektronensprayionisation gelang Negishi *et al.* in Verbindung mit der Polyacrylgel-Elektrophorese (PAGE) erstmals die Fraktionierung und fragmentfreie massenspektrometrische Analyse von Au-Nanoclustern. Über eine Massenbestimmung konnte damit den fraktionierten Au-Nanoclustern, distinkte Kerngrößen von Au₁₀ bis Au₃₉ zugeordnet werden. Ihre optischen Spektren wiesen klar unterscheidbare Verläufe auf, aus denen deutlich wurde, dass die elektronische Struktur solch kleiner Au-Nanocluster quantisiert und einer nicht-metallischen Molekülstruktur gleichkommt.^[33] Weiterhin gelang Negishi *et al.* die HPLC zur präparativen Auftrennung von Au-Nanoclustern zu etablieren. Durch die entwickelten Methoden gelang dadurch die Auftrennung von Au-Nanoclustern nach ihrer Größe, dem Dotierungsanteil oder der Ligandenkomposition, die nach Dotierungs- und Ligandenaustauschreaktionen im Gemisch vorlagen.^[34]

Die vorgestellten Methoden für die Fraktionierung, die zu hoch-monodispersen Au-Nanoclustern geführt hatten, waren bedeutende erste Schritte. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ließen sich jedoch erst mit der Kristallisation von Nanoclustern und der Einkristallstrukturanalyse herstellen. Möglich machten dies Synthesevorschriften für unterschiedlichste Kerngrößen, die in der Gruppe von Prof. Jin entwickelt wurden. Entscheidende Unterschiede jener Synthesen waren außergewöhnlich hohe Ausbeuten bis zu 40 %, was mit einer Fraktionierung kaum möglich war.^[10] Das Produkt solcher Synthesen war außerdem bereits „atomar-präzise“, was bedeutet, dass die Nanocluster keine Größenverteilung aufwiesen. Beides zusammen wiederum erlaubte die Kristallisation der Nanocluster, die Bestimmung ihrer Molekülstruktur und die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

1.2.2 Eigenschaften von Au-Nanoclustern

Die optischen Eigenschaften von nanoskaligen Au Partikeln unterscheiden sich fundamental von jenen vom makroskopischen Gold und werden oberhalb von etwa 3 nm maßgeblich von den Oberflächenplasmonenresonanzen der Partikel und Streuung an den Partikeln bestimmt.^[35] Ein anschauliches Beispiel hierfür ist der römische Lycurgus-Becher aus dem 4. Jahrhundert, der grün in reflektiertem Licht, jedoch rot im transmittierten Licht erscheint (Abbildung 9). Dieser Effekt kommt bei der Resonanzwellenlänge der Plasmon-Anregung (ca. 520 bis 570 nm) zustande. Dabei kommt es durch Lichtabsorption zu einer kohärenten Oszillation frei beweglicher Elektronen, was zur Polarisierung dieser führt. Infolgedessen tritt eine Verschiebung der Elektronendichte in Form einer oszillierenden Bewegung auf, die dem elektromagnetischen Feld des eingestrahlt Lichts entgegenwirkt.^[36] Im Gegensatz dazu spielen bei Au-Nanoclustern unterhalb von etwa 3 nm kollektive elektronische Anregungen keine Rolle mehr. Aufgrund des Größenquantisierungseffekts besitzen diese diskrete elektronische Energiezustände und weisen molekülähnliches Verhalten auf.^[37]

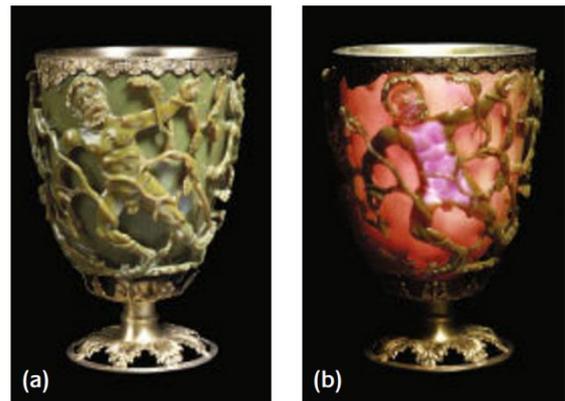


Abbildung 9: Lycurgus-Becher in (a) reflektiertem und (b) transmittiertem Licht. Reproduziert mit Genehmigung aus „The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology“. Copyright (2007) Gold Bulletin.^[1]

Aufgrund fehlender systematischer Untersuchungen an einem breiten Spektrum an Clustergrößen, waren die Möglichkeiten die Eigenschaften von nanometergroßen Metall-Nanoclustern zu erforschen, beschränkt. Im Verlauf der letzten zehn Jahre wurden neue Synthesestrategien für verschiedene Au-Clustergrößen erforscht und der Größenquantisierungseffekt im Zusammenhang mit Metall-Nanoclustern als Begriff etabliert.^[38] In Halbleitermaterialien kommt der Größenquantisierungseffekt dann zum Tragen, wenn die räumliche Ausdehnung des Kristalls in mindestens einer Dimension den materialspezifischen Exziton-Bohr-Radius unterschreitet.^[39] Da das Modell von Exzitonen jedoch nicht auf Metalle anwendbar ist, gründet die Erklärung des Größenquantisierungseffekts in Metallen daher auf der Betrachtung von Elektronen: Sobald die Kristallgröße eines Metalls derart verringert wird, sodass diese sich der Fermi-Wellenlänge des Elektrons annähert, wird das kontinuierliche Energieband aufgespalten, was analog zu

Halbleitermaterialien zu einer Diskretisierung der Energieniveaus bis hin zur Entstehung einer Energielücke führt. Die dazu betrachtete Fermi-Wellenlänge des Elektrons ist materialspezifisch und entspricht der De-Broglie Wellenlänge des Elektrons an der Fermi-Kante E_F . Für Gold und Silber beträgt diese 0,5 nm, was den ungefähren Größenbereich für größenquantisierte Nanocluster beschreibt.^[40] Abbildung 10 zeigt das Orbitalenergiendiagramm des ca. 1 nm großen Au_{25} -Nanoclusters, in dem der Größenquantisierungseffekt stark ausgeprägt ist.

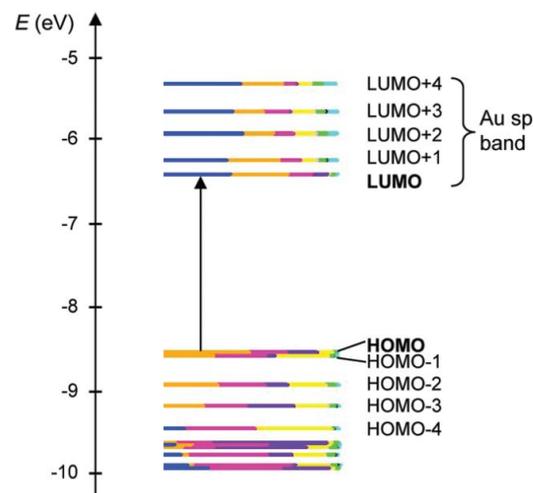


Abbildung 10: Mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnetes Kohn-Sham Orbitalenergiendiagramm des $[Au_{25}TPP_{10}PET_5Cl_2]^{2+}$ Nanoclusters. Die Atomorbitale, welche die Hauptkomponente der Molekülorbitale ausmachen, sind wie folgt koloriert: Au 6s (Blau), Au 6p (Orange), Au 5d (Magenta), und S 3p (Gelb). Reproduziert mit Genehmigung aus „Ultrafast Relaxation Dynamics of Rod-Shaped 25-Atom Gold Nanoclusters“. Copyright (2011) Journal of Physical Chemistry C.^[41]

Die elektronische Struktur des $[Au_{25}TPP_{10}PET_5Cl_2]^{2+}$ Nanoclusters ist, wie aus der DFT-Berechnung ersichtlich, gekennzeichnet durch energetisch diskrete Molekül-orbitale und eine 1,76 eV große HOMO-LUMO (*highest occupied molecular orbital - lowest unoccupied molecular orbital*) Lücke.^[41] Die Auswirkung des Größenquantisierungseffekts auf die optischen Eigenschaften von Nanoclustern kann anschaulich in ihren kolloidalen Dispersionen beobachtet werden. In Abbildung 11A sind Massenspektren und die jeweiligen Absorptionsspektren von Au-Nanoclustern mit Massen von m/z 7000 bis etwa 200000 dargestellt, die Kerngrößen von Au_{25} bis $Au_{\sim 940}$ entsprechen.

A

B

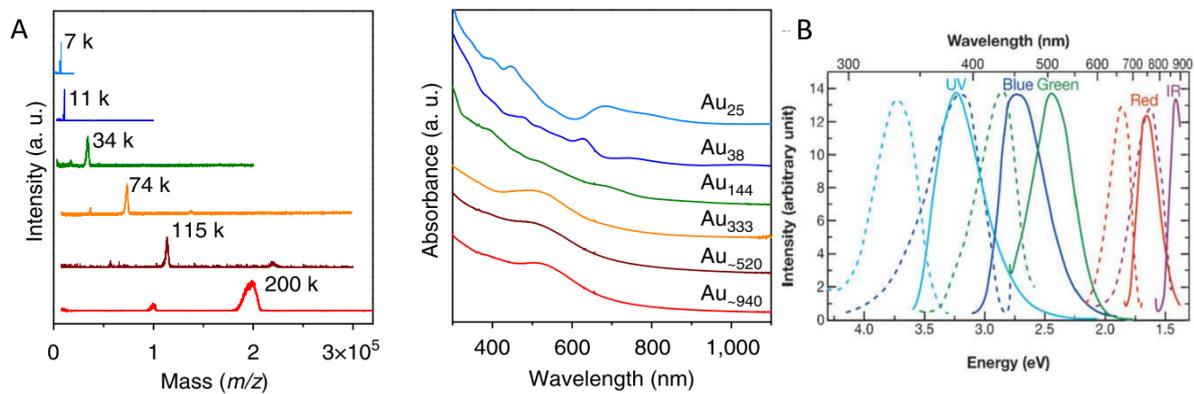


Abbildung 11: A) Massenspektren von unterschiedlich großen Au-Nanoclustern und die entsprechenden Absorptionsspektren. Reproduziert mit Genehmigung aus „Evolution from the plasmon to exciton state in ligand-protected atomically precise gold nanoparticles“. Copyright (2016) Nature Communications.^[37] B) Emissionsspektren unterschiedlich großer Au-Nanocluster. Reproduziert mit Genehmigung aus „Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots“. Copyright (2004) Physical Review Letters.^[42]

Erkennbar ist an der Ausbildung ausgeprägter Banden in den Absorptionsspektren der Au₂₅- und Au₃₈-Nanocluster, dass mit sinkender Clustergröße ein Übergang vom metallischen zum größenquantisierten Zustand erfolgt. Die Vergrößerung der Bandlücke bei Verringerung der Clustergröße spiegelt sich ebenfalls in der Verschiebung der Emissionswellenlänge zu kürzeren Wellenlängen wider, was in Abbildung 11B verdeutlicht wird.

Wie aus dem gelb kolorierten 3p Orbital des Schwefelatoms vom Phenylethanthiol-Liganden in Abbildung 10 hervorgeht, nehmen Liganden bereits einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften derart kleiner Nanocluster. Doch bereits in der Synthese nehmen diese eine signifikantere Rolle ein, als in der Synthese größerer Au-Nanokristalle. Weitaus mehr als die Stabilität der Lösung, beziehungsweise der kolloidalen Dispersion oder die Kontrolle über das Partikelwachstum zu gewährleisten, hängt die synthetisierte Clustergröße maßgeblich von der Wahl des Liganden ab. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Au₁₃₀(para-MTP), Au₁₀₄(meta-MTP) und Au₄₀(ortho-MTP) Nanoclustern, die selektiv durch den Einsatz eines bestimmten Isomers des Methylthiophenols (MTP) erhalten werden können.^[27] Liganden bestimmen wie bei größeren Au-Nanokristallen ebenfalls die Löslichkeit von Au-Nanoclustern. Anzumerken ist jedoch, dass die Gesamtladung des Nanoclusters sich ebenso essenziell auf deren Löslichkeit auswirkt. Betrachtet man in diesem Zusammenhang das „optimale“ Lösungsmittel, das oftmals dasjenige ist, das für die Extraktion der Nanocluster in der Synthesvorschrift verwendet wird, so kann beobachtet werden, dass [Au₃₈PET₂₄]⁰ in Toluol, [Au₂₅SR₁₈]¹⁻ in Dichlormethan oder Acetonitril und [Au₂₅TPP₁₀PET₅X₂]²⁺ Nanocluster in Methanol löslich sind.^[43]

Über die Stabilisierung der Au-Nanocluster in Lösung, beziehungsweise Dispersion hinaus, nehmen Liganden eine weitaus entscheidende Rolle auf die thermodynamische Stabilität der Nanocluster. Um diesen Zusammenhang näher erläutern zu können, bedarf es einer Beschreibung der elektronischen Struktur von Au-Nanoclustern. Auf atomarer Ebene wird die elektronische Struktur mit der Elektronenkonfiguration ausgedrückt, die bekanntlich Eigenschaften wie Ionisationsenergie, Elektronegativität und Bindungswerten beeinflusst. Dabei bezeichnet die Edelgas-Elektronen-konfiguration eine Anzahl an Valenzelektronen, welche die Werte 2, 8, 18, 32, ..., $2(n+1)^2$ annimmt.^[44] Zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Nanoclustern hingegen wurde ein Superatom-Modell vorgeschlagen, welches bereits auf unkoordinierte sowie mit nur wenigen Liganden koordinierte Au-Nanocluster in der Gasphase angewendet werden konnte. Diese erwiesen sich dann als besonders thermodynamisch stabil, wenn die superatomaren Elektronenschalen derart gefüllt waren, sodass eine Edelgas-ähnliche superatomare Elektronenkonfiguration vorlag. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass unter bestimmten experimentellen Bedingungen, kleinere Au-Nanocluster zu einer Stabilisierung durch eine abgeschlossene superatomare Elektronenschale tendieren. Im Gegensatz hierzu werden Nanokristalle mit über 1500 Au Atomen durch eine geometrisch abgeschlossene Atomschale stabilisiert (s. Abbildung 7).^[45] Das Modell wurde 2008 durch Walter *et al.* auf Liganden-stabilisierte Au-Nanocluster unterschiedlicher Größen übertragen. Die Überlegung basiert auf der Ähnlichkeit von Nanoclustern zu Atom-Ligand-Komplexen, in denen Elektronendichte vom Metall auf den Liganden verschoben werden kann, um eine Edelgas-ähnliche superatomare Elektronenkonfiguration des Metallatoms zu erreichen.^[46] Analog hierzu kann die thermodynamische Stabilität des $[\text{Au}_{25}\text{SR}_{18}]^{1-}$ Nanoclusters erklärt werden: 25 Goldatome tragen jeweils ein 6s Elektron zu den delokalisierten Superatomorbitalen bei, 18 elektronenziehende Thiol-Liganden und eine Gesamtladung von -1 führen zu einer $1\text{S}^2|1\text{P}^6$ superatomaren Elektronenkonfiguration und erfüllen damit die Bedingung einer abgeschlossenen superatomaren Elektronenschale.^[47]

1.3 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn dieses Kapitels wird einleitend das Endprodukt der Synthese nach Qian *et al.* untersucht und durch den Vergleich der Absorptionsspektren von Au₂₅-Nanoclustern aus verschiedenen Publikationen, die Motivation für die erneute Behandlung dieser Synthese formuliert. Infolgedessen werden verschiedene Reaktionsparameter wie Wasserrückstände beim Phasentransfer der Goldvorläuferverbindung sowie die Dauer der Thiol-Ätzreaktion untersucht und optimiert. Im Anschluss folgt die post-synthetische Behandlung zur Aufreinigung der Au₂₅-Nanocluster und zur Abtrennung organischer sowie anorganischer Nebenprodukte.

1.3.1 Synthese von Au₂₅-Nanoclustern

Die exakte Summenformel des Au₂₅-Nanoclusters, der nach der Vorschrift von Qian *et al.* synthetisiert wurde,^[12] konnte mithilfe der hochauflösenden Elektrospray-Ionisations Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometrie (engl. ESI-QTOF-MS) bestimmt werden. Das Massenspektrum, welches im positiven Ionenmodus im m/z -Bereich von 2000 bis 5000 aufgenommen wurde, ist in Abbildung 12 gezeigt.

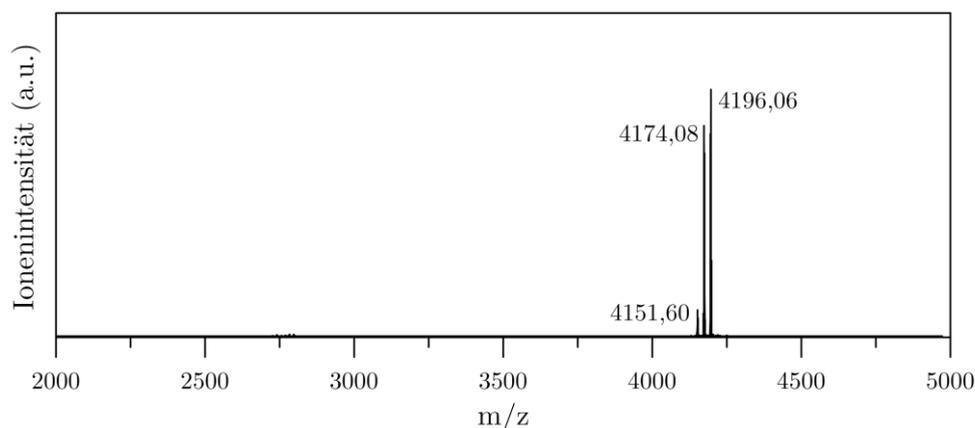


Abbildung 12: ESI-QTOF-MS von Au₂₅-Nanoclustern.

Aus dem Massenspektrum geht hervor, dass in der untersuchten Probe im gemessenen Bereich bis auf die Komponenten bei m/z 4196,06, 4174,08 und 4151,60 keine weiteren positiv geladenen Ionen vorliegen. Um den gemessenen Komponenten eine Masse und Summenformel zuweisen zu können, muss ihr Ladungszustand bekannt sein. Dieser konnte in der Feinstruktur aus dem Abstand der Signale abgelesen werden ($\Delta = 0,5$) und beträgt demnach 2+ (Abbildung 13).

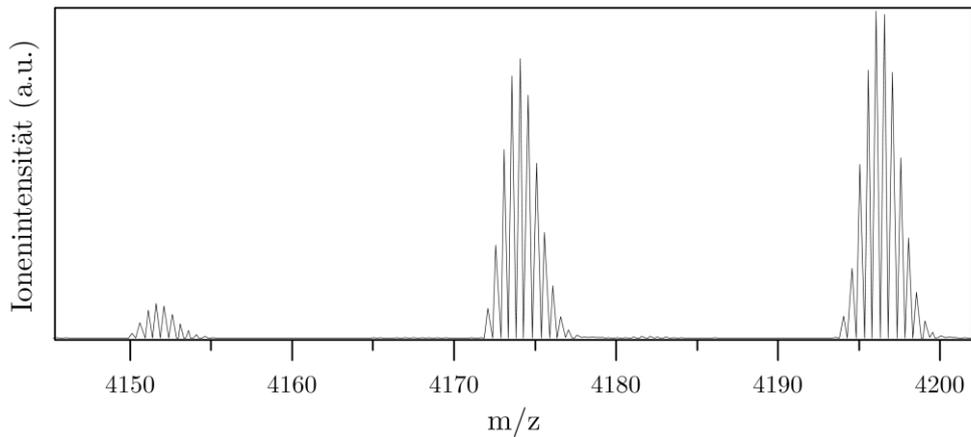


Abbildung 13: Vergrößerte Ansicht des in Abbildung 12 dargestellten Massenspektrums.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Summenformeln, die unter Berücksichtigung, dass sowohl Bromid als Chlorid im Au₂₅-Nanocluster inkorporiert werden können, für die Zuweisung der gemessenen Signale in Frage kommen.

Summenformel	<i>m/z</i> simuliert (Mittelwert)	Abweichung zu 4151,60 [mDa]
[Au ₂₅ TPP ₁₀ PET ₅ Cl ₂] ²⁺	4152,02	580
		Abweichung zu 4174,08 [mDa]
[Au ₂₅ TPP ₁₀ PET ₅ BrCl] ²⁺	4174,24	160
		Abweichung zu 4196,06 [mDa]
[Au ₂₅ TPP ₁₀ PET ₅ Br ₂] ²⁺	4194,47	410

Wie Tabelle 1 entnommen werden kann, konnte mithilfe des simulierten Massen-spektrums dem Signal bei *m/z* 4196,07 die Summenformel [Au₂₅TPP₁₀PET₅Br₂]²⁺ zugeordnet werden, was einer molaren Masse von 8392,1 Da entspricht. Den zwei übrigen Signalen bei *m/z* 4174,08 und 4151,60 können entsprechend die Summenformeln [Au₂₅TPP₁₀PET₅BrCl]²⁺ und [Au₂₅TPP₁₀PET₅Cl₂]²⁺ und den Nanoclustern jeweils eine molare Masse von 8348,1 Da und 8303,2 Da zugeordnet werden. Anzumerken ist, dass der Au₂₅-Nanocluster in unterschiedlichen Publikationen sowohl mit der Summenformel [Au₂₅TPP₁₀PET₅Cl₂]²⁺ als auch [Au₂₅TPP₁₀PET₅BrCl]²⁺ erhalten wurde.

Da Gold eine hohe Ordnungszahl und damit starken Beugungscontrast aufweist, konnten trotz der geringen Größe der Partikel, Aufnahmen mithilfe des Transmissions-elektronenmikroskops (TEM) erhalten werden. Abbildung 14 zeigt eine hochauflösende Hellfeld- und Dunkelfeld-TEM-Aufnahme. Diese suggerieren, dass mit wenigen Ausnahmen,

die Partikel dieselbe Größe aufweisen, was im Einklang mit den ESI-MS Ergebnissen steht. Die größeren Partikel, die in der Dunkelfeld-TEM-Aufnahme sichtbar sind, könnten auf die Agglomeration mehrerer Au_{25} -Nanocluster zurückgeführt werden, die während der Probenpräparation auf dem Kupfer-Trägernetz stattgefunden haben könnte.

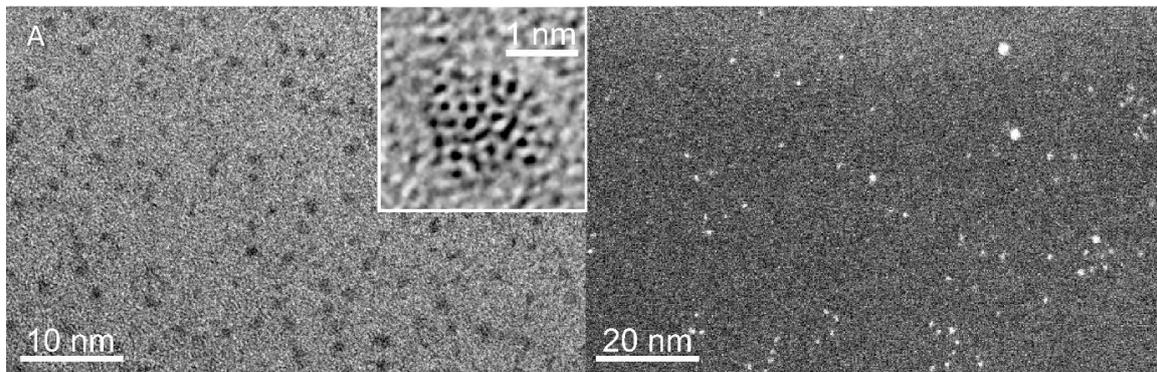


Abbildung 14: A) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Au_{25} -Nanocluster-Lösung in Toluol aufgetropft auf einen mit Graphit beschichteten Kupfer-Trägernetz. Hochauflösende Hellfeld-TEM-Aufnahme (Einsatz). B) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme (rechts).

Die Größe des Au_{25} -Nanoclusters, die mithilfe des hochauflösenden TEMs bestimmt werden konnte, beträgt 1,6 nm. Dieser ist damit deutlich höher als der längste Au-Au-Abstand (1,1 nm), der aus der Einkristallstrukturanalyse hervorgeht.^[13] Zu erklären ist diese Abweichung mit dem ungenügenden Kontrast der Aufnahme, die eine genaue Größenbestimmung erschwert. Dieser könnte zwar durch eine weitere Erhöhung der Integrationszeit bei der TEM-Aufnahme gesteigert werden, die Verdunkelung der bereits bestrahlten Stellen deuteten jedoch auf eine Veränderung der Probe und eine mögliche Kontamination des TEMs hin.

1.3.2 Optimierung der Reaktionsparameter

In zahlreichen Publikationen wurde die Synthese von bi-ikosaeder förmigen Au_{25} -Nanoclustern behandelt und unterschiedliche Synthesestrategien entwickelt.^[14, 19, 48] Die darin gezeigten Extinktionsspektren der Au_{25} -Nanocluster wurden digitalisiert, bei 675 nm (HOMO-LUMO Übergang) normiert und in Abbildung 15 zusammengetragen.

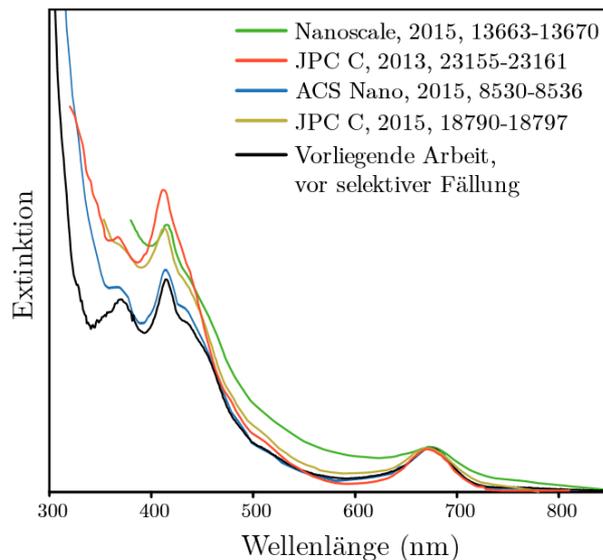


Abbildung 15: Extinktionsspektren der Au₂₅-Nanocluster-Lösung, die in unterschiedlichen Publikationen erhalten wurden. Zum Vergleich ist das Extinktionsspektrum der in dieser Arbeit hergestellten Au₂₅-Nanocluster-Lösung gezeigt. Extinktionsspektren reproduziert mit Genehmigungen von den angegebenen Journalen.

Ein Vergleich dieser mit dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Extinktions-spektrum der Au₂₅-Nanocluster-Lösung zeigt einen Unterschied auf, der auf die Extinktion anorganischer Nebenprodukte zurückzuführen ist. Am blauen Spektrum ist erkennbar, dass ein Versatz in der Extinktion zum schwarzen Spektrum erst unterhalb von 360 nm auftreten kann. Dieser kann durch ein bereits bekanntes Nebenprodukt aus der Au₂₅-Nanocluster-Synthese erklärt werden. Als Produkt der Thiol-Ätzreaktion zwischen Thiol und polydispersen Nanokristallen entsteht nämlich ein Au₂-Komplex mit der Summenformel [Au₂TPP₂PET]⁺. Die optischen Eigenschaften des Komplexes zeichnen sich durch eine Absorption unterhalb von 400 nm und zwei charakteristische Banden bei 266 und 273 nm aus.^[13] Obgleich der Au₂-Komplex als Hauptnebenprodukt der Synthese bereits durch Qian *et al.* identifiziert werden konnte, wurde dessen Abtrennung und ein entsprechendes Massenspektrum im Massenbereich unterhalb von m/z 2500 bislang noch nicht gezeigt.

Im Fall der drei oberen Spektren ist der Versatz in der Extinktion bereits unterhalb von 460 nm deutlich zu erkennen. Um diesen Versatz zu erklären, bedarf es einer Diskussion, inwiefern Nanocluster einer vergleichbaren oder geringeren Größe als Au₂₅ vorliegen könnten. In diesem Fall würden jedoch zusätzliche optische Signaturen in Form zusätzlicher Peaks oder Schultern im optischen Spektrum sichtbar werden. Doch da die Massenspektren in den jeweiligen Publikationen ebenfalls, neben jenen vom Au₂₅-Nanocluster, keine weiteren Signale im untersuchten Massenbereich aufwiesen, konnte die Präsenz von Nanoclustern einer vergleichbaren oder geringeren Größe ausgeschlossen werden.

Folglich ist die erhöhte Extinktion auf die größeren Au-Nanokristalle (Absorption durch Plasmonen und Lichtstreuung) zurückzuführen. Aus dem Vorhandensein dieser und des Au₂-Komplexes ergab sich daher die Fragestellung welche Reaktionsparameter kontrolliert und inwiefern die Aufreinigungsprozedur (Abschnitt 1.3.3) optimiert werden kann, um ein Endprodukt frei von diesen Komponenten erhalten zu können.

Bei der Reproduktion der Synthesevorschrift von Qian *et al.* konnte beobachtet werden, dass Wasserrückstände bei der Überführung der TOA[AuCl₄] Lösung in den Reaktionskolben einen in der Literatur bislang nicht beschriebenen Einfluss auf das Endprodukt der Synthese nahmen. Dies wurde bei der anschließenden Zugabe von TPP zur TOA[AuCl₄] Lösung deutlich. Bei sorgfältiger Entfernung der Wasserrückstände (Details in Abschnitt 3.3.1) trat eine sofortige Entfärbung der Lösung ein und innerhalb weniger Sekunden die Bildung einer lichtstreuenden farblosen Dispersion von dem Reaktionsedukt [AuTPP₂Cl] oder [AuTPP₂Br] (zusammengefasst als [AuTPPX]). Beobachtet werden konnte jedoch, dass kleinste Mengen Wasser die Bildung des [AuTPPX] entweder verzögerten oder gar verhinderten. Eine unvollständige oder verzögerte Umsetzung von TOA[AuCl₄] zum [AuTPPX] wiederum kann großen Einfluss auf den Verlauf der anschließenden Reduktionsreaktion nehmen. Da [AuTPPX] zum Monomerbaustein der Au-Nanokristalle reduziert wird, kann die Bedeutung einer vollständigen und reproduzierbaren Umsetzung von TOA[AuCl₄] zu [AuTPPX] anhand des LaMer-Modells erklärt werden: Eine verringerte Monomerkonzentration beeinflusst demnach die Anzahl der Nukleationskeime sowie den anschließenden Wachstumsprozess der Partikel und bestimmt damit wesentlich die Partikelgrößenverteilung.

Um diese Problematik zu verdeutlichen, sind in Abbildung 16 Extinktionsspektren von extrahierten polydispersen Au-Nanokristallen (Produkte der ersten Synthesestufe) gezeigt. Der Unterschied zwischen den Synthesen dieser Nanokristalle lag in dem Zeitpunkt, an dem die Lichtstreuung der Suspension und die Streuintensität zunahm. In Blau dargestellt sind Extinktionsspektren jener Proben, bei denen eine verzögerte oder eine nur schwach lichtstreuende [AuTPPX] Suspension, 15 min nach TPP-Zugabe erhalten und anschließend reduziert wurde.

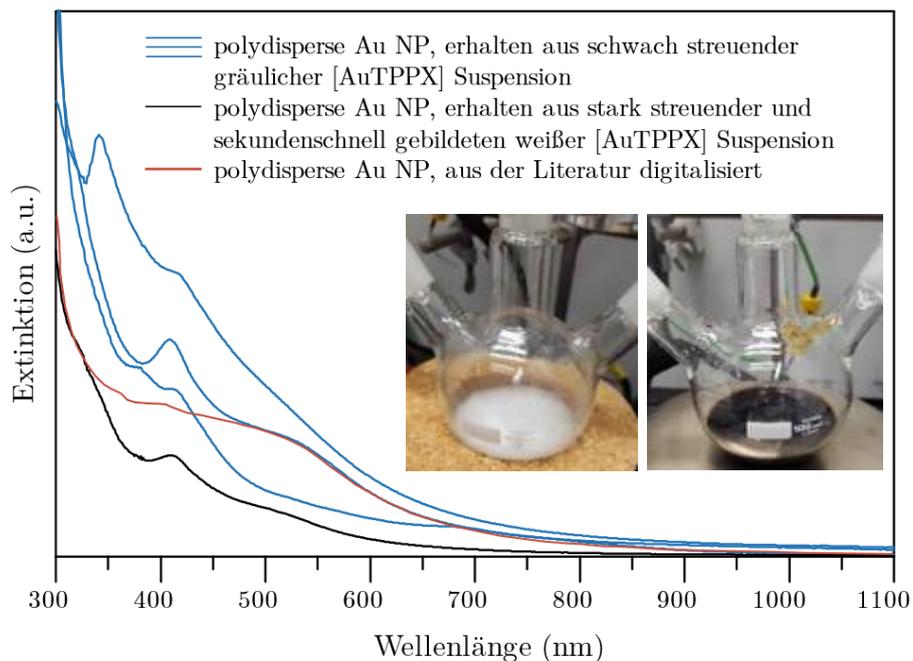


Abbildung 16: Extinktionsspektren der mittels DCM extrahierten polydispersen Au-Nanokristalle aus der ersten Synthesestufe. Entnommen wurden 100 μL der 20 mL Suspension und auf 3 mL aufgefüllt. Die abgebildeten Kolben beinhalten eine stark streuende Suspension von [AuTPPX] (links), welche nach Injektion von NaBH_4 zu einer Suspension aus TPP stabilisierten polydispersen Au-Nanokristallen wird (rechts).

Die optischen Spektren derart hergestellter polydisperser Au-Nanokristalle (blau) unterscheiden sich signifikant voneinander. Zu erklären ist dies mit einer unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung in den verschiedenen Ansätzen, die aus der unvollständigen Bildung des Reaktionsprodukts [AuTPPX] resultiert. Eine genauere Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mithilfe einer TEM-Analyse wurde nicht durchgeführt, dennoch ist aus den Spektren ersichtlich, dass die Anteile von Nanokristallen mit ausgeprägter Oberflächenplasmonenresonanz (größer als 3 nm) und verschiedener Nanocluster mit prägnanten Absorptionsbanden deutlich variieren. Anzumerken ist, dass Au_{25} -Nanocluster ebenfalls aus derart hergestellten Nanokristallen extrahiert werden konnten. Die meisten dieser Synthesen führten jedoch zur Extraktion von Au_{25} -Nanoclustern mit polydispersen Nebenprodukten – oder stattdessen in molekular reiner Form, jedoch mit Ausbeuten im einstelligen Prozentbereich. Im Kontrast hierzu steht das Extinktionsspektrum der Nanokristalle, die ausgehend von einer sekundenschnell gebildeten, stark streuenden und grellweißen Suspension von [AuTPPX] gebildet wurden (Einsatz Abbildung 16, links). Dieses erwies sich im Gegensatz zu den blau dargestellten Spektren als reproduzierbar und ist in schwarz in Abbildung 16 dargestellt. Auffällig im Extinktionsspektrum ist ein Peak bei 415 nm, der charakteristisch für TPP-stabilisierte Au_{11} - (Abbildung 48) jedoch auch Au_{13} -Nanocluster sein kann.^[19]

Zum Vergleich wurde das Extinktionsspektrum von Qian *et al.* digitalisiert (Details zur Digitalisierung in Abschnitt 3.3.6) und in Rot dargestellt.^[13] Dieses ähnelt aufgrund der ausgeprägten Oberflächenplasmonenresonanz und schwachen Ausprägung des 415 nm Peaks den blau dargestellten Spektren. Dies suggeriert wiederum, dass der Effekt von Wasserrückständen beim Phasentransfer der TOA[AuCl₄] Lösung, in der Durchführung von Qian *et al.* nicht erkannt worden war. Werden jedoch die in Abschnitt 3.3.1 erläuterten Details beim Phasentransfer beachtet, so führt dies nicht nur zu einer hohen Reproduzierbarkeit der ersten Synthesestufe, sondern auch zur Erhöhung der Ausbeute der zweiten Synthesestufe auf 40 %.

Im Gegensatz zu anderen Synthesestrategien, die in Abbildung 15 zitiert sind, wird in der Vorschrift von Qian *et al.* und in dieser Arbeit, H[AuCl₄] \cdot 3H₂O als Goldquelle verwendet. Die Überführung von H[AuCl₄] \cdot 3H₂O mithilfe von TOAB in die organische Phase und die anschließende Reaktion mit TPP führen zum Reaktionsedukt der ersten Synthesestufe: [AuTPPX]. Obgleich Wasserrückstände einen großen Einfluss auf die erste Synthesestufe und damit auf den gesamten Syntheseverlauf nehmen, ist der Phasentransfer und die Umsetzung mit TPP aufgrund des hohen Grammpreises von [AuTPPX] besonders kosteneffizient. Inwiefern die Synthese mit vorab umkristallisierten und weitestgehend wasserfreiem [AuTPPX] funktioniert, sollte im Folgenden untersucht werden. Hierfür wurde [AuTPPCI] synthetisiert,^[49] aufgereinigt und anschließend äquimolar zur üblicherweise eingesetzten Stoffmenge von H[AuCl₄] \cdot 3H₂O eingesetzt. Das Produkt dieser Synthese enthielt tatsächlich Au₂₅-Nanocluster, erwies sich jedoch als polydispers. Daraus konnte gefolgert werden, dass der Ansatz wasserfreies und umkristallisiertes [AuTPPCI] als Edukt zu verwenden erfolgsversprechend ist, jedoch bezüglich der eingesetzten Stoffmengen in zukünftigen Forschungsvorhaben optimiert werden müsste.

Nach Optimierung des Phasentransfers, wurde die zweite Synthesestufe und ein weiterer entscheidender Parameter im Detail untersucht: Die Ätzdauer ist die Zeit, die notwendig ist, um mithilfe des Thiols PET, polydisperse Au-Nanokristalle zu molekular reinen Au₂₅-Nanoclustern in einer sogenannten Thiol-Ätzreaktion umzusetzen. Hierfür wurden Aliquote zu verschiedenen Zeitpunkten während des Ätzprozesses dem Reaktionsgemisch entnommen und spektroskopisch untersucht.

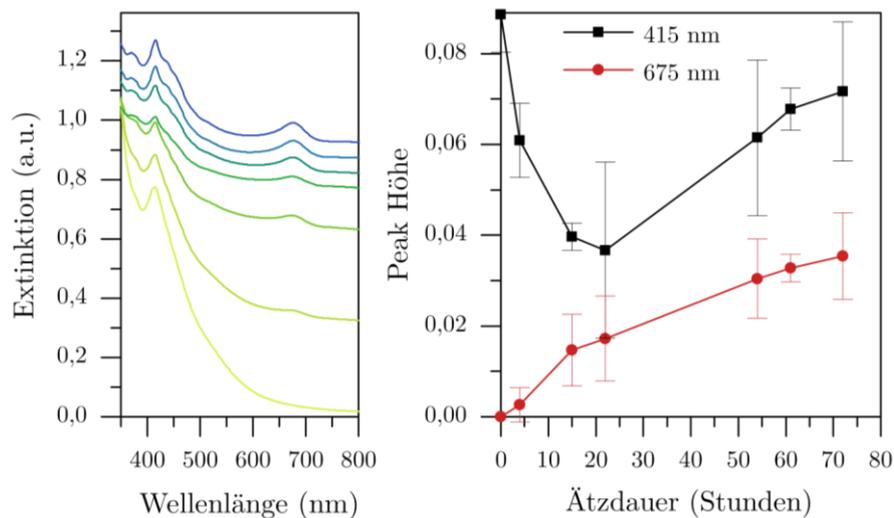


Abbildung 17: A) Extinktionsspektren von Aliquoten (100 µL), die zu verschiedenen Zeitpunkten während des Ätzprozesses dem Reaktionsgemisch (20 mL) entnommen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein γ -Versatz zwischen den Extinktionsspektren eingefügt. B) Berechnete Peakhöhe bei 415 und 675 nm zu den jeweiligen Zeitpunkten. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung, die mithilfe von drei gleich durchgeführten Syntheseansätzen bestimmt wurde.

Wie oben diskutiert, kann dem Extinktionsspektrum der eingesetzten Au-Nanokristalle entnommen werden, dass die Suspension aus unter 3 nm großen Au-Nanokristallen besteht sowie der relativ uncharakteristischen Absorptionsbande bei 415 nm nach zu urteilen, zusätzlich kleine Nanocluster wie Au_{11} (Abbildung 48) oder Au_{13} beinhaltet.^[19] Mit voranschreitender Ätzdauer erheben sich graduell ein zusätzlicher Peak bei 675 nm und zwei Schultern bei 436 und 370 nm, die charakteristisch für den Au_{25} -Nanocluster sind. Die charakteristische Absorptionsbande bei 675 nm entspricht dem HOMO-LUMO Übergang und entsteht durch die elektronische Interaktion der Au_{13} -Untereinheiten des Au_{25} -Nanoclusters. Höher energetische HOMO–n-LUMO+n Übergänge mit $n>0$ finden hingegen innerhalb der Au_{13} -Untereinheiten statt.^[50] Der Peak bei 675 nm ist daher ein praktischer Indikator, um den Fortschritt der Thiol-Ätzreaktion zu verfolgen. Hierfür wurde die Peakhöhe bei 675 und 415 nm unter Zuhilfenahme der Differenz zwischen den Extinktionswerten am jeweiligen Peak und dem nächstgelegenen lokalen Minimum bei kürzeren Wellenlängen berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnung bei unterschiedlichen Zeitpunkten der Thiol-Ätzreaktion ist in Abbildung 17B dargestellt. Aus dieser Darstellung wird erkennbar wie die Peakhöhe bei 415 nm zunächst sinkt und mit voranschreitender Ätzdauer erneut ansteigt, während jene bei 675 nm stetig steigt. Ferner ist aus der Steigung der Verbindungslinien erkennbar, dass die Thiol-Ätzreaktion nach etwa 70 Stunden beendet ist. Anzumerken ist, dass die maximal erreichbare Peakhöhe bei 415 nm etwa 0,09 beträgt. Besonders anschaulich wird aus dieser Darstellung, dass die bislang publizierten Werte für die Ätzdauer (vier oder zwölf Stunden)^{[12,}

^{19]} ungenügend sind und diese spektroskopisch bestimmt werden muss. Wurden die Au₂₅-Nanocluster nach vier oder zwölf Stunden extrahiert, so erwies sich das Produkt als polydispers oder in seltenen Fällen konnten molekular reine Au₂₅-Nanocluster mit einem großen Anteil an polydispersen Au-Nanokristallen (Edukt) erhalten werden, was ein Indiz für die nicht abgeschlossene Thiol-Ätzreaktion ist.

Insgesamt erwies sich die Thiol-Ätzreaktion nach Qian *et al.* aufgrund der kleinen Ausbeuten und bezüglich ihrer Dauer als kaum reproduzierbar und unzuverlässig. Die hier entwickelte Methode, die Ätzdauer mithilfe der Extinktionsspektroskopie zu bestimmen, ermöglichte hingegen eine zuverlässige sowie einfache Bestimmung dieser und erhöhte damit die Syntheseausbeute auf 40 %.

Die in Abbildung 17B dargestellten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Werte, die mithilfe von drei gleich durchgeführten Syntheseansätzen bestimmt wurden. Ein quantitativer Vergleich der Peakhöhe und der Standardabweichung kann aufgrund der schwierigen Probenentnahme jedoch nicht durchgeführt werden. Da DCM ein stark flüchtiges Lösungsmittel ist und der Dampfdruck bei 40 bis 42 °C (Reaktionstemperatur) deutlich erhöht ist, erwies sich die Entnahme von 100 µL Probe als ungenau. Qualitativ ist aus der Standardabweichung jedoch erkennbar, dass die Höhe beider Peaks zu einem gegebenen Zeitpunkt deutlich variieren kann. Dies geht einher mit der Tatsache, dass die Thiol-Ätzreaktion in einem Ansatz nach 48 Stunden, bei einem anderen nach 96 Stunden abgeschlossen war. Alle drei verglichenen Reaktionen wiesen am Ende der Thiol-Ätzreaktion jedoch das gleiche, das für Au₂₅-Nanocluster typische Extinktionsspektrum auf.

1.3.3 Aufreinigung von Au₂₅-Nanoclustern

Drei organische Moleküle wurden in der Au₂₅-Nanocluster-Synthese eingesetzt. Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) wurde als Phasentransfer-Reagenz verwendet, um als Kation das [AuCl₄]-Anion in eine organisch lösliche Verbindung und die organische Phase zu überführen.^[18] In der organischen Phase wurde anschließend Triphenylphosphan (TPP) verwendet, um das Edukt [AuTPPX] (X = Cl oder Br) aus TOA[AuCl₄] für die anschließende Reduktion zu bilden. Im späteren Reaktionsverlauf wurde schließlich Phenylethanthiol (PET) zugegeben, um die polydispersen Nano-kristalle zum gewünschten Au₂₅-Nanocluster zu ätzen.^[13] Ziel der Aufreinigungs-prozedur war es diese Moleküle, sofern nicht an den

Au₂₅-Nanocluster gebunden, nach der Reaktion abzutrennen. In der Publikation von Qian *et al.* wurde das Produkt der ersten Synthesestufe in agglomerierter Form mit Hexan und Wasser (abgekürzt als Hexan/Wasser) und nach der zweiten Synthesestufe nur mit Hexan gewaschen. In Abbildung 18A ist ein Ausschnitt aus dem ¹H NMR-Spektrum derart aufgereinigter Au₂₅-Nanocluster gezeigt, welches mit dem publizierten ¹H NMR-Spektrum übereinstimmt.^[12]

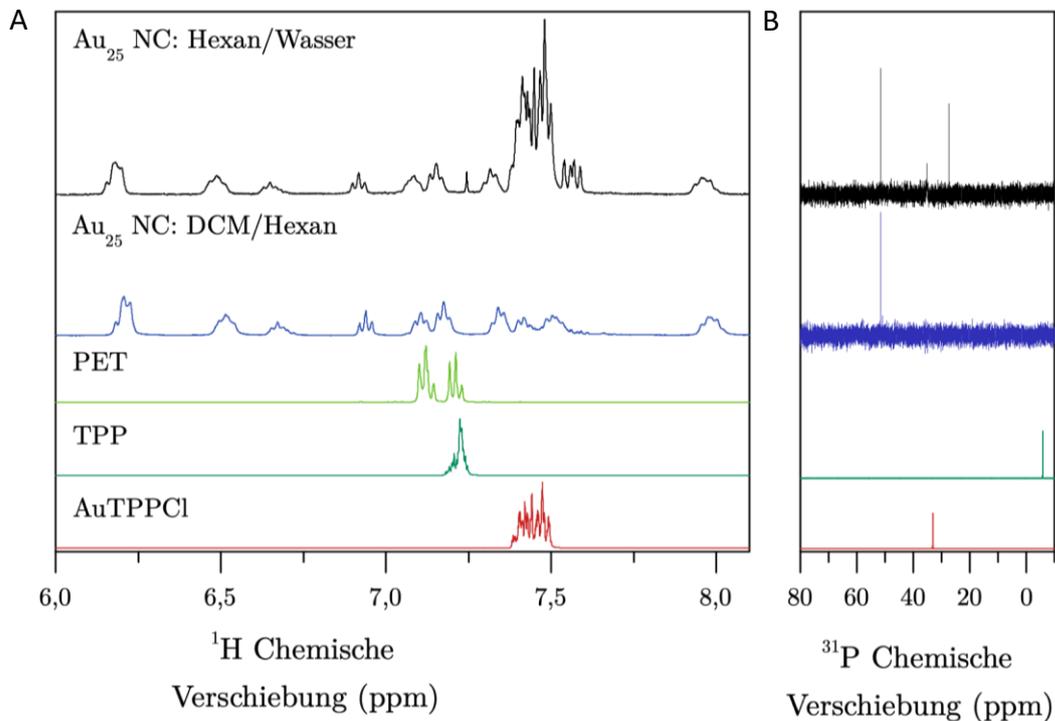


Abbildung 18: A) ¹H und B) ³¹P NMR-Spektrum von Au₂₅-Nanoclustern, die jeweils mit Hexan/Wasser oder DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Darunter abgebildet sind Vergleichsspektren von PET, TPP und [AuTPPCL].

Zunächst ist aus dem ¹H NMR-Spektrum der mittels Hexan/Wasser aufgereinigten Au₂₅-Nanoclustern zu erkennen (schwarz dargestellt), dass die Signale der eingesetzten Liganden sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Werten verschoben sind. Weiterhin geht aus dem Spektrum hervor, dass ein Multiplett bei 7,4 ppm auffällig intensiv ist, was auf eine Verunreinigung hindeutet. Zur Identifizierung dieser Verunreinigung wurden Vergleichsspektren von PET, TPP und [AuTPPCL] herangezogen. Ein Vergleich mit den Referenzspektren ergibt, dass die Signale bei 7,4 ppm sowie den Phenylprotonen von [AuTPPCL] als auch von TPP-Oxid zugewiesen werden können. Doch während im ³¹P NMR-Spektrum der Au₂₅-Nanocluster ein Signal bei 27 ppm wiederzufinden ist, welches dem Literaturwert für TPP-Oxid zugeordnet werden kann,^[51] ist das Signal bei 35 ppm zu stark von dem Referenzsignal von [AuTPPCL] (33 ppm) abweichend, als dass es zweifelsfrei zugeordnet

werden könnte. Aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur ist es möglich, dass die Au₂- und Au₃-Komplexe ursächlich für dieses Signal sind.

Anzumerken ist weiterhin, dass die Bildung von TPP-Oxid aufgrund der Partizipation von Sauerstoff in der Thiol-Ätzreaktion nicht unwahrscheinlich ist.^[52] Dass dieses durch die Hexan/Wasser-Aufreinigung nicht abgetrennt wurde, kann auf die vergleichsweise niedrige Löslichkeit des Moleküls in unpolaren Lösungsmitteln zurückgeführt werden: Während TPP eine Löslichkeit von 7 mol-% in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol bei 308 K aufweist, ist TPP-Oxid mit 4,8 mol-% weitaus schlechter löslich.^[51, 53] Dieser Unterschied könnte noch stärker zum Tragen kommen, da ein Lösungsmittel mit weitaus niedrigerer Polarität wie Hexan in dieser Methode verwendet wird, wofür jedoch keine Löslichkeitstabellen für TPP und TPP-Oxid gefunden werden konnten.

Betrachtet man nun die ³¹P und ¹H NMR-Spektren der Au₂₅-Nanocluster-Lösung, die mit der entwickelten Methode (Details in 3.3.2) mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurde (blau dargestellt), so sind klare Unterschiede zu den schwarz dargestellten Spektren erkennbar. Zunächst fehlt im ¹H NMR-Spektrum das auffällig intensive Multiplett bei 7,4 ppm, woraus die restlose Entfernung von TPP-Oxid und des [AuTPPX] Edukts hervorgeht. Bestätigt wird dies durch das ³¹P NMR-Spektrum, in dem weder ein Signal bei 27 noch bei 33 ppm wiederzufinden ist. In diesem befindet sich lediglich das Signal der oberflächengebundenen TPP-Liganden des Au₂₅-Nanoclusters (53 ppm), deren chemische Verschiebung in Nanoclustern wie dem Au₁₁ oder Au₃₇ ebenfalls im 50 bis 55 ppm Bereich liegt.^[17, 19] Insgesamt kann festgehalten werden, dass die DCM/Hexan-Methode eine klare Verbesserung zur Hexan/Wasser-Methode darstellt.

Nachdem die Entfernung überschüssiger organischer Moleküle gelungen ist, wurde die Au₂₅-Nanocluster-Lösung hinsichtlich anorganischer Verunreinigungen untersucht. Die Motivation hierfür lag nicht nur in den bislang unerklärbaren Unterschieden in den in Abbildung 15 gezeigten Extinktionsspektren - Anlass für eine genauere Untersuchung anorganischer Nebenprodukte war vielmehr das Fehlen des unteren *m/z* - Bereichs in den bislang publizierten Massenspektren. In eben diesem Massenbereich ist jedoch ein bekanntes Nebenprodukt der Au₂₅-Nanocluster-Synthese wiederzufinden, das bereits aus der Au₂₅-Nanocluster-Lösung kristallisiert werden konnte:^[13] Das Signal des [Au₂TPP₂PET]⁺ Komplexes mit einer Molmasse von 1055 Da ist demnach in keinem bislang publizierten Massenspektrum von Au₂₅-Nanoclustern wiederzufinden, da keins den Massenbereich

unterhalb m/z 2500 abdeckt. Dieses Phänomen ist zudem nicht auf das Au_{25} -System limitiert, sondern ebenso in den Publikationen zu zahlreichen anderen Au-Nanoclustern, die über den Thiolätz- oder LEIST-Prozess synthetisiert werden, zu beobachten. In diesen sind ebenso selektierte Teile des Massenspektrums gezeigt, wobei die Signale möglicher Nebenprodukte der Synthese außerhalb des dargestellten Messbereiches vorzufinden wären. Dies darf jedoch nicht als wissenschaftlicher Fauxpas oder gar willentlich selektierte Ergebnisse angesehen werden, da der Fokus und wissenschaftliche Beitrag der jeweiligen Publikation in der Synthese der Nanocluster lag. Die molekulare Reinheit dieser, ausgedrückt durch die Präzision der Partikelgröße auf einen bestimmten Wert wurde anhand des gezeigten Massenbereichs demonstriert. Um den Weg anderer molekular reiner Au-Nanocluster und vor allem des in dieser Arbeit synthetisierten Au_{25} -Nanoclusters für zukünftige Anwendungen zu ebnen, ist jedoch die vollständige Charakterisierung aller anorganischer Nebenprodukte und die Entfernung dieser der nächste Schritt.

In Abbildung 19 ist ein Elektrosprayionisation-Flugzeit-Massenspektrum (engl. ESI-TOF-MS) gezeigt, das nach einer Direktinjektion von 10 μ L Lösung im positiven Ionenmodus im m/z - Bereich von 800 bis 5000 aufgenommen wurde.

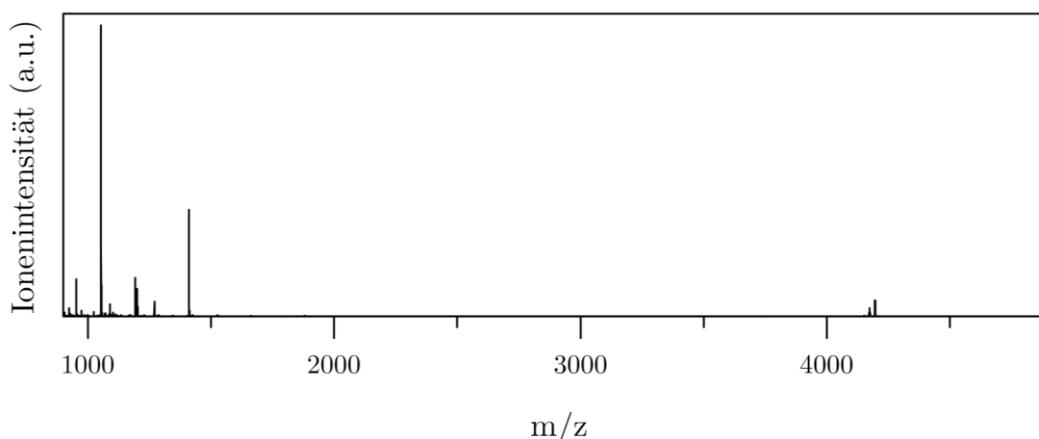


Abbildung 19: ESI-TOF-MS von extrahierten Au_{25} -Nanoclustern, die ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Aufgenommen durch Direktinjektion in die ESI-Quelle.

Im unteren m/z - Bereich befinden sich drei ausgeprägte Signale bei m/z 951, 1055 und 1409. Im m/z - Bereich um 4196 liegen die Signale des Au_{25} -Nanoclusters, die in Abbildung 12 in einer vergrößerten Ansicht dargestellt sind und bereits diskutiert wurden. Das am stärksten ausgeprägte Signal bei m/z 1055 ist entsprechend der Publikation von Qian *et al.* dem $[Au_2TPP_2PET]^+$ Komplex zuzuordnen.^[13] Da die Massenspektrometrie ohne weitere Kalibrierung keine quantitative Messmethode darstellt und die Intensität essenziell von der

Ionisierbarkeit eines Analyten abhängt, sind genaue quantitative Aussagen zum Verhältnis der Au₂₅-Nanocluster zum Au₂-Komplex nicht möglich. Dennoch kann festgehalten werden, dass der Intensitäts-unterschied zwischen dem Signal des Au₂₅-Nanoclusters und des Au₂-Komplexes derart immens ist, sodass Letzterer in erhöhten Konzentrationen vorliegen muss. Der Ursprung und die hohe Konzentration des Au₂-Komplexes lassen sich durch den Bildungsmechanismus des Au₂₅-Nanocluster erklären: Ausgehend von der Entdeckung oranger Kristalle, welche aus der Au₂₅-Nanocluster-Lösung mitkristallisiert wurden und anschließender Einkristallstrukturanalyse, war es Qian *et al.* gelungen einen Bildungsmechanismus zu postulieren und in Verbindung mit dem Au₂-Komplex zu bringen. Demnach erfolgte die Bildung des Au₂₅-Nanoclusters durch die Reaktion, die auf die starke Gold-Schwefel-Bindung zurückzuführen ist, zwischen dem im Überschuss vorhandenen PET- und den TPP-geschützten Au-Nanokristalle. Als Produkt dieser Reaktion wird der Au₂-Komplex abgespalten und der ursprünglich wenige Nanometer große Nanokristall durch Wiederholung dieser sog. Thiol-Ätzreaktion schrittweise zum Au₂₅-Nanocluster geätzt.^[13] Eine zu Au₂₅-Nanoclustern vergleichsweise hohe Konzentration von Au₂-Komplexen könnte damit erklärt werden.

Um die anorganischen Nebenprodukte der Au₂₅-Nanocluster-Synthese im Detail zu untersuchen, wurde eine massenspektrometrische Untersuchung der extrahierten Probe vorgenommen, die anstatt acht Mal, lediglich ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurde. Damit sollte sichergestellt werden, dass anorganische Nebenprodukte, die durch die Aufreinigungsprozedur entfernt werden konnten ebenfalls durch die Analyse erfasst werden. Aufgrund der limitierten Messzeit am ESI-TOF-MS Gerät, musste hierfür auf die Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisation-Flugzeit-Massenspektrometrie (engl. MALDI-TOF-MS) ausgewichen werden. Vorteilhaft war jedoch, dass MALDI-Quelle verglichen mit einer ESI-Quelle weniger anfällig für verunreinigte Proben und den Memory-Effekt ist.

Zur Probenpräparation wurde die extrahierte und einmalig gewaschene Suspension mit der Matrixsubstanz trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene-malononitrile (DCTB) vermischt und auf die Probenplatte zum Trocknen aufgetragen. Die Wahl der Matrixsubstanz stützte sich auf der Publikation von Dass *et al.*, in der Thiol-stabilisierte Au₂₅-Nanocluster ohne jegliche Fragmentierung mittels MALDI ionisiert und anschließend

analysiert werden konnten.^[54] Das aus dieser Matrix erhaltene MALDI-TOF-Massenspektrum ist in Abbildung 20 dargestellt.

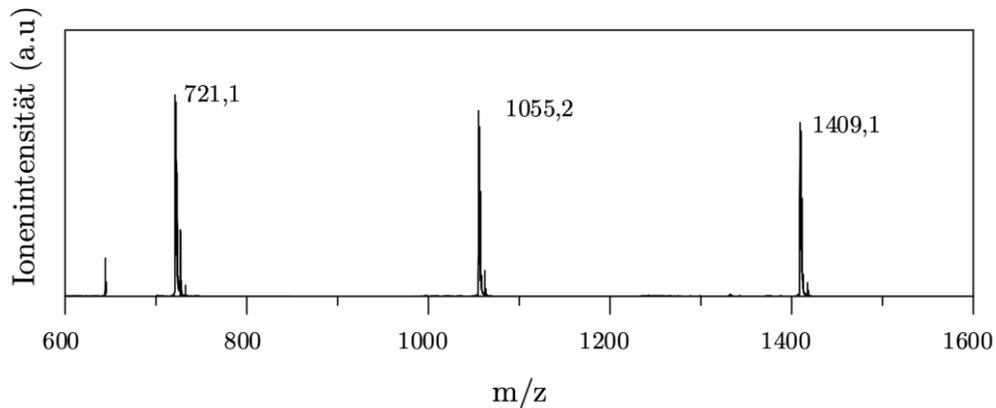


Abbildung 20: MALDI-TOF-MS der extrahierten Au₂₅-Nanocluster, die ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Die extrahierte Probe wurde in eine DCTB Matrix eingebettet.

Das Massenspektrum weist drei Signale bei m/z 1409,1, 1055,2 und 721,1 auf. Da in der Regel alle Analyten durch die MALDI einfach geladen werden, können diese Werte direkt in die Masse der jeweiligen Verbindungen übersetzt werden. Während der Au₂-Komplex mit einer Molmasse von 1055 Da sich basierend auf den Ergebnissen von Qian *et al.* direkt zuweisen lässt, mussten die übrigen Analyten erneut fragmentiert werden, um aus den Fragmenten eindeutigere Aussagen bezüglich der Zuweisung treffen zu können. Die Ergebnisse der MALDI-TOF-MS/MS-Untersuchung sind in Abbildung 21 gezeigt.

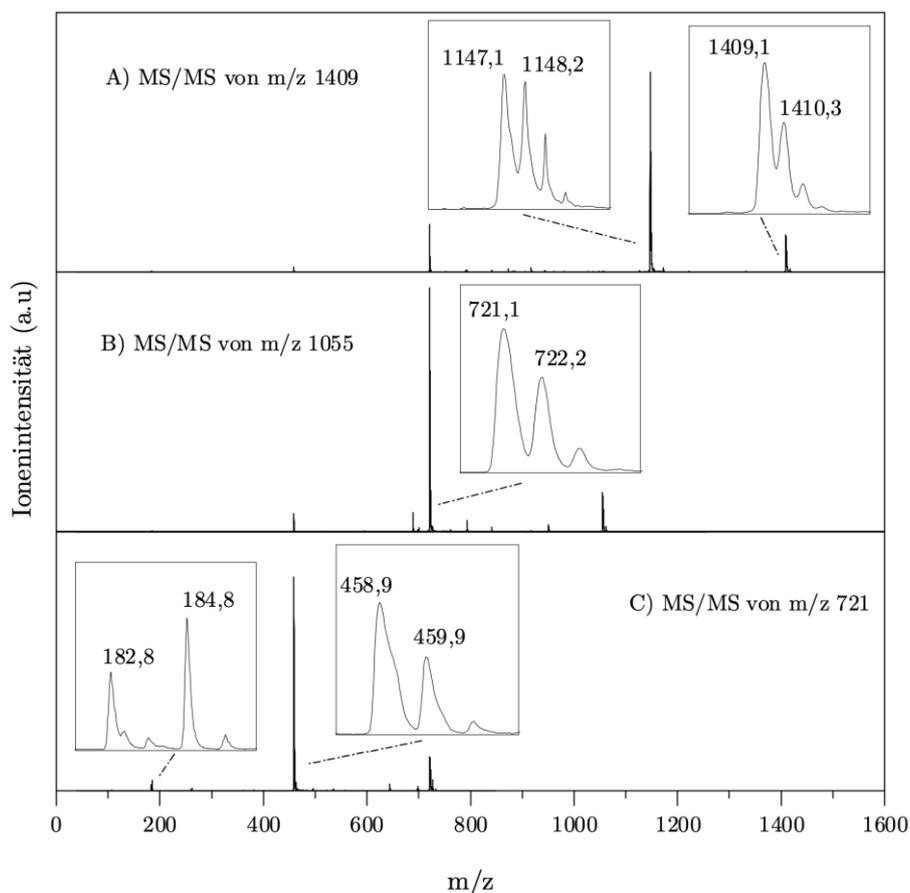


Abbildung 21: MALDI-TOF-MS/MS der extrahierten Au₂₅-Nanocluster, die ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Gezeigt sind Massenspektren, die aus der erneuten Fragmentierung der Analyten bei m/z A) 1409,1, B) 1055,2 und C) 721,1 erhalten wurden. Die extrahierte Probe wurde in eine DCTB Matrix eingebettet. Die Ladungszustände der jeweiligen Analyten wurden in einer vergrößerten Darstellung dem Abstand der Signale im Isotopenmuster entnommen.

Alle drei MS/MS-Spektren, die jeweils aus der Fragmentierung der 1409,1, 1055,2 und 721,1 Da Analyten erhalten wurden, weisen Gemeinsamkeiten auf. Jene vom 1055,2 (Au₂-Komplex) und dem 1409,1 Da Analyt weisen zwei gleiche Fragmente auf (721,1 und 458,9 Da), was zunächst eine ähnliche Molekülstruktur dieser Analyten andeutet. Zusätzlich deutet diese Beobachtung darauf hin, dass das bereits im ESI-Massenspektrum der Au₂₅-Nanocluster beobachtete Signal bei 721,1 Da (Abbildung 20) lediglich ein Produkt des Ionisationsprozesses und kein Bestandteil der ursprünglichen Probe ist. Dieses Fragment wiederum zerfällt ebenfalls zu einem 458,9 und 184,8 Da schweren Fragment. Wenn nun vom kleinsten Fragment beginnend an eine Zuweisung erfolgen soll, gilt es zu berücksichtigen welche Moleküle, Atome oder Ionen in der Synthese verwendet wurden und Bestandteil der gesuchten Analyten sein könnten. Zu diesen zählen: PET, TPP, Au, TOA⁺, Cl⁻, Br⁻. BH₃ wird nicht berücksichtigt, da die Bor-Gold Bindung nur in seltenen Fällen stabil ist, während halogenhaltige Au-Nanokristalle^[6] und Verbindungen wie H[AuCl₄] \cdot 3H₂O bekannt sind. In Betracht gezogen sollten jedoch zusätzlich Sauerstoffatome, da diese als molekularer

Sauerstoff so wie andere Radikale eine essenzielle Rolle bei dem Thiolätzprozess einnehmen.^[52] In Tabelle 2 ist eine Übersicht dargestellt, in der verschiedene zu berücksichtigende Analyten und ihre Massenabweichung zur gemessenen Masse aufgelistet sind.

Tabelle 2: Zusammenfassung aller Summenformeln, die sich aus oben genannten Molekülen, Atomen und Ionen zusammensetzen. Berücksichtigt wurden Summenformeln, die aus (Element/Gruppe)Anzahl wie folgt aufgebaut sein konnten: (Au)1-5, (PC18H15)0-5, (O)0-5, (SC8H9)0-5, (Cl)0-5, (Br)0-5.

Summenformel	Monoisotopische Masse [Da]	Abweichung zu 184,8 und 182,8 Da [Da]
$[P(C_6H_5)_2]^+$	185,0	+ 0,2
$[P(C_6H_4)_2]^+$	183,0	+ 0,2
		Abweichung zu 458,9 Da [Da]
$[AuTPP]^+$	459,0	+ 0,1
		Abweichung zu 721,1 Da [Da]
$[AuTPP_2]^+$	721,1	0
		Abweichung zu 1409,1 Da [Da]
$[Au_3TPP_3O_2]^+$	1409,1	0
$[Au_2BrCl_2O_5TPP_3]^+$	1409,0	- 0,1
$[AuCl_4PET_4TPP_2]^+$	1409,1	0
		Abweichung zu 1147,1 Da [Da]
$[Au_3TPP_2O_2]^+$	1147,0	0

Ausgehend von der bekannten Summenformel des Au₂-Komplexes $[Au_2TPP_2PET]^+$, lassen sich die Fragmente bei 721,1 und 458,9 Da jeweils $[AuTPP_2]^+$ und $[AuTPP]^+$ zuweisen. Ferner können die Fragmente mit der Masse 184,8 und 182,8 Da in Anlehnung an die Arbeit von Williams *et al.* den Ionisationsprodukten des TPP zugewiesen werden.^[55] Für die Zuweisung des 1409,1 Da Analyts müssen die in Frage kommenden Molekülstrukturen näher betrachtet werden. Zur berücksichtigen ist jedoch, dass die Summenformel des 1409,1 Da Analyts aufgrund der gleichen Fragmentierungsprodukte ähnlich zu jener des Au₂-Komplexes sein muss. Da die beiden anderen in Frage kommenden Molekülstrukturen weder dieses Kriterium erfüllen noch plausibel sind, kann aus dem MS/MS-Spektrum gefolgert werden, dass der 1409,1 Da Analyt ein $[Au_3TPP_3O_2]$ Molekül ist, dessen genauer Ladungszustand unbekannt ist. Diese Zuweisung wird zusätzlich von dem $[Au_3TPP_2O_2]^+$ Fragment gestützt, welches durch Abspaltung eines TPP Moleküls entstanden sein konnte.

Aus den MALDI-TOF-MS Ergebnissen, kann gefolgert werden, dass die Au₂₅-Nanocluster-Lösung neben dem Au₂-Komplex einen weiteren, bislang nicht bekannten Au₃-Komplex beinhaltet. Da ein Signal des Au₃-Komplexes in der ESI-MS der intensiv aufgereinigten Probe nicht beobachtet wurde, kann gefolgert werden, dass dieser durch die mehrfache DCM/Hexan-Aufreinigung abgetrennt werden kann. Ferner kann aus der Fragmentierung des Au₂- und Au₃-Komplexes zum [AuTPP₂]⁺ Fragment im MS/MS-Experiment gefolgert werden, dass dieses kein Bestandteil der Au₂₅-Nanocluster-Lösung, sondern lediglich ein Ionisationsprodukt der Au₂- und Au₃- Komplexe ist.

Nachdem die Au₂- und Au₃-Komplexe als Nebenprodukte der Synthese identifiziert wurden, galt es im nächsten Schritt diese von der Au₂₅-Nanocluster-Lösung abzutrennen. Eine klassische Methode ein Stoffgemisch aufzutrennen, stellt die Chromatographie dar. Zahlreiche Publikationen von Negishi *et al.* zeigten bereits, dass Nanocluster unterschiedlicher Ligandenzusammensetzungen, Ladungszustände und Kerngrößen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl. HPLC) chromatographisch aufgetrennt werden können.^[56] Ihre Untersuchungen fokussierten sich jedoch auf die Auftrennung von Gemischen bestehend aus Nanoclustern mit einer Masse von 8 bis zu 108 kDa. Ob die dort beschriebene HPLC-Methode sich auf die Auftrennung derart kleiner, 1-2 kDa sowie 8 kDa schwerer Nanocluster übertragen lässt, sollte im Folgenden untersucht werden. Ferner wurde bislang nicht untersucht, ob die HPLC sich für die Auftrennung von Haupt- und Nebenprodukten einer Nanocluster-Synthese eignet.

Negishi *et al.* untersuchten die Auftrennung Thiol-stabiler Nanocluster, die mit einer Masse von 8 kDa (entspricht [Au₃₈(SR)₂₄] und höher) in der Regel keine effektive Gesamtladung aufweisen.^[43] Da diese dadurch im Gegensatz zum Au₂₅-Nanocluster löslich, beziehungsweise kolloidal stabil in unpolaren Lösungsmitteln sind, musste in dieser Arbeit eine neue HPLC-Methode entwickelt werden. Unter Berücksichtigung der Gesamtladung der aufzutrennenden Komponenten [AuTPP₂PET]⁺ und [Au₂₅TPP₁₀PET₅X₂]²⁺ und ihrer Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wurde ein linearer Acetonitril/Wasser-Gradient (50:50 → 95:5) gewählt. Entsprechend wurde eine Umkehrphase-Chromatographiesäule mit einer stationären Phase, die vergleichsweise unpolar ist, verwendet. Die Polarität des Säulenmaterials wurde dabei durch die Länge der Kohlenstoffkette im Silanmolekül (hier: C18), das an der Kieselgeloberfläche gebunden ist,

bestimmt. Das Basispeak-Chromatogramm der Blind-Messung, das mithilfe eines ESI-TOF-Massenspektrometers aufgezeichnet wurde und der über die Zeit gemessene Druck als auch der eingestellte Anteil von Acetonitril und Wasser in der mobilen Phase sind in Abbildung 22 dargestellt.

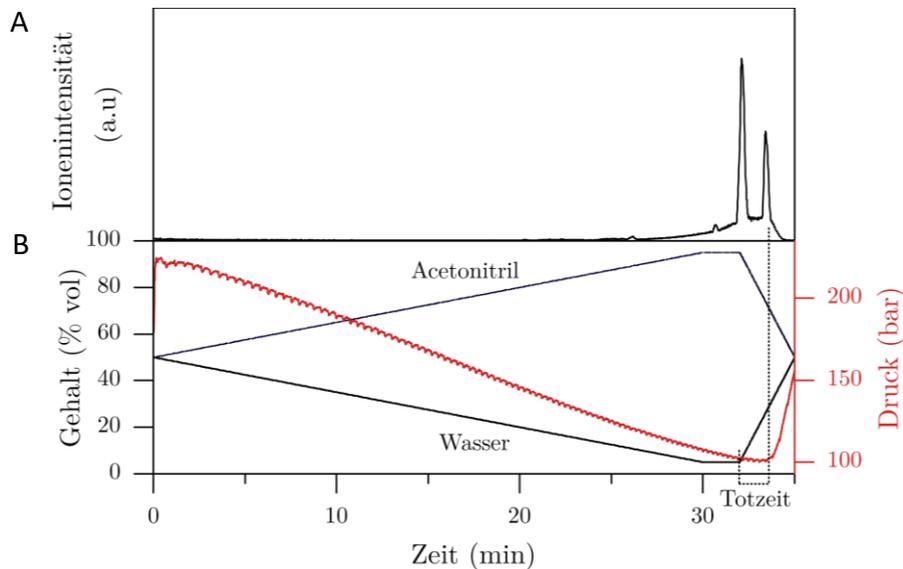


Abbildung 22: Blind-Messung: A) Basispeak-Chromatogramm (BPC). B) Anteil von Acetonitril und Wasser in der mobilen Phase in % vol und der gemessene Druck als Funktion der Retentionszeit.

Zunächst kann der Darstellung entnommen werden, dass der gemessene Druck mit steigendem Acetonitril-Gehalt sinkt. Dies geht mit dem notwendigen Druck einher, der für die Erhaltung der Flussrate beim Durchfluss einer polaren mobilen Phase durch die unpolare stationäre Phase der HPLC-Säule benötigt wird. In der Darstellung ist zusätzlich zu erkennen, dass der Druck erst 2 min nach erneuter Einstellung des 50:50 Gradienten (32 min) bei 34 min ansteigt, wodurch die Totzeit der Apparatur abgeschätzt werden kann (2 min). Anhand des BPCs ist zu erkennen, dass die Ionenintensität ab 25 min allmählich ansteigt und nach kurzweiligem Anstieg, in Form von zwei Peaks, nach 34 min erneut auf null sinkt. Aus dieser Blind-Messung kann geschlossen werden, dass Verunreinigungen in der Säule vorhanden sind, die bei einem Acetonitril-Gehalt von 95 % vol eluiert werden. Das Eluieren solcher Verunreinigungen war jedoch zu erwarten, da die Einstellung eines Acetonitril-Gehalts von 95 % vol unüblich und hoch ist, jedoch wie sich später zeigen wird, essenziell für die chromatographische Auftrennung des Au₂₅-Nanoclusters und der Au₂- und Au₃- Komplexe ist. Im nächsten Schritt wurde mit der gleichen Methode eine stark verdünnte Lösung der Au₂₅-Nanocluster, die vorher einmalig mit der DCM/Hexan-Methode gewaschen wurde, mittels einer Spritze in die HPLC-Säule eingebracht. Das dadurch erhaltene BPC ist in

Abbildung 23A dargestellt. Dieses ähnelt dem BPC der Blindprobe zu späteren Retentionszeiten, weist jedoch bei 7 und 15 min zwei neue distinkte Signale auf. Anhand eines extrahierten Ionenchromatogramms (EIC) kann die Masse in m/z der jeweiligen Komponenten aufgezeigt werden. Die EICs wurden aus dem BPC extrahiert und für m/z 1055,15; 1409,13; 4152,11; 4174,10 und 4196,57 mit einer Toleranzgrenze von m/z 0,5 in Abbildung 23B dargestellt. Diese entsprechen jeweils den Au_2 - und Au_3 -Komplexen sowie dem $[Au_{25}TPP_{10}PET_5X_2]^{2+}$ Nanocluster mit jeweils $X_2 = Cl_2, BrCl$ und Br_2 .

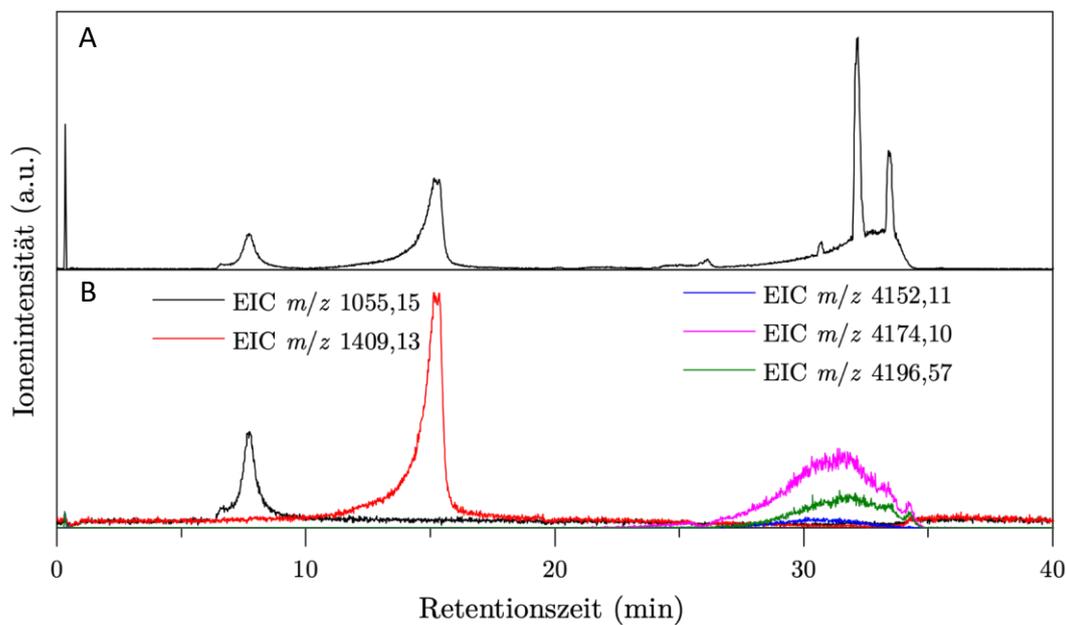


Abbildung 23: A) Basispeak-Chromatogramm (BPC). B) Daraus extrahierte Ionenchromatogramme (EIC) für die abgebildeten m/z -Werte. Die EIC wurden für die dargestellten m/z -Werte mit einem Toleranzbereich von $\Delta 0,5$ extrahiert.

Anhand der extrahierten Ionenchromatogramme wird ersichtlich, dass der Au_2 -Komplex zuerst eluiert wird und anschließend der Au_3 -Komplex. Die Form dieser EIC deutet auf eine gelungene chromatographische Auftrennung hin. Nach 25 min oder bei einem hohen Acetonitril-Gehalt wird der Au_{25} -Nanocluster in seinen drei Modifikationen eluiert. Die entsprechenden EIC erstrecken sich jedoch anders als jene der Au_2 - und Au_3 -Komplexe, über einen deutlich längeren Retentionszeitraum von 25 bis 35 min. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Au_{25} -Nanocluster so stark mit dem Säulenmaterial wechselwirken, sodass diese nur schwer eluiert werden können. Aufgrund der knappen Messzeit am ESI-TOF-Massenspektrometer konnte die Methode jedoch nicht weiter verbessert werden.

Aufgrund der geringen Probenmengen, die in der analytischen HPLC eingesetzt werden können, dient diese lediglich Analyse Zwecken und stellt damit keine Auftrenntechnik dar. Die

Fraktionierung eines Stoffgemischs kann jedoch mithilfe einer präparativen HPLC gekoppelt mit einem Fraktionssammler erreicht werden. Für die Methodenentwicklung für eine präparative HPLC dienen maßgeblich die Methode und Ergebnisse aus der analytischen HPLC, was die Bedeutung der erzielten Ergebnisse unterstreicht. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die HPLC nach weiteren Verbesserungen der Methode eine vielversprechende Technik zur Auftrennung von anorganischen Nebenprodukten und dem Hauptprodukt einer Nanocluster-Synthese angewendet werden könnte.

Eine Weiterentwicklung der HPLC-Methode und Übertragung auf die präparative HPLC wurde jedoch nicht verfolgt, da beim Vorversuch zur HPLC eine neue und deutlich einfachere Auftrennmethode entdeckt wurde. Als Vorversuch zur HPLC wurden Aliquoten der Au₂₅-Nanocluster-Lösung im Vakuum eingedampft und anschließend erneut in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch unterschiedlicher Zusammensetzung gelöst. Dabei konnte beobachtet werden, dass ein Lösungsmittel-gemisch mit hohem Acetonitril-Anteil sich gelblich färbte, während mit steigendem Wasser-Anteil sich die Au₂₅-Nanocluster kaum lösen ließen. Ausgehend von der Beobachtung in der HPLC, in der eine Elution der Au₂- und Au₃-Komplexe bei einem Acetonitril-Gradienten von 60 bis 70 % zu erkennen war, stellte sich daher die Frage, ob diese selektiv mit einem Lösungsmittelgemisch bestimmter Zusammensetzung herausgelöst werden können.

Um diese Fragestellung zu beantworten, wurde eine ESI-TOF-MS Untersuchung von drei Proben durchgeführt: Zwei Proben, die jeweils ein und acht Mal mit DCM/Hexan aufgereinigt wurden und eine Probe, die nach der DCM/Hexan-Aufreinigung, im festen Zustand mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (2/8 v/v) inkubiert und nach Abtrennung der flüssigen Phase, erneut in Methanol gelöst wurde. Die Massenspektren dieser Proben sind in Abbildung 24 dargestellt.

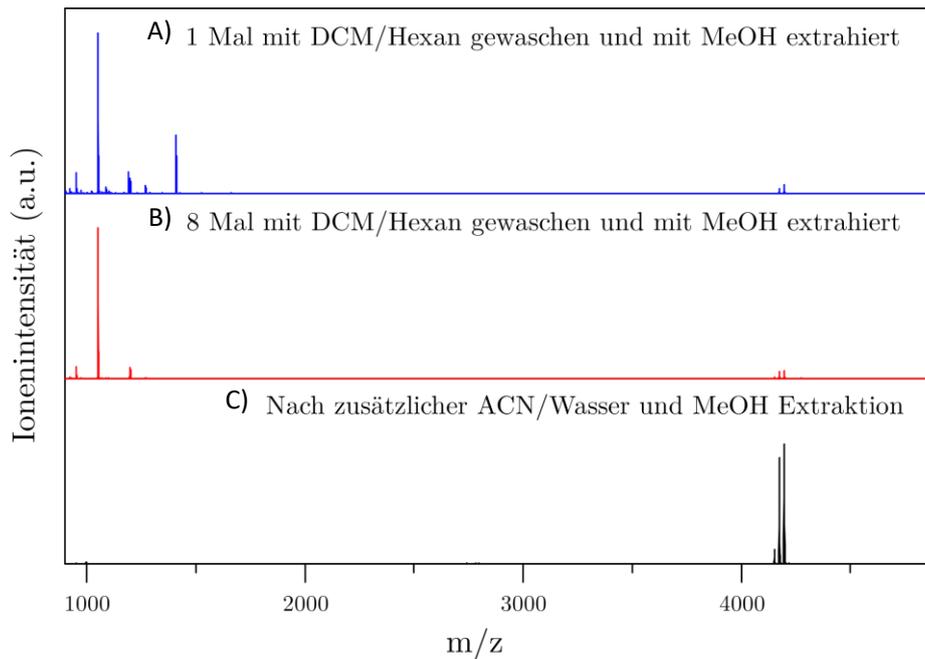


Abbildung 24: Selektive Fällung: ESI-TOF-Massenspektrum einer Au₂₅-Nanocluster-Lösung, die A) 1 Mal mittels Lösen in DCM und Präzipitation durch Hexan aufgereinigt wurde, B) 8 Mal und C) anschließend in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch inkubiert und danach erneut in Methanol gelöst wurde.

Im Einklang mit den HPLC-MS Ergebnissen (Abbildung 23) weist das erhaltene Massenspektrum der ein Mal gewaschenen Probe (Spektrum A) zwei intensive Signale bei m/z 1055 und 1409 auf, die jeweils den Au₂- und Au₃-Komplexen zugeordnet werden können. Weiterhin ist zu erkennen, dass ein wiederholtes Waschen mit DCM/Hexan zur Abtrennung des Au₃-Komplexes führt, was an dem Verschwinden des Signals bei m/z 1409 zu erkennen ist (Spektrum B). Auffällig in beiden Massenspektren ist jedoch die geringe Intensität des Au₂₅-Nanoclusters im m/z -Bereich von 4150 bis 4200. Wurde jedoch anschließend zur DCM/Hexan-Aufreinigung eine Inkubation mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch durchgeführt und nach Abtrennung dieser Lösung die Nanocluster erneut in Methanol gelöst, konnte eine gravierende Änderung im Massenspektrum beobachtet werden: Das Massenspektrum weist neben den Signalen des Au₂₅-Nanoclusters keine weiteren Signale auf (Abbildung 24C). Folglich können Au₂- und Au₃-Komplexe mit dieser simplen Methode von den Au₂₅-Nanoclustern abgetrennt werden. Die Abtrennung der Au₂- und Au₃-Komplexe vom Au₂₅-Nanocluster ließ sich ebenfalls spektroskopisch beobachten (Abbildung 25).

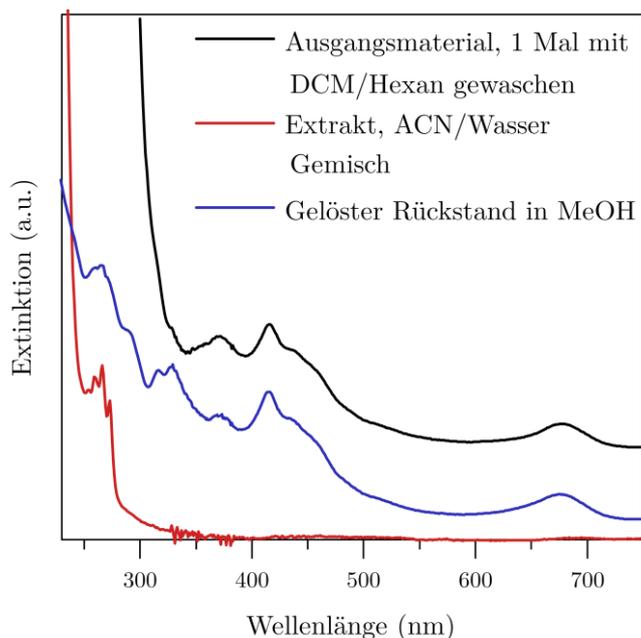


Abbildung 25: Extinktionsspektren des Ausgangsmaterials, des Extrakts und des gelösten Rests. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein y-Versatz eingefügt.

In schwarz dargestellt ist das Extinktionsspektrum der Au₂₅-Nanocluster-Lösung, die ein Mal mit DCM/Hexan gewaschen und mit Methanol extrahiert wurde. Dieses weist bei kürzeren Wellenlängen einen breiten Peak bei 371 nm auf und steigt anschließend stetig mit einem typischen Verlauf auf, der in anderen Publikationen (Abbildung 15) ebenfalls beobachtet wurde. Das Extinktionsspektrum der Au₂- und Au₃-Komplexe, die mit einem Acetonitril/Wasser-Lösungsmittelgemisch abgetrennt wurden, ist in Rot dargestellt und weist deutlich ausgeprägte Peaks auf. Diese befinden sich bei 266 und 273, sowie bei 254 und 260 nm. Erstere können basierend auf den Ergebnissen von Qian *et al.* dem Au₂-Komplex zugeordnet werden.^[13] Da aus den MS/MS-Untersuchungen bekannt ist, dass die zweite Hauptkomponente der Au₃-Komplex ist, können die zwei übrigen Peaks bei 254 und 260 nm diesem zugeordnet werden. Das Extinktionsspektrum der Au₂₅-Nanocluster, die nach der Acetonitril/Wasser-Inkubation mit Methanol erneut extrahiert wurden, weist deutlich mehr Feinstruktur im Vergleich zum schwarz dargestellten Spektrum auf. Dieses weist zwei ausgeprägte Peaks bei 329 und 315 nm auf, die in der ursprünglichen Probe durch die Absorption der Au₂- und Au₃-Komplexe überdeckt waren. Die Spektren unterstützten folglich die Ergebnisse aus der ESI-MS-Messung und zeigen auf, dass eine zusätzliche Inkubation mit einem Acetonitril/Wasser-Lösungsmittelgemisch erlaubt, hochreine Au₂₅-Nanocluster zu extrahieren.

1.4 Zusammenfassung

Die Synthese der Au₂₅-Nanocluster wurde in dieser Arbeit behandelt, um die bereits in der Literatur vorgestellten Ergebnisse um wesentliche Erkenntnisse zu ergänzen. Gründe hierfür lagen in dem immensen Einfluss von Wasserrückständen beim Phasentransfer der Goldvorläuferverbindung und der zu kurz andauernden Thiol-Ätzreaktion, deren Bedeutung bislang unerkannt blieb, jedoch das Endprodukt der Synthese maßgeblich bestimmten. Zusätzlich wies das Endprodukt zahlreiche organische als auch anorganische Verunreinigungen in Form von TPP-Oxid, [AuTPPX], Au₂- und Au₃-Komplexen auf.

All diese Punkte wurden in diesem Kapitel schrittweise thematisiert und optimiert, indem zunächst durch simple Handgriffe die TOA[AuCl₄] Lösung ohne sichtbare Wasserrückstände von der wässrigen Phase abgetrennt wurde (Details in Abschnitt 3.3.1). Infolgedessen wies das Produkt der ersten Synthesestufe ein reproduzierbares Extinktionsspektrum und eine Partikelgrößenverteilung auf (Abbildung 16), die essenziell für das Endprodukt der anschließenden Thiol-Ätzreaktion war. Diese wurde daraufhin unter Zuhilfenahme der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt, wobei sich zeigte, dass die Thiol-Ätzreaktion nach den publizierten vier oder zwölf Stunden nicht abgeschlossen war. Insgesamt erwies sich die spektroskopische Verfolgung der Thiol-Ätzreaktion als besonders nützlich, da dadurch das Ende der Reaktion festgestellt werden konnte. Dies war von Bedeutung, da die Ätzdauer in verschiedenen Reaktionsansätzen schwankte, was in Verbindung mit den Wasserrückständen in der [AuTPPX] Suspension gebracht wurde. Die Verwendung von wasserfreiem und umkristallisierten [AuTPPX] war daher eine vielversprechende Alternative. In äquimolaren Mengen zum H[AuCl₄] \cdot 3H₂O führte die Synthese jedoch nicht zum gewünschten Endprodukt und bedarf weiteren Optimierungen in zukünftigen Forschungsvorhaben.

Nachdem die Synthese dahingehend optimiert wurde, sodass diese reproduzierbar war, in hohen Ausbeuten (40 %) und in einem Endprodukt ohne größere Nanokristalle resultierte, wurde die postsynthetische Aufreinigung behandelt. Im Gegensatz zu anderen Publikationen, in denen Agglomerate der Au₂₅-Nanocluster durch Nicht-Lösungsmittel wie Hexan und Wasser aufgereinigt wurden, wurde in der vorliegenden Arbeit eine neue Methode entwickelt. Diese sollte dem Einschluss von Verunreinigungen in den Agglomeraten entgegenwirken und implizierte das Auflösen der Nanocluster in Dichlormethan und eine anschließende Präzipitation durch Hexan. Die Vorteile dieser Aufreinigungsmethode wurden anhand von ³¹P

und ^1H NMR-Spektren diskutiert (Abbildung 18). Durch die neu entwickelte Aufreinigungsmethode gelang es schließlich erstmals eine Au_{25} -Nanocluster-Lösung frei von TPP-Oxid, ungebundenem TPP oder PET sowie dem Reaktionsedukt $[\text{AuTPPX}]$ zu erhalten. Ausgangspunkt für die anschließende Untersuchung anorganischer Verunreinigungen in der Au_{25} -Nanocluster-Lösung war die Betrachtung des Massenspektrums unterhalb von m/z 2500 – ein Teil des Spektrums, der in bisherigen Publikationen nicht gezeigt war. In diesem Massenbereich konnte beobachtet werden, dass die Intensität des Au_2 -Komplexes im Vergleich zum Au_{25} -Nanocluster unerwartet hoch war (Abbildung 19). Mithilfe einer MALDI-MS/MS-Untersuchung konnte ein zusätzliches Nebenprodukt der Thiol-Ätzreaktion identifiziert werden. Dieses war ein bislang unbekannter Au_3 -Komplex mit der Summenformel $[\text{Au}_3\text{TPP}_3\text{O}_2]$ (Ladungszustand unbekannt) (Abbildung 21), welcher jedoch durch die DCM/Hexan Aufreinigung abgetrennt werden konnte (Abbildung 24). In einem Vorversuch zur HPLC konnte schließlich eine simple Methode zur Abtrennung des Au_2 -Komplexes gefunden werden: Indem das eingetrocknete Endprodukt der Synthese mit einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (2/8 v/v) inkubiert wurde, konnten die Au_2 - und Au_3 -Komplexe vollständig abgetrennt werden, was mithilfe der Massenspektrometrie (Abbildung 24) und UV-Vis-Spektroskopie (Abbildung 25) aufgezeigt werden konnte.

Die HPLC-Methode wurde jedoch nicht weiterentwickelt oder auf die präparative Auftrennung des Stoffgemischs übertragen. Ausgehend von den bislang erzielten Ergebnissen und unterschiedlichen Retentionszeiten der Komponenten konnte jedoch festgehalten werden, dass nach einer Optimierung der Wechselwirkung zwischen den Au_{25} -Nanoclustern und dem Säulenmaterial, die präparative HPLC eine viel-versprechende Methode zur Abtrennung von anorganischen Nebenprodukten und dem Hauptprodukt einer Nanocluster-Synthese werden kann.

Die hochreinen Au_{25} -Nanocluster wurden anschließend als dünner Film abgeschieden und im folgenden Kapitel im Hinblick auf ihre opto-elektronischen Eigenschaften untersucht.

2 Opto-elektronische Eigenschaften von Au-Nanocluster-Filmen

2.1 Einleitung und Zielsetzung

Edelmetall-Nanocluster befinden sich bereits seit Jahrzehnten in der Anwendung. Als Weiterentwicklung des Zwei-Wege-Katalysators, entstand 1980 der Drei-Wege-Katalysator, der neben der Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zu Kohlenstoffdioxid und Wasser, ebenfalls Stickoxidverbindungen zu molekularem Stickstoff umsetzen konnte.^[57] Edelmetallpartikel von Platin oder Palladium immobilisiert auf oxidischen Trägermaterialien waren dabei das katalytisch aktive Zentrum und besaßen bei Partikelgrößen im einstelligen Nanometerbereich die höchste Zersetzungsrate von Schwefel und Umsetzung von Stickoxidverbindungen.^[58] Au-Nanokristalle kamen als Katalysatoren aufgrund der Auffassung, dass das Material kaum katalytische Aktivität aufwies, erst spät zum Einsatz. Als vielversprechendes Material erwiesen sich Au-Nanokristalle erst, als entdeckt wurde, dass diese bei milden Temperaturen und Drücken die Aktivierung von molekularem Sauerstoff und damit die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffverbindungen ermöglichen.^[59]

Atomar-präzise Liganden-stabilisierte Au-Nanocluster wurden ebenfalls im Hinblick auf ihre Eigenschaften als homogene Katalysatoren und auf Trägermaterialien untersucht. Einerseits zeigte sich, dass organische Monolagen von Liganden in den meisten katalytischen Systemen als Katalysator-Gift fungieren und den Kontakt zwischen dem Reaktanden und der Metalloberfläche verhinderten. Andererseits zeigte sich, dass Liganden die Aktivität und Selektivität in speziellen Fällen erhöhen konnten und, dass aufgrund der atomaren Präzision, Au-Nanocluster ein neuartiges Modellsystem darstellen, mit dem fundamentale Fragestellungen katalytischer Prozesse beantwortet werden könnten.^[60]

Über die Katalyse hinaus, wurden Au-Nanocluster ebenfalls im Hinblick auf eine Implementierung in elektronischen Bauelementen untersucht. Ihre gegenüber Nanokristallen verringerte Größe resultiert dabei in einer von zahlreichen Eigenschaften, die assemblierte Nanokristalle als aktives Material besonders interessant machen. Denn neben der Möglichkeit zur kostengünstigen Lösungsprozessierung solcher Materialien, ist der größte Vorteil gegenüber klassisch präparierten Materialien für elektronische Anwendungen, dass die Partikelgröße von Nanokristallen in einer Kolloidsynthese gezielt eingestellt werden kann. Die damit einhergehenden physikalischen Eigenschaften der Nanokristallbausteine bestimmen

maßgeblich jene des Assemblats, wobei im Fall von Nanoclustern diese bislang durch die Coulomb-Blockade geprägt waren. Beobachtet werden konnte dies sowohl in assemblierten Au₅₅-Nanoclustern als auch in einem Film von gesputterten etwa 0,8 nm großen Au-Nanoclustern, die in einer Schicht von Pentacen eingebettet wurden.^[31, 61] Es zeigte sich jedoch, dass zur Verringerung möglicher Leitungspfade Au₅₅-Nanocluster in einer quasi-eindimensionalen Struktur assembliert werden mussten, um einen Coulomb-Blockade dominierten Ladungstransport zu bewirken. Zweidimensional ausgedehnte Filme von Au₅₅-Nanoclustern, obgleich hoch-geordnet präpariert, wiesen hingegen keine Coulomb-Blockade auf.^[62] Eine zur Bauteiloptimierung notwendige Erhöhung der Kopplung durch eine Kreuzverlinkung führte ebenfalls zum Verlust der Coulomb-Blockade.^[63] In nachfolgenden Untersuchungen konnten daher keine anwendungsrelevanten Eigenschaften gefunden werden, weshalb diese lediglich fundamentaler Natur waren und auf die Untersuchung des Ladungstransportmechanismus abzielten.^[32]

Im Gegensatz hierzu wies die Pentacen/Nanocluster-Hybridstruktur nicht nur eine klar ausgeprägte treppenförmige Strom-Spannungs-Kennlinie (engl. *Coulomb-staircase*) bei Raumtemperatur auf, sondern ermöglichte darüber hinaus die externe Modulierung des Stromflusses durch eine *Gate*-Elektrode. Eine solche Hybridstruktur kann daher als eine potentielle Anwendung für Einzelelektronentransistoren angesehen werden. Da jedoch die 0,8 nm großen Au-Nanocluster voneinander räumlich isoliert waren, spiegelten sich die kollektiven Eigenschaften miteinander koppelnder Au-Nanocluster in jenen der Hybridstruktur nicht wider.

Die Frage stellt sich daher, wie sich die elektronischen Eigenschaften des Systems entwickeln würden, wenn ein kontinuierlicher Film derart kleiner Au-Nanocluster gesputtert wird. Dieser würde zunächst metallische Eigenschaften aufweisen, weshalb jeder Nanocluster von einer elektrisch isolierenden Schicht umgeben sein müsste, um dies zu verhindern. Die Antwort auf diese Frage könnte analog gefunden werden, wenn ausgehend von einem kontinuierlichen Film von Au₅₅-Nanoclustern, die Clustergröße weiter verringert wird. Der Größenquantisierungseffekt würde nun stärker zum Tragen kommen und unterhalb einer bestimmten Clustergröße eine derart starke Öffnung der HOMO-LUMO Lücke bewirken, sodass diese anstelle der Coulomb-Blockade den Ladungstransport bestimmen würde.

Zur experimentellen Beantwortung dieser Fragestellung wurden Au₂₅-Nanocluster synthetisiert, deren Präparation und Aufreinigung in Abschnitt 1.3 umfassend behandelt wurden. Die Nanocluster wurden anschließend unter Verwendung verschiedener Abscheidungsverfahren auf Si/SiO₂-Substraten mit vorgefertigten Elektrodenstrukturen aufgebracht und anschließend im Hinblick auf ihre opto-elektronischen Eigenschaften untersucht. Aufgrund des unerwartet starken Effektes fokussierten sich die Untersuchungen zunächst auf den Einfluss von anorganischen und organischen Verunreinigungen im Au₂₅-Nanocluster-Film auf die Strom-Spannungs-Kennlinien. Im Anschluss wurde der Stromfluss zwischen den Elektroden durch eine *Backgate*-Elektrode und durch Bestrahlung mit Licht moduliert. Als Vergleichssysteme wurden zusätzlich Filme von Au₁₁- sowie sphärischen Au₂₅-Nanoclustern mit zwei unterschiedlichen Ladungszuständen untersucht.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind Bestandteil des Artikels „*Field effect and photoconduction in Au₂₅-Nanoclusters Films*“, der im Jahr 2019 in der Zeitschrift *Advanced Materials* erschienen ist.

2.2 Theoretische Grundlagen

2.2.1 Die Entstehung von Energiebändern in Festkörpern

In einem isolierten Atom können Elektronen diskrete Energieniveaus einnehmen, die für das Wasserstoffatom mithilfe des Bohr-Modells genau berechnet werden können.^[64] Sobald ein weiteres, oder viele Atome zur Bildung eines Feststoffs zusammengebracht werden, überlappen die äußeren Atomorbitale und wechselwirken miteinander, was zur Aufspaltung der Energieniveaus innerhalb der Atome führt. Infolgedessen bilden sich energetisch dicht beieinanderliegende Energieniveaus aus, was ab einer gewissen Anzahl von Atomen zur Bildung eines kontinuierlichen Energiebandes führt. In Abbildung 26A dargestellt, ist ein Energiediagramm, das die Ausbildung eines Bandes von möglichen Energieniveaus verdeutlicht, die bei Verringerung des interatomaren Abstandes bis hin zum Gleichgewichtsabstand a im Kristall eintritt.^[65]

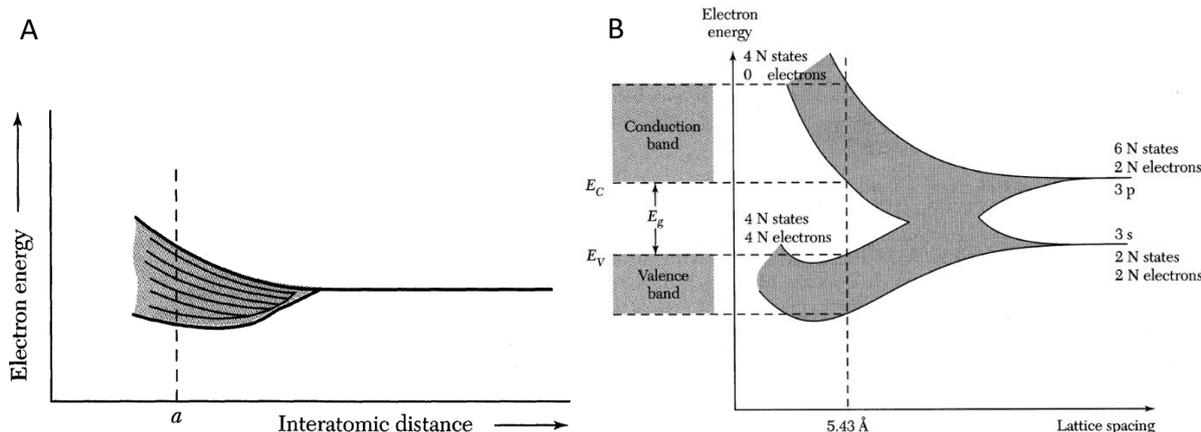


Abbildung 26: A) Energiediagramm, das die Ausbildung eines Bandes aus degenerierten elektronischen Zuständen bei Verringerung des interatomaren Abstandes verdeutlicht. B) Energiediagramm, das die Ausbildung von Energiebändern bei Verringerung des interatomaren Si-Si Abstandes veranschaulicht. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley.^[65]

Ein Energieband wird ebenfalls durch unbesetzte elektronische Zustände gebildet und als Leitungsband bezeichnet. Während in Metallen das Valenz- (mit Elektronen besetztes Band) und Leitungsband überlappen, bildet sich in einem Halbleiterkristall eine Zone aus, in der elektronische Zustände verboten sind. Diese Energielücke (engl. *energy gap*: E_g) liegt zwischen dem Valenzband und Leitungsband. Die Ausbildung dieser Energielücke ist am Beispiel von Silizium in Abbildung 26B veranschaulicht. Sobald N Siliziumatome sich einander annähern, hybridisieren die zuvor diskreten $3s$ und $3p$ Orbitale, bilden ein Valenzband mit $4N$ besetzten Zuständen und ein Leitungsband mit $4N$ unbesetzten Zuständen.

2.2.2 Ladungstransport in Festkörpern

Das Modell vom freien Elektronengas basiert auf der geringen Ionisationsenergie von Metallatomen und beschreibt die Gesamtheit der Valenzelektronen daher als leicht von den Atomrümpfen abtrennbar. Infolgedessen können sich Elektronen frei durch ein Kristallgitter bewegen, woraus die hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit von Metallen resultiert.^[66] Auf diesem Modell aufbauend, konnte der Ladungstransport in Metallen und das Ohmsche Gesetz klassisch mithilfe des Drude-Modells erstmals erklärt werden. Hierfür wurde betrachtet wie sich das Elektronengas verhält, wenn ein externes elektrisches Feld angelegt wird.^[67] Elektronen erfahren demnach eine Kraft, die ein Skalar aus Elementarladung e und der Kraft des elektrischen Feldes \vec{E} ist. Ihr Impuls \vec{p}_{Feld} nimmt durch das elektrische Feld mit der Zeit zu, was durch Gleichung 2.1 verdeutlicht wird.

$$\vec{F} = e \cdot \vec{E} = \frac{d\vec{p}_{\text{Feld}}}{dt} \quad 2.1$$

Das Drude-Modell berücksichtigt weiterhin, dass die Elektronen nicht beliebig beschleunigt werden können, sondern, dass Streuprozesse an Atomrümpfen und Gitterschwingungen stattfinden können. Ein Korrekturterm für den Impuls wird daher eingeführt, der die zeitliche Impulsänderung mit dem Impuls des Elektrons und der inversen Streurrate τ in Verbindung bringt.

$$\frac{d\vec{p}_{\text{Streuung}}}{dt} = \frac{\vec{p}}{\tau} \quad 2.2$$

Im stationären Fall ist die Summe der Zu- und Abnahme des Impulses gleich Null, woraus Gleichung 2.3 folgt.

$$\frac{d\vec{p}_{\text{Streuung}}}{dt} + \frac{d\vec{p}_{\text{Feld}}}{dt} = 0 \quad 2.3$$

Die Elektronengeschwindigkeit v ergibt sich daraus zu:

$$v = -e \frac{\tau \cdot \vec{E}}{m^*} \quad 2.4$$

wobei m^* die effektive Masse ist. Aus Gleichung 2.4 und der Definition der Stromdichte \vec{j} :

$$\vec{j} = n \cdot e \cdot \vec{E} \quad 2.5$$

mit der Anzahl Ladungsträger n folgt unter Verwendung Leitfähigkeit σ das Ohmsche Gesetz:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \text{ mit } \sigma = \frac{e^2 \cdot n \cdot \tau}{m^*} \quad 2.6$$

und unter Verwendung der Mobilität μ , eine zentrale Gleichung der Halbleiterphysik.

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu \text{ mit } \mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad 2.7$$

2.2.3 Klassische und quantenmechanische Betrachtung des Ladungstransports in Halbleiter-Halbleiter- und Metall-Halbleiter-Übergängen

Nun wo die elektronische Struktur von Metallen und Halbleitern sowie der Ladungstransport in Festkörpern behandelt wurden, folgt eine Betrachtung der bei der Kontaktierung von p-

und n-dotierten Halbleitern sowie von Metallen und Halbleitern eintretenden Phänomene. Betrachtet man räumlich voneinander getrennte p- und n-Typ-Halbleiterstücke, so liegt das Fermi-Niveau E_F jeweils im p-Gebiet knapp oberhalb der Valenzbandkante E_V und im n-Gebiet knapp unterhalb der Leitungsbandkante E_C , was in Abbildung 27A verdeutlicht wird. Werden diese beiden Halbleiterstücke nun miteinander in Kontakt gebracht, so diffundieren Ladungsträger, um den Ladungs-trägergradienten auszugleichen.

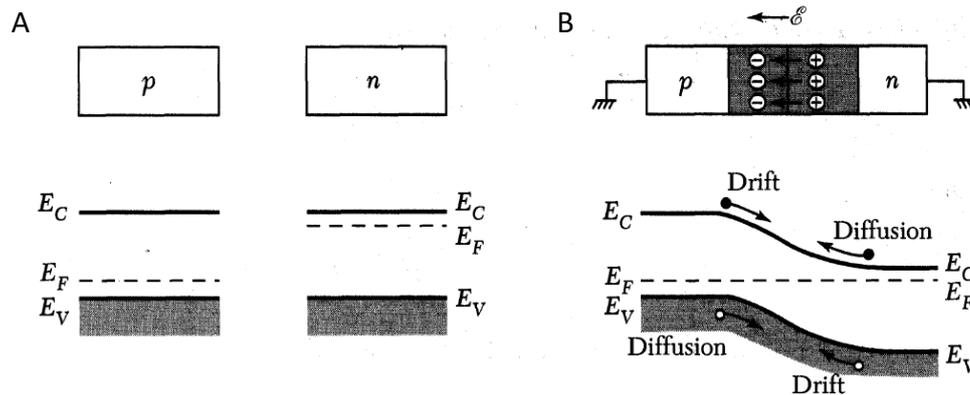


Abbildung 27: Schematisches Banddiagramm eines p- und n-Typ-Halbleiters A) bevor und B) nachdem diese miteinander in Kontakt gebracht wurden und sich ein Gleichgewicht bezüglich der Ladungsträgerkonzentration in der RLZ eingestellt hat. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley.^[65]

Dieser Diffusionsstrom fließt solange, bis sich ein Gleichgewicht bezüglich der Ladungsträgerkonzentration und damit ein konstantes Fermi-Niveau im gesamten Material eingestellt hat (Abbildung 27B). Da Atomrümpfe unbeweglich sind, verbleiben diese als geladene Akzeptor- und Donor-Ionen nahe der Verbindungsstelle jeweils im p- und n-Typ-Halbleiter, was zur Ausbildung einer Raumladungszone (RLZ) führt.^[68]

Betrachtet man nun die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts, wenn ein idealer Halbleiter ohne Oberflächenzuständen oder anderen Anomalien mit einem Metall mit höherer Austrittsarbeit in Kontakt gebracht wird, so existiert zunächst eine Potentialbarriere (Abbildung 28). Diese ergibt sich aus der Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls ϕ_m und der Elektronenaffinität des Halbleiters χ und hat eine Höhe von:

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi) \quad 2.8$$

mit der Elementarladung q .

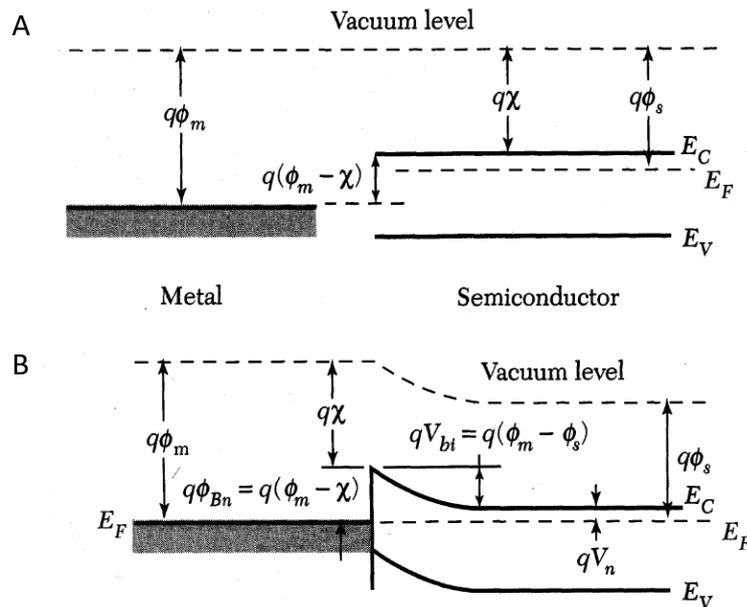


Abbildung 28: Schematisches Banddiagramm eines Metalls und n-Typ-Halbleiters A) bevor und B) nachdem diese miteinander in Kontakt gebracht wurden und sich ein Gleichgewicht bezüglich der Ladungsträgerkonzentration in der RLZ eingestellt hat. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley.^[65]

Die dadurch entstehende Potentialdifferenz von $q\phi_{Bn}$ wird anschließend durch einen Elektronenfluss vom Leitungsband des Halbleiters in das Metall ausgeglichen. Dabei stellt sich auf der Halbleiterseite eine RLZ und damit eine ähnliche Situation wie auf einer Seite des pn-Übergangs ein, während an der Metalloberfläche Elektronen akkumulieren. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wird schließlich der weitere Elektronentransport vom Leitungsband des Halbleiters zum Metall durch eine Potentialbarriere der Höhe qV_{bi} behindert. Diese ergibt sich aus:

$$qV_{bi} = q(\phi_{Bn} - V_n) \quad 2.9$$

mit $V_n = E_C - E_F$. Aufgrund dieser Potentialbarriere, die auch Schottky-Barriere genannt wird, weist der Schottky-Kontakt einen gleichrichtenden Charakter auf. Wird eine negative Spannung an der Halbleiter-Seite angelegt, so werden Elektronen in die RLZ gedrängt, wodurch die Potentialbarriere verkleinert wird. Infolgedessen fließt der Strom, auch bei weiterer Erhöhung der Spannung. Wird eine positive Spannung an der Halbleiter-Seite angelegt (Sperrichtung), so verhindert die Potentialbarriere den Stromfluss bis eine sog. Durchbruchspannung angelegt wird, was zumeist zur Zerstörung des Bauelements führt. Die aus diesem gleichrichtenden Charakter resultierende Strom-Spannungs-Kennlinie ist stark von der Höhe der Schottky-Barriere abhängig und für eine relativ schwach ausgeprägte in

Abbildung 29A dargestellt. Ebenfalls abgebildet ist die Kennlinie eines Ohmschen Kontakts. Im Gegensatz zum Schottky-Kontakt, weisen Ohmsche Kontakte einen vernachlässigbar kleinen Widerstand am Metall-Halbleiter Kontakt und eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie auf (Abbildung 29B).

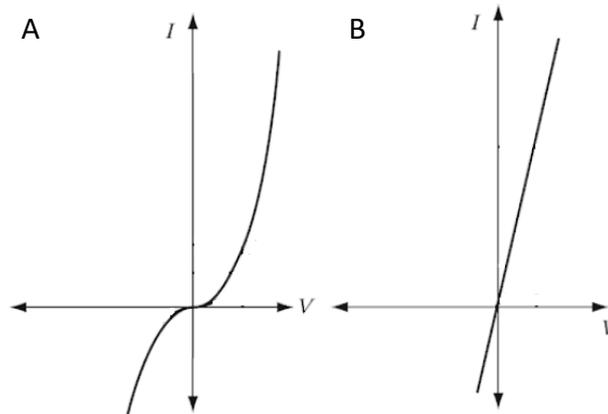


Abbildung 29: Kennlinie eines A) Schottky-Kontakts und B) eines Ohmschen Kontakts. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization“. Copyright (2011) CRC Press.^[69]

Eine klassische Möglichkeit eine solche Potentialbarriere und den damit einhergehenden Kontaktwiderstand zu überwinden, ist das thermisch aktivierte *Hopping*. Ausgehend vom äquilibrierten Schottky-Kontakt muss zunächst eine externe Spannung angelegt sein, um erneut eine Differenz des E_F in den jeweiligen kontaktierten Materialien zu erreichen, was in Abbildung 30 verdeutlicht ist. Die für den Ladungstransport notwendige Energie lässt sich für ein Elektron aus der Fermi-Dirac Statistik ableiten. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit $f(E)$, dass ein Elektron einen bestimmten Zustand entsprechend der Energie E besetzt, wie folgt definiert:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad 2.10$$

wobei k die Boltzmann Konstante, T die absolute Temperatur und E_F die Fermi-Energie ist. Entsprechend dieser Fermi-Verteilungsfunktion besteht bei genügend hohen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron genügend Energie besitzt, um die Potentialbarriere zu überwinden, was durch die Pfeile in Abbildung 30 gekennzeichnet wird.^[65]

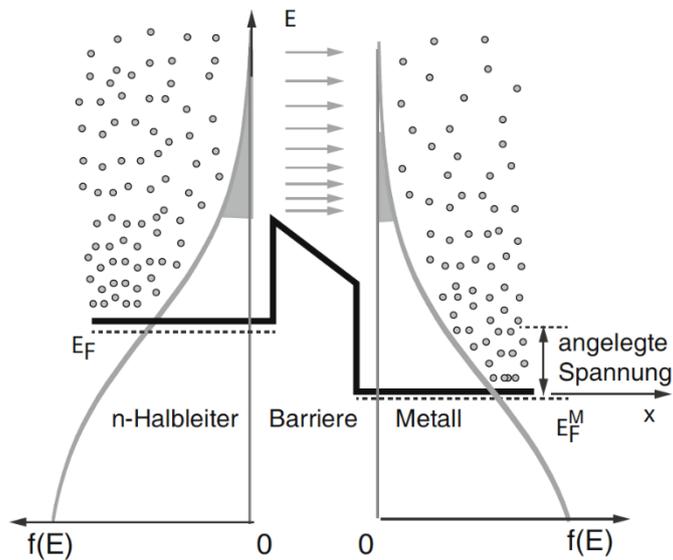


Abbildung 30: Schematische Darstellung des thermisch aktivierten *Hoppings*. Reproduziert mit Genehmigung aus „Grundlagen der Halbleiterphysik“. Copyright (2018) Springer Spektrum.^[70]

Eine weitere Möglichkeit eine endliche hohe Potentialbarriere zu überwinden, gründet im Rahmen der Quantenmechanik auf dem Wellencharakter der Ladungsträger. Hierfür werden Ladungsträger als Welle betrachtet, die aufgrund der Unschärferelation nicht abrupt an der Potentialbarriere endet. Infolgedessen haben Ladungsträger eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Potentialbarriere, die exponentiell abfällt und damit die Möglichkeit, diese durch den quantenmechanischen Tunnelprozess zu überwinden.^[71] Die Tunnelwahrscheinlichkeit Γ hängt maßgeblich von der Breite und Höhe dieser Barriere ab und kann im Falle einer rechteckigen Form angenähert werden durch Gleichung 2.11:

$$\Gamma \approx \exp\left(-2 \sqrt{\frac{2m^* \Delta E}{\hbar^2}} \Delta x\right) \quad 2.11$$

wobei m^* die effektive Masse, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, ΔE und Δx jeweils die Höhe und Breite der Tunnelbarriere sind.^[72]

2.2.4 Der Feldeffekttransistor (FET)

In diesem Abschnitt soll der der Feldeffekttransistor (FET) erklärt werden, wobei hierfür zunächst die Elektrodenanordnung betrachtet werden muss. Optimalerweise besteht zwischen dem Halbleitermaterial und den im direkten Kontakt stehenden Elektroden ein Ohmscher Kontakt, wobei die *Source*-Elektrode als diejenige definiert wird, deren Potential

energetisch höher gelegen ist als jenes der *Drain*-Elektrode. Eine dritte *Gate*-Elektrode ist durch ein Dielektrikum vom Halbleitermaterial getrennt.

Betrachtet man nun das Energiediagramm einer speziellen Art von Feldeffekt-transistoren, dem Metall-Oxid-Halbleiter (engl. metal-oxide-semiconductor, MOS) FET, so besteht dieses aus dem Metall, das als *Gate*-Elektrode verwendet wird, dem p-dotierten Halbleitermaterial, das als Leitungskanal fungiert und dem elektrisch isolierenden Oxidmaterial (Abbildung 31). Ausgehend von der Gleichgewichts-situation, die ähnlich zu jener in Abbildung 28 ist, kann extern ein elektrisches Feld derart angelegt werden, sodass das Fermi-Niveau im Metall angehoben wird ($V_G < 0$ V). Durch das isolierende Oxidmaterial können jedoch keine Ladungsträger fließen, um eine Angleichung der Fermi-Niveaus innerhalb der kontaktierten Materialien zu erreichen. Infolgedessen wirkt das elektrische Feld derart, sodass eine Bandverbiegung im p-Typ-Halbleitermaterial und damit eine Akkumulation von Majoritätsladungsträgern an der Halbleiter-Oxid-Grenzfläche eintritt (Abbildung 31A).

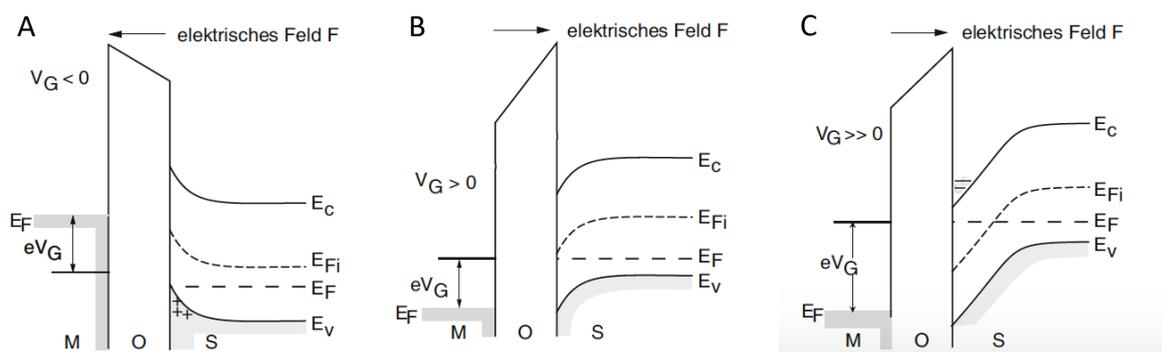


Abbildung 31: Schematisches Energiediagramm einer MOS-Struktur im Zustand der A) Akkumulation, B) Verarmung und C) Inversion. Reproduziert mit Genehmigung aus „Semiconductor Device Physics and Design“. Copyright (2008) Springer.^[70, 73]

Wirkt ein elektrisches Feld wiederum derart, sodass das Fermi-Niveau im Metall leicht abgesenkt wird ($V_G > 0$ V), so tritt eine Bandverbiegung in umgekehrter Richtung auf. Die Halbleiter-Oxid-Grenzfläche verarmt dabei an Majoritätsladungsträgern, was zur Ausbildung einer Verarmungszone führt (Abbildung 31B). Wird das elektrische Feld weiter verstärkt, sodass das Fermi-Niveau im Metall noch tiefer abgesenkt wird, so führt dies zu einer noch stärkeren Verbiegung der Bänder. Bei Erreichen einer Schwellspannung werden schließlich Minoritätsladungsträger (hier: Elektronen) in der Halbleiter-Oxid-Grenzfläche akkumuliert (Abbildung 31C). Dieser Zustand wird als Inversion bezeichnet.^[68]

Betrachtet man nun den Ladungstransport im p-Kanal einer MOS Struktur zwischen zwei n-dotierten Halbleiterkontakten, so erhöht die Akkumulation von Minoritätsladungsträgern (hier: Elektronen) die Leitfähigkeit des Kanals. Bei Anlegen einer *Drain*-Spannung verhält sich der Transistor zunächst wie ein spannungsgesteuerter Widerstand mit einer linearen Relation zwischen Strom und Spannung (Ohmscher Bereich).

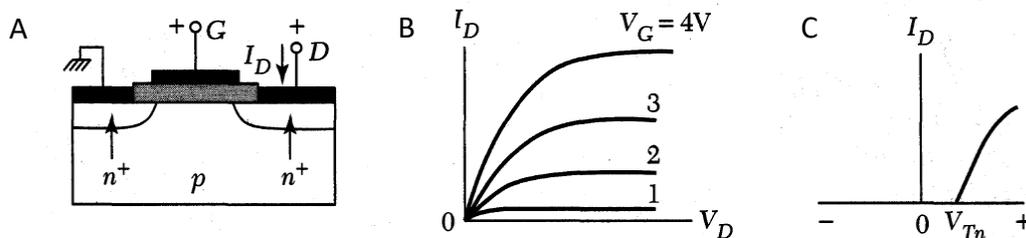


Abbildung 32: A) Querschnitt, B) Ausgangs- und C) Übertragungskennlinien eines p-Kanal MOSFETs. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley.^[65]

Wird die *Drain*-Spannung weiter erhöht, so vergrößert sich ebenso die Verarmungszone an der *Drain*-Elektrode. Ab einer Sättigungsspannung ist die Verarmungszone derart ausgebreitet, sodass die Inversionsschicht an der *Drain*-Elektrode verschwindet und eine Sperrschicht ausgebildet wird. Elektronen können zwar aufgrund des hohen Potentialunterschieds zwischen der *Source*- und *Drain*-Elektrode weiterhin fließen, eine weitere Erhöhung der *Drain*-Spannung wirkt jedoch lediglich der weiterhin wachsenden Sperrschicht entgegen, wodurch der *Drain*-Strom als Funktion der *Drain*-Spannung nahezu konstant wird (Abbildung 32B).^[74]

In Abbildung 32C ist weiterhin die Übertragungskennlinie eines p-Kanal-MOSFETs abgebildet, die den Anstieg des *Drain*-Stroms bei Erreichen der Schwellenspannung an der *Gate*-Elektrode verdeutlicht.

2.2.5 Transportphänomene in individuellen Nanokristallen

Nun, wo die elektronische Struktur makroskopischer Kristalle als auch isolierter Halbleiternanokristalle und Metallnanocluster erläutert wurde, stellt sich die Frage wie sich diese entwickelt, wenn Letztere assembliert werden. In Wechselwirkung treten Nanokristalle u.a. durch Coulomb-, van der Waals, Ladungs-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die allesamt von der Natur des anorganischen Kerns (Größe, Form und Komposition), oberflächengebundenen Liganden, Ladungszustand, Temperatur und Umgebung der einzelnen Bausteine diktiert werden.^[75] Analog zu benachbarten Atomen in einem Festkörper,

koppeln individuelle Nanokristalle, sobald diese nahe genug beieinander positioniert werden durch die Wechselwirkung ihrer Wellenfunktionen. Entscheidend für die Kopplung ist die Organisation der Nanokristalle sowie die Höhe und Breite der Potentialbarriere zwischen den Nanokristallen, die maßgeblich von den oberflächengebundenen Liganden abhängt.^[76] Da Liganden zumeist elektrisch isolierende Kohlenwasserstoff-Moleküle sind, verhalten sich diese in der Regel als dielektrische Tunnelbarrieren. Ein Maß für die Kopplung zwischen Nanokristallen ist daher die die Kopplungsenergie β , die proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit Γ ist und mit Gleichung 2.12 ausgedrückt werden kann.

$$\beta \approx h\Gamma \quad 2.12$$

Falls die Kopplungsenergie höher oder gleich der thermischen Energie ist, also $\beta \geq kT$ gilt, so wird dies als starke Kopplung zwischen den Nanokristallen bezeichnet. Die Folge einer starken Kopplung ist die Ausbildung von dreidimensional ausgeprägten Minibändern aus den zuvor diskreten Energieniveaus der isolierten Nanokristalle. Infolgedessen sind Wellenfunktionen und Ladungsträger nicht mehr in den individuellen Nanokristallen lokalisiert, sondern delokalisiert über einige Nanokristalle oder sogar über das komplette Assemblat hinweg.^[3]

Einen weiteren entscheidenden Beitrag zu den Transporteigenschaften assemblierter Nanokristalle leistet die Coulombsche Ladungsenergie $E_{Coulomb}$. Besonders bei kleinen Nanokristallen kommt diese zum Tragen, da Elektronen entgegen der Coulomb-Abstoßung zu einer räumlichen Nähe gezwungen werden. Um die Abstoßung zu überwinden und damit ein weiteres Elektron auf den Nanokristall aufzubringen, muss die Coulombsche Ladungsenergie aufgewendet werden. Diese kann mithilfe der Kapazität eines individuellen Nanokristalls ausgedrückt werden:

$$E_{Coulomb} = \frac{e^2}{2C_{\Sigma}} \text{ mit } C_{\Sigma} = C_{NK} + C_{Tunnel} \quad 2.13$$

mit der Elementarladung e , der Gesamtkapazität C_{Σ} , der Kapazität eines Nanokristalls C_{NK} und einem Beitrag, der durch die Tunnelbarrieren hervorgerufen wird C_{Tunnel} .^[77] Für die Kapazität eines Nanokristalls C_{NK} kann als Näherung die Kapazität einer Kugel angenommen werden:

$$C_{NK} = 4\pi\epsilon\epsilon_0r \quad 2.14$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und r der Radius des Nanokristalls ist. Die Coulombsche Ladungsenergie hängt demnach von der Größe

des Nanokristalls ab, weshalb die Implementierung wenige Nanometer großer Nanokristalle in Coulomb-Blockade basierenden Transistoren in zahlreichen Publikationen thematisiert wurde.^[31, 61, 78]

2.2.6 Elektrische Eigenschaften von assemblierten Metall-Nanokristallen

Nachdem im letzten Kapitel der Ladungstransport durch einzelne Potentialbarrieren und Nanokristalle betrachtet wurde, werden nun makroskopisch assemblierte Nanokristalle behandelt. Hierfür werden Strom-Spannungs-Kennlinien und Transfercharakteristiken diskutiert, die in einem Transistorbauteil mit einem Leitungskanal aus Metall-Nanokristallen oder Metall-Nanoclustern gemessen wurden.

Das erste betrachtete System ist eine Monolage aus 2,3 nm großen CoPt-Nanokristallen, die als Leitungskanal in einer Feldeffekttransistorgeometrie implementiert wurde. Wie in Abbildung 33 dargestellt, fließt bei niedrigen Temperaturen (6 K) bis zu einer bestimmten Schwellenspannung kein Strom. Sobald die Schwellenspannung erreicht wird und die zur Überwindung der Coulomb-Blockade notwendige Elektronenenergie durch die angelegte *Drain*-Spannung erreicht wurde, können Ladungsträger die Monolage durch das quantenmechanische Tunneln durchqueren. Bei erhöhten Temperaturen (296 K) wiederum findet der Ladungs-transport über das thermisch aktivierte *Hopping* statt.

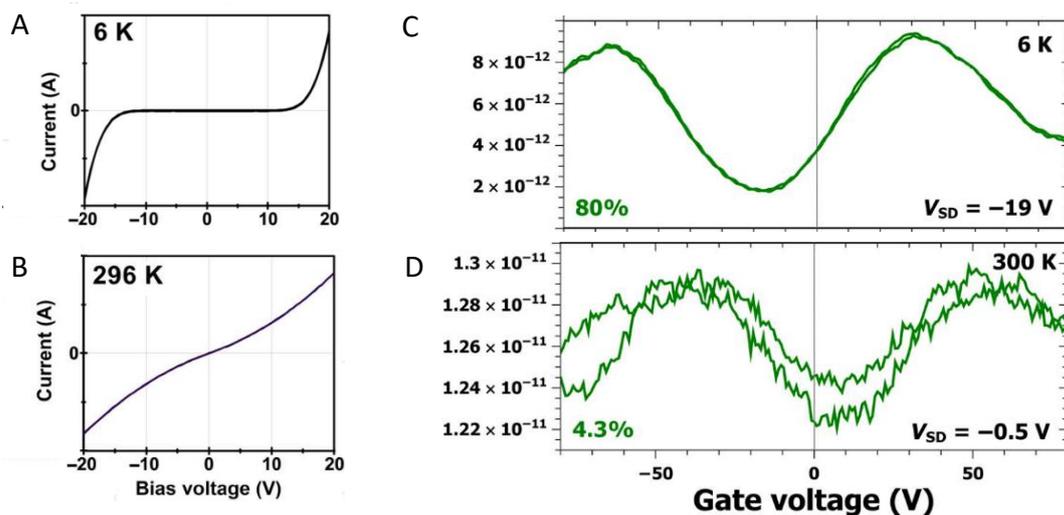


Abbildung 33: A) Strom-Spannungs-Kennlinie einer CoPt-Monolage bei A) 6 K und B) 296 K. Übertragungs-kennlinie bei C) 6 K bei D) 300 K. Reproduziert mit Genehmigung aus „Metal nanoparticle film-based room temperature Coulomb transistor“. Copyright, Creative Commons (2017) Science Advances.^[78]

Die gemessenen Transfercharakteristiken, die bei 6 und 300 K gemessen wurden, weisen einen periodischen Verlauf auf, die als Coulomb-Oszillationen bezeichnet werden. Diese sind das Ergebnis des durch die *Gate*-Elektrode erzeugten elektrischen Feldes, welches die Energieniveaus innerhalb der Metall-Nanokristalle verschiebt. Sobald im Durchschnitt es zu einer energetischen Anpassung der Energieniveaus benachbarter Nanokristalle kommt, steigt die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Stromfluss. Analog sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit erneut, sobald die *Gate*-Spannung variiert wird und eine Diskrepanz zwischen den Energieniveaus benachbarter Nanokristalle entsteht.^[78]

Von besonderer Relevanz für die vorliegende Arbeit sind außerdem die elektrischen Eigenschaften von assemblierten Au₅₅-Nanoclustern. Diese wurden durch Schmid *et al.* u.a. in hochgeordneten Monolagen,^[62] in quasi-eindimensionalen Assemblaten^[79] als auch in Schicht-für-Schicht abgeschiedenen und verlinkten Nanoclustern^[63] eingehend untersucht. Bei der Untersuchung der Monolage, die auf eine Elektrodenstruktur (REM-Aufnahme in Abbildung 34A) mit vordefinierten Metallkontakten aufgebracht wurde, zeigte sich jedoch, dass der Widerstand zu hoch war, um vermessen zu werden.

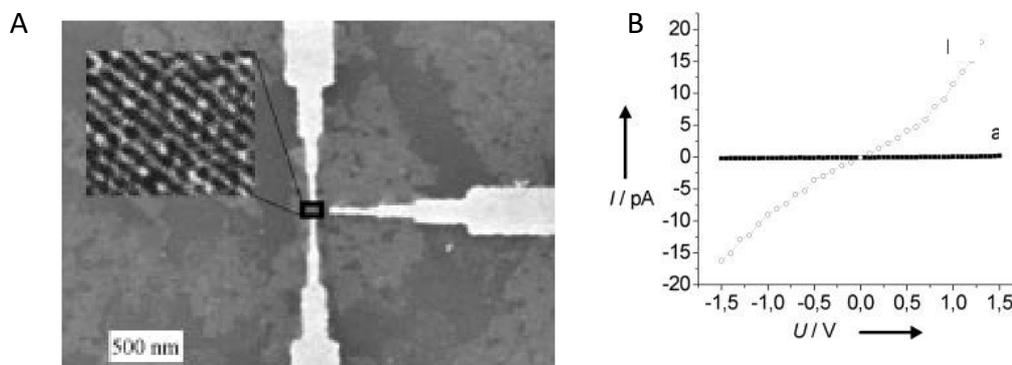


Abbildung 34: A) Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme von Wolframelektroden auf einem SiO₂-Substrat. Der Einschub zeigt eine TEM-Aufnahme der Au₅₅-Monolage. B) Strom-Spannungs-Kennlinie der Au₅₅-Monolage vor dem Bestrahlen (durchgezogene Linie) und nach Bestrahlung (Punkte mit Verbindungsline) mit einem 10 keV Elektronenstrahl. Reproduziert mit Genehmigung aus „The Diode Behavior of Asymmetrically Ordered Au₅₅-Clusters“. Copyright (2001) ChemPhysChem.^[62]

Der Widerstand konnte erst durch Bestrahlung des Bauteils durch einen Elektronenstrahl verringert und gemessen werden, was aufgrund der Reversibilität und Wiederholbarkeit des Prozesses auf zusätzlich aufgebrachte Elektronen im Au₅₅-Nanocluster-Film und der Substratoberfläche zurückgeführt wurde.^[62] Zusätzliche Elektronen besetzen demnach ähnlich zu einem n-dotierten Halbleiter unbesetzte Zustände in den Nanoclustern und können bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes sich frei bewegen. Zusätzliche Elektronen an der Substratoberfläche wiederum können eine sogenannte Spiegelladung mit

entgegengesetztem Vorzeichen und eine Verschiebung der Energieniveaus innerhalb der Nanocluster bewirken.^[80]

Weiterhin untersuchten Schmid *et al.* quasi-eindimensionale Assemblate von Au₅₅-Nanoclustern, die zwischen zwei Wolframelektroden abgeschieden wurden. Nanocluster wurden bei dem Prozess zwar auf dem Substrat weitflächig abgeschieden, den Kontakt zwischen den Elektroden bildete jedoch eine kurze Kette von Au₅₅-Nanoclustern, was in der REM-Aufnahme in Abbildung 35A angedeutet wird.

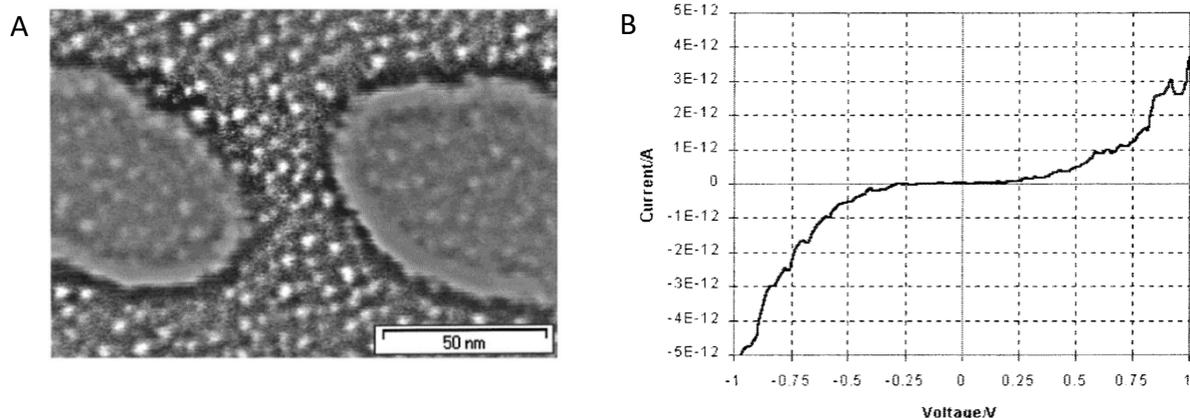


Abbildung 35: A) REM-Aufnahme von den Wolframelektroden nach Abscheidung von Au₅₅-Nanoclustern. B) Strom-Spannungs-Kennlinie des Bauteils. Reproduziert mit Genehmigung aus „Quasi One-Dimensional Arrangements of Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ Clusters and Their Electrical Properties at Room Temperature“. Copyright (2001) Nano Letters.^[31]

Die in diesem Bauteil gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie wies bei Raumtemperatur eine Schwellenspannung von etwa 0,25 V und einen stark nicht-linearen Verlauf auf. Erklärt wurde dieser Verlauf durch die Coulomb-Blockade, die auf die geringe Kapazität der 1,4 nm großen Au₅₅-Nanocluster zurückzuführen ist. Anzumerken ist jedoch, dass ein nicht-linearer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie lediglich ein Hinweis für einen Coulomb-Blockade dominierten Ladungstransport ist. Für eine diesbezüglich verlässliche Aussage muss eine Transfercharakteristik herangezogen werden, aus der eine oszillierende Antwort des Stromflusses aus der Änderung der *Gate*-Spannung hervorgeht (s. Abbildung 33). Alternativ kann ein Coulomb-Blockade dominierten Ladungstransport aus einem stufenartigen Anstieg der Strom-Spannungs-Kennlinie geschlossen werden,^[81] was hier jedoch nicht der Fall ist.

Die bislang erzielten Ergebnisse aus den Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften von assemblierten Metall-Nanokristallen und Nanoclustern zeugen von dem Trend möglichst kleine Partikel zu implementieren, um die Bedingung für Coulomb-Blockade dominierten Ladungstransport zu erfüllen.^[82] Das Au₅₅-Nanocluster-System wies in einem

makroskopischen Assemblat, das für die Implementierung in einem elektronischen Bauteil notwendig ist, jedoch keine Coulomb-Blockade auf. Nicht-lineare Strom-Spannungs-Kennlinien konnten lediglich durch eine Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl oder in einer quasi-eindimensionalen Strukturierung beobachtet werden. Dass im letzten Fall die Au₅₅-Nanocluster beim elektrochemischen Abscheidungsprozess tatsächlich intakt blieben und, dass die Nichtlinearität der Strom-Spannungs-Kennlinie nicht auf andere Effekte als die Coulomb-Blockade zurückzuführen ist, wurde jedoch ungenügend untersucht. Dreidimensionale Assemblate und verlinkte Schicht-für-Schicht abgeschiedene Au₅₅-Nanocluster wiesen ebenfalls keinen Coulomb-Blockade dominierten Ladungstransport auf, sondern lineare Strom-Spannungs-Kennlinien.^[80] Zu erklären ist dies durch die erhöhte Anzahl an möglichen Leitungspfaden, die bei unterschiedlichen Schwellspannungen aktiviert und deaktiviert werden^[82] und durch den bereits bei niedrigen Temperaturen thermisch aktivierten Ladungstransport.^[63]

Betrachtet man hingegen die Transfercharakteristik eines derart optimierten Systems wie der CoPt-Monolage (Abbildung 33), die als Leitungskanal in einer Feldeffekttransistor-Geometrie implementiert wurde, so ist die Modulation des Stromflusses lediglich um den Faktor Vier bei Temperaturen von 6 K möglich. Es stellt sich daher die Frage, inwiefern assemblierte Metall-Nanokristalle über das fundamentale Verständnis von Transportphänomenen hinaus, Relevanz für reale Anwendungen und welche vorteilhaften Eigenschaften diese gegenüber Halbleiter-Quantenpunkten oder organischen Halbleitern haben.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn dieses Kapitels werden verschiedene Abscheidungstechniken für den Au₂₅- und Au₂₅-PET-Nanocluster sowie die erhaltenen Filme hinsichtlich ihrer Morphologie und optischen Eigenschaften untersucht. Im Anschluss werden die elektrischen Eigenschaften des Au₂₅-Nanocluster-Films unter Verwendung zweier unterschiedlicher Kontaktmetalle in einer Feldeffekttransistor-Geometrie untersucht. Es folgt ein Vergleich der optischen und elektrischen Eigenschaften von Au₂₅-, Au₂₅-PET- sowie Au₁₁- und die Untersuchung der Photoleitfähigkeit in Au₂₅-Nanocluster-Filmen

2.3.1 Abscheidung und Untersuchung von Au-Nanocluster-Filmen

Um die elektrischen Eigenschaften des Films zu untersuchen, mussten die Au₂₅-Nanocluster zunächst auf ein festes Substrat abgeschieden werden. Hierfür wurden drei unterschiedliche Methoden angewandt und Silizium-Wafer mit einer thermisch oxidierten SiO₂-Schicht (300 nm) verwendet. Die erste Methode implizierte die Inkubation des Substrats mit der Au₂₅-Nanocluster-Lösung und das anschließende Verdampfen des Lösungsmittels über mehrere Stunden. Indem der Meniskus stetig sank, sollte auf diesem Wege ein Film abgeschieden werden. Der Vorteil dieser Methode ist die relativ niedrige Geschwindigkeit des Abscheidungsprozesses, wodurch analog zu einem klassischen Kristallisationsprozess eine höhere Ordnung der Bausteine erreicht werden sollte. Gezeigt in Abbildung 36A ist eine Hellfeldmikroskop-Aufnahme eines derart beschichteten Si/SiO₂-Substrats.

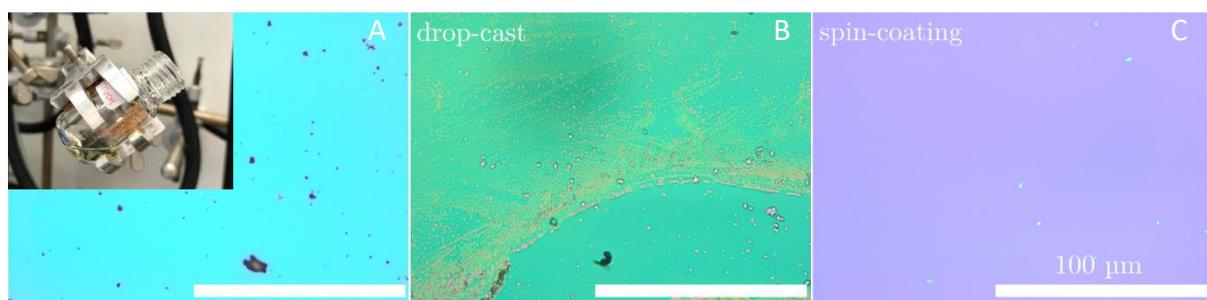


Abbildung 36: Hellfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO₂-Substrats beschichtet durch A) langsame Verdampfung des Lösungsmittels (Aufbau gezeigt im Einsatz), B) Auftropfen von 10 µL Lösung und anschließende Verdampfung (*Drop-casting*) und C) Rotationsbeschichtung (*Spin-coating*).

Erkennbar aus der gleichmäßigen Farberscheinung ist, dass der Film relativ homogen abgeschieden wurde, jedoch ebenfalls größere Objekte mit höherem Kontrast vorzufinden sind. Die Abscheidung derart großer Objekte konnte auch durch die Verwendung von

Lösungsmitteln mit höherem Dampfdruck als Methanol (Dichlor-methan und Aceton), zur Beschleunigung des Abscheidungsprozesses, nicht verhindert werden. Ob die Inhomogenitäten organischer oder anorganischer Natur waren, wurde nicht weiter untersucht. Schließlich konnte daraus gefolgert werden, dass die Dauer des Abscheidungsprozesses und die methodenbedingte Aufkonzentrierung der Lösung zu einer unerwünschten Kristallisation parallel zur Filmabscheidung geführt hat.

Als zweite Methode zur Filmabscheidung wurde das klassische „Drop-casting“ verwendet. Wie anhand der Hellfeldmikroskop-Aufnahme zu erkennen, wies der Film ebenfalls starke Inhomogenitäten auf, die Ähnlichkeit zu dem klassischen „Kaffeering“ aufweisen. Die Methode wurde daher nicht weiterverfolgt.

Schließlich wurde die Rotationsbeschichtung angewandt, wobei das Auftropfen von 10 μL Lösung und eine langsame Beschleunigung (250 rpm/s^2) auf 4000 rpm/s zu den homogensten Filmen geführt hat. Erkennbar war dies an der Hellfeldmikroskop-Aufnahme, die in Abbildung 36C gezeigt ist. Aus der gleichmäßigen Farberscheinung konnte auf eine Homogenität des Films geschlossen werden. Darüber hinaus waren vereinzelt Inhomogenitäten in Form von μm -großen Festkörpern zu erkennen. Der Film und dessen Inhomogenitäten wurden anschließend mittels REM untersucht (Abbildung 37).

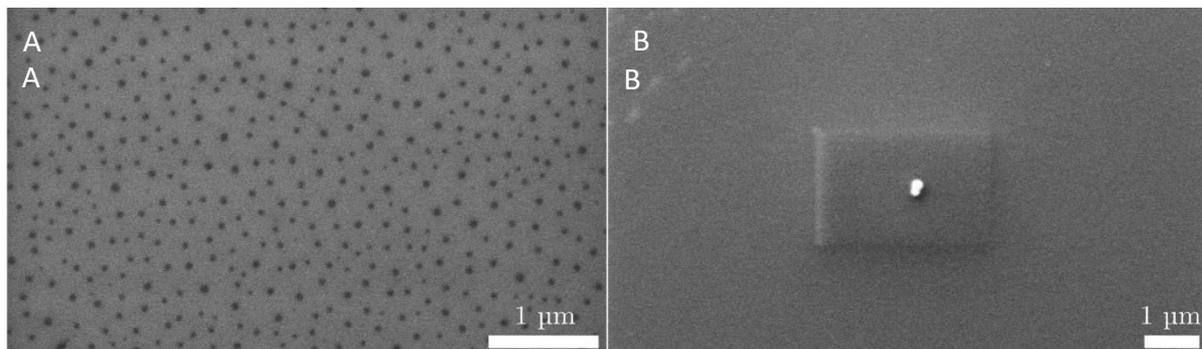


Abbildung 37: REM-Aufnahme eines rotationsbeschichteten Si/SiO₂-Substrats A) mit einer Au₂₅-Nanocluster-Lösung in Dichlormethan und in B) Methanol.

Die Aufnahmen aus der REM bezeugen ebenso bei höherer Vergrößerung die Homogenität des Films und vereinzelt die Präsenz von 200 nm bis 1 μm großen Agglomeraten (Abbildung 37B). Ob es sich dabei um Agglomerate von organischen Verunreinigungen oder von Au₂₅-Nanoclustern handelt, ist aufgrund des hohen Organik-Anteils der Au₂₅-Nanocluster schwierig zu beurteilen. Ferner ist in Abbildung 37A eine REM-Aufnahme eines Si/SiO₂-Substrats abgebildet, das mit einer Nanocluster-Lösung in Dichlormethan

rotationsbeschichtet wurde. Der dadurch abgeschiedene Film weist eine gleichmäßige Verteilung von Inhomogenitäten auf, die zunächst aufgrund des geringen Kontrastes auf Löcher im Film als auch auf Agglomerate von Nanoclustern zurückgeführt werden könnten. Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks von Dichlormethan, der zu einer schnelleren Eintrocknung des Films führt, ist ein Trocknungseffekt naheliegend, der zu Lochbildung im Film führt.

Der aus einer Methanol-Lösung von Au₂₅-Nanoclustern mittels Rotationsbeschichtung abgeschiedene Film wurde anschließend mit der Rasterkraftmikroskopie und Extinktionsspektroskopie untersucht. Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie konnte durch Einbringen eines Kratzers in den Film, das Substrat freigelegt werden, woraufhin ein Höhenprofil aufgenommen werden konnte. Aus dem Höhenprofil ist zu erkennen, dass Material beim Aufbringen des Kratzers an den Rand geschoben wurde und dadurch eine relativ glatte Fläche freigelegt wurde (Abbildung 38A). Der gemessene Höhenunterschied und damit die Filmdicke betragen demnach 16 nm. Diese wurde mit einer Nanocluster-Lösung erhalten, die eine optische Dichte von 0,6 bei 1 cm Probendicke aufwies. Durch Erniedrigung der optischen Dichte auf 0,3 ließ sich die Filmdicke zwar auf 8 nm verringern (nicht gezeigt), die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden jedoch mit einer Filmdicke von 16 nm gemessen.

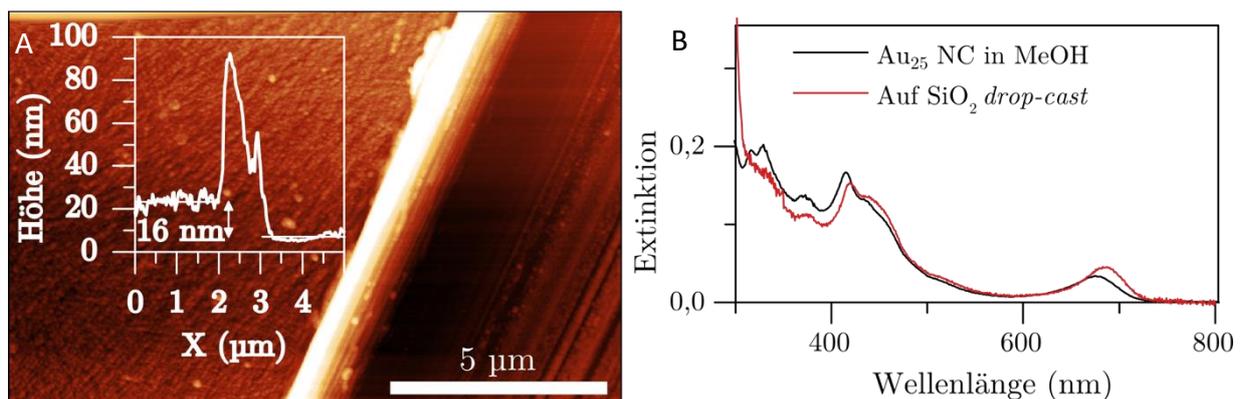


Abbildung 38: A) Rasterkraftmikroskopie des Au₂₅-Nanocluster-Films mit eingebrachtem Kratzer. B) Normierte Extinktionsspektren der Au₂₅-Nanocluster-Lösung und des abgeschiedenen Films auf einem Quarzglas-Plättchen.

Weiterhin wurde die Extinktionsspektroskopie herangezogen, um zu untersuchen inwiefern die optischen Eigenschaften der Au₂₅-Nanocluster im Film beibehalten werden. Gezeigt in Abbildung 38B ist das Extinktionsspektrum der Au₂₅-Nanocluster in Lösung und eines durch Rotationsbeschichtung beschichteten Quarzglas-Plättchens. Erkennbar ist zunächst aus dem

Vergleich beider Spektren, dass die charakteristischen Absorptionsbanden der Au₂₅-Nanocluster bei 675 und 415 nm im Film erhalten bleiben. Erkennbar an der 415 und 675 nm Absorptionsbande ist jedoch eine Verschiebung von 10 nm zu höheren Wellenlängen. Eine solche Verschiebung kann einerseits durch eine Wechselwirkung der Nanocluster mit dem Substrat erklärt werden, oder durch die Kopplung der Nanocluster untereinander, die in assemblierten Halbleiter-Nano-kristallen ebenfalls beobachtet wurde.^[83] Erklärt werden kann Letzteres analog zu miteinander wechselwirkenden Atomen in einem Festkörper: Bei Annäherung beginnen die Wellenfunktionen der einzelnen Nanocluster zu überlagern, was zu einer Aufspaltung der Energieniveaus führt.^[84] Durch die erhöhte Dispersion verringern sich die Abstände zwischen den Energieniveaus, was sich im optischen Spektrum an einem zu höheren Wellenlängen verschobenen HOMO-LUMO Übergang widerspiegelt. Höher energetische HOMO-LUMO-Übergänge unterliegen ebenso diesem Effekt.

Zusätzlich zu dem zweifach geladenen [Au₂₅TPP₁₀PET₅X₂]²⁺ Nanocluster, wurde ein weiterer Nanocluster mit einer vergleichbar großen HOMO-LUMO Lücke im Film untersucht. Hierzu wurde der [Au₂₅PET₁₈]¹⁻ (abgekürzt als Au₂₅-PET) Nanocluster gewählt und aus einer Aceton-Lösung in einen Film mittels Rotationsbeschichtung abgeschieden. Anschließend wurden die Dunkelfeldmikroskopie sowie die Absorptions-spektroskopie zur Analyse herangezogen. Während die Hellfeldmikroskop-Aufnahme (nicht gezeigt) eines derart abgeschiedenen Films auf eine Homogenität des Films hindeutete, ließ sich anhand der Dunkelfeldmikroskopie eine starke Lichtstreuung auf dem kompletten Substrat beobachten (Abbildung 39A). Im Vergleich hierzu wies ein Film der geladenen Au₂₅-Nanocluster im Dunkelfeld-Modus nur vereinzelt kontrastreiche Stellen auf (links in Abbildung 39A). Diese Beobachtung deutet auf eine Agglomeration der Au₂₅-PET-Nanocluster hin, die während der Rotationsbeschichtung stattfindet.

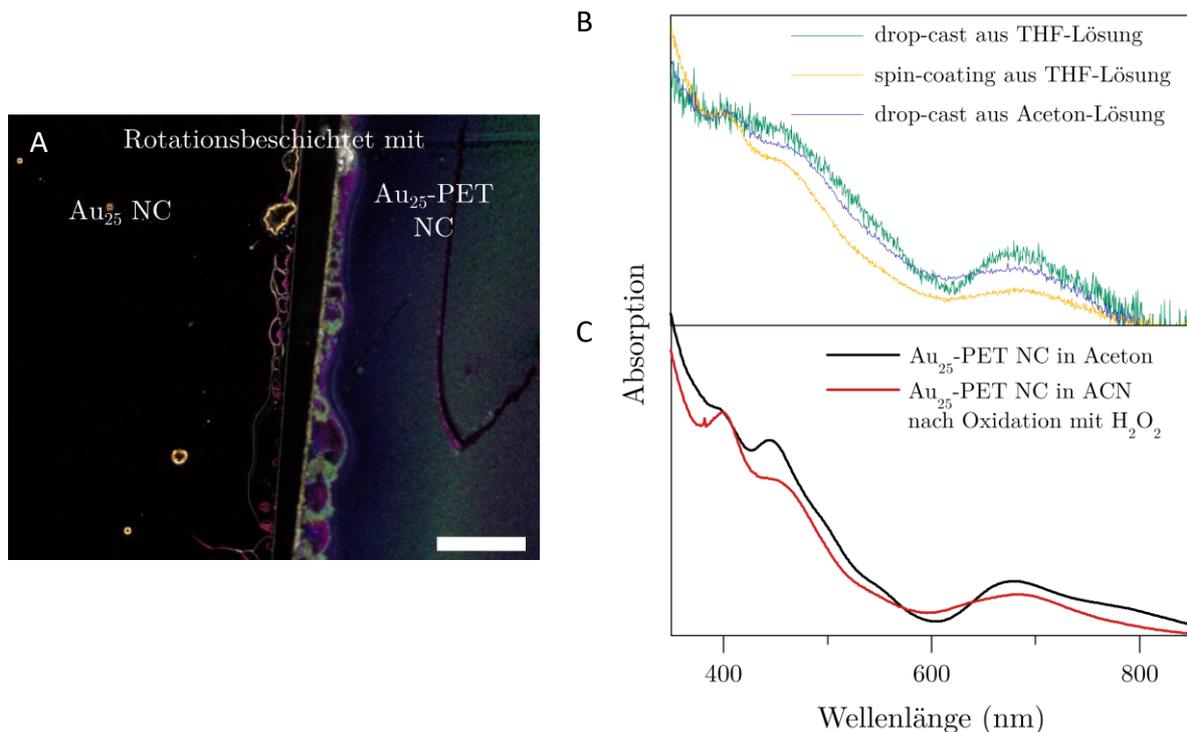


Abbildung 39: A) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO₂-Substrats, das durch eine Au₂₅- (links) oder durch eine Au₂₅-PET-Nanocluster-Lösung beschichtet wurde (Größenbalken entspricht 50 µm). B) Normierte Absorptionsspektren von Filmen, die aus einer THF- oder Aceton-Lösung von [Au₂₅PET₁₈]¹⁻ Nanoclustern abgeschieden wurden. C) Normierte Absorptionsspektren von [Au₂₅PET₁₈]¹⁻ (Au₂₅-PET) und des oxidierten [Au₂₅PET₁₈]⁰ Nanoclusters in Lösung.

Um die Vermutung der eintretenden Agglomeration der Au₂₅-PET-Nanocluster auf einem Substrat zu untersuchen, wurde ein Quarzglas-Plättchen mithilfe des *Spin-coatings* und *Drop-castings* mit einer Au₂₅-PET-Lösung in Aceton und THF beschichtet. Anschließend wurden Absorptionsspektren aufgezeichnet, die bei 400 nm für eine verbesserte Vergleichbarkeit auf Eins normiert wurden. Aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der abgeschiedenen Filme (Abbildung 39B) mit jenen der Au₂₅-PET-Lösung (Abbildung 39C) ist zu erkennen, dass die Abscheidung mittels *Drop-casting* aus einer Aceton-Lösung (blau dargestellt) zu einem deutlichen Verlust der optischen Signatur der Au₂₅-PET-Nanocluster geführt hat. Erkennbar wird dies aus der verbreiteten Absorptionsbande bei 680 nm, die dem HOMO-LUMO Übergang des Au₂₅-PET-Nanoclusters entspricht, sowie dem Verschwinden der Absorptionsbanden bei 443 und 793 nm. Da die charakteristischen Absorptionsbanden im Film derart schwach ausgebildet sind, ist dies ein weiterer Hinweis auf die Agglomeration der Au₂₅-PET-Nanocluster auf dem Substrat, die während der Rotationsbeschichtung stattfindet.

Um der Agglomeration der Au₂₅-PET-Nanocluster entgegenzuwirken, wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Zunächst wurde das Lösungsmittel der Nanocluster zu einem mit erniedrigtem Dampfdruck ausgetauscht, um einer zu schnellen und starken Übersättigung der

Lösung während der Rotationsbeschichtung entgegenzuwirken. Und tatsächlich: Das Absorptionsspektrum des Films, das aus einer THF-Lösung der Au₂₅-PET-Nanocluster mittels *Drop-casting* erhalten wurde, weist eine stärker ausgeprägte Absorptionsbande bei 690 nm auf (Abbildung 39B). Aus allen drei Absorptionsspektren der Filme ist jedoch zu erkennen, dass anstelle der Au₂₅-PET typischen Absorptionsbande bei 500 nm, sich stattdessen eine Absorptionsbande bei 400 nm erhebt. Diese ist jedoch der oxidierten Modifikation des Au₂₅-PET-Nanoclusters zuzuordnen (rot abgebildet in Abbildung 39C), was zusätzlich eine während der Filmabscheidung eintretenden Oxidation der Au₂₅-PET-Nanocluster aufzeigt.

Weitere Ansätze wurden verfolgt, um die Übersättigung und Stabilität der Au₂₅-PET-Nanocluster bei der Filmabscheidung zu kontrollieren. Hierzu wurde die Dauer der Filmabscheidung erhöht, um der raschen Übersättigung der Lösung während des *Spin-coatings* oder des *Drop-castings* entgegenzuwirken. Hierfür wurde das Substrat mit der Au₂₅-PET-Nanocluster-Lösung inkubiert und das Aceton über 12 Stunden zur Verdampfung gebracht. Eine Hellfeldmikroskopie-Aufnahme eines derart abgeschiedenen Films ist in Abbildung 40A dargestellt, in der gleichmäßig verteilte Objekte mit hohem Kontrast zu erkennen sind. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei nicht um Löcher, sondern um Nanocluster-Agglomerate handelt, was jedoch aufgrund der schlechten Filmbeschaffenheit, mittels REM oder energiedispersiver Röntgenspektroskopie nicht weiter untersucht wurde. Eine ähnliche Filmbeschaffenheit wurde unter Verwendung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mit höherem Dampfdruck erzielt.

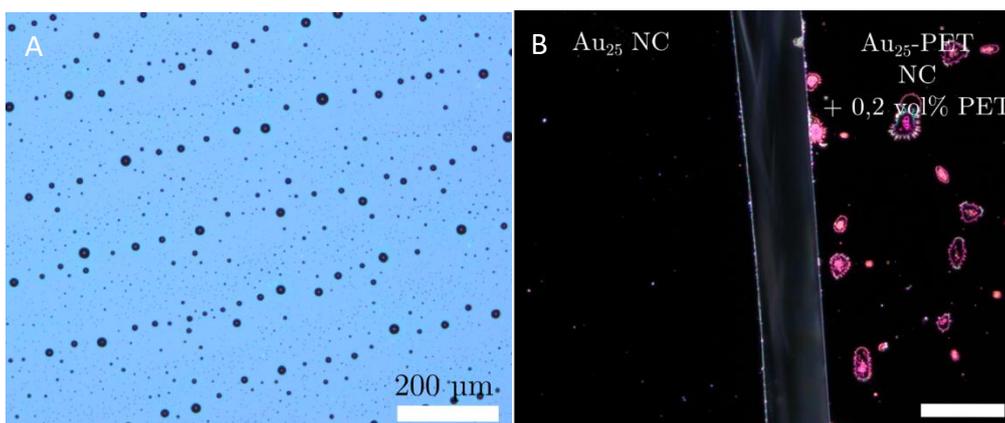


Abbildung 40: A) Hellfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO₂-Substrats, das durch Inkubation mit einer Aceton-Lösung von Au₂₅-PET-Nanoclustern und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels beschichtet wurde. B) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO₂-Substrats, das mit Au₂₅-Nanoclustern und mit Au₂₅-PET-Nanoclustern + 0,2 Mol-% PET beschichtet wurde.

Weiterhin wurde in Erwägung gezogen, dass die Agglomeration der Au₂₅-PET-Nanocluster mit einem Mangel an oberflächengebundenen Liganden einhergeht. Eine solche Vermutung ist naheliegend, da das Aufreinigungsprotokoll vorsieht, dass Verunreinigungen mit Methanol extrahiert werden. Methanol ist wiederum (anders als Hexan in der Au₂₅-Nanocluster-Aufreinigung) ein geeignetes Lösungsmittel für den Phenylethanthiol-Liganden. Die verminderte Lagerstabilität der Au₂₅-PET-Nanocluster, die im Vergleich zu den Au₂₅-Nanoclustern beobachtet wurde, lieferte einen zusätzlichen Hinweis auf den Mangel an oberflächengebundenen Liganden.

Um diese These weiterzuverfolgen, wurde der molare Extinktionskoeffizient des Au₂₅-PET-Nanoclusters herangezogen ($\epsilon_{401\text{ nm, DCM}} = 5,38 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[85] und der Nanocluster-Lösung Phenylethanthiol in 0,1 bis 10 Mol-% relativ zur Nanocluster-Stoffmenge zugegeben. Die Nanocluster wurden entweder sofort oder nach 12-stündiger Inkubation mit dem Thiol zur Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts mittels Rotationsbeschichtung abgeschieden. Eine Dunkelfeldmikroskopie-Aufnahme des Substrats, das mit Au₂₅-PET-Nanoclustern + 0,2 Mol-% PET rotationsbeschichtet wurde, ist in Abbildung 40B gezeigt. Im Gegensatz zu einem Film von unbehandelten Au₂₅-PET-Nanoclustern (Abbildung 39A) ist der Kontrast nun in wenigen Stellen konzentriert. Dies legt zwar die Vermutung nahe, dass der zuvor beobachteten Agglomeration entgegengewirkt werden konnte, die Frage stellt sich jedoch, ob ein kontinuierlicher Film ausgebildet wurde, oder die Nanocluster in den wenigen Stellen vollständig konzentriert vorliegen.

Filme, die mittels Rotationsbeschichtung von Au₂₅- aus einer Methanol-Lösung und Au₂₅-PET-Nanoclustern aus Aceton- und THF-Lösungen, sowie von Au₂₅-PET-Nanoclustern versetzt mit 0,2 Mol-% Phenylethanthiol erhalten wurden, wurden im Folgenden auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht.

2.3.2 Untersuchung der opto-elektronischen Eigenschaften von Au-Nanocluster-Filmen

Im ersten Schritt wurde der lateral fließende Strom als Funktion der angelegten *Drain*-Spannung im Au₂₅-Nanocluster-Film gemessen. Hierzu wurde der zu untersuchende Film auf einem Si/SiO₂-Substrat mit zuvor photolithographisch strukturierten Elektroden mittels *Spin-coating* abgeschieden. Sofern nicht anders angegeben, sind die nachfolgenden Messungen in

Vakuum (Restgasdruck 10^{-5} mbar), unter Lichtausschluss und unter Verwendung eines Keithley 4200-SCS Parameteranalysators durchgeführt worden.

Dargestellt in Abbildung 41 sind zwei Strom-Spannungs-Kennlinien, die bei Modulierung der *Drain*-Spannung von $-2,5$ bis $+2,5$ und erneut bis $-2,5$ V aufgenommen wurden. Der Unterschied zwischen den zwei verwendeten Au_{25} -Nanocluster-Lösungen, liegt in der angewandten Aufreinigungsprozedur: Entweder wurde die Lösung durch die Methode von Qian *et al.* (Wasser/Hexan) oder mithilfe der in dieser Arbeit entwickelten Methode (DCM/Hexan) aufgereinigt. Wie aus Abbildung 18 hervorging, führte dies entweder zum Verbleib oder zur Abtrennung von organischen Verunreinigungen.

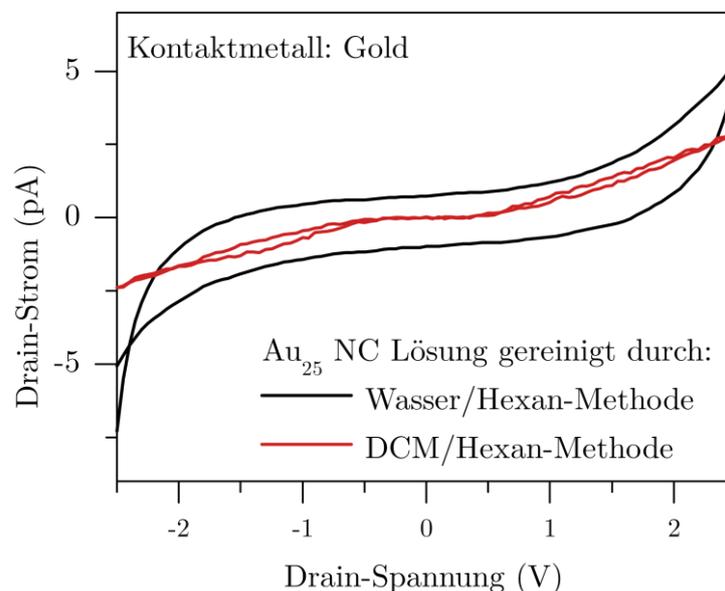


Abbildung 41: Strom-Spannungs-Kennlinien von Filmen, die vor (schwarz dargestellt) und nach Abtrennung von organischen Verunreinigungen aus der Lösung abgeschieden wurden (rot dargestellt).

Wie anhand der Strom-Spannungs-Kennlinien zu erkennen ist, nehmen organische Verunreinigungen großen Einfluss auf die Form der Kennlinie. Beide Kennlinien weisen zwar einen S-förmigen Verlauf auf, die Hysterese ist jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt.

So ist im Rückwärts-Sweep ($+2,5$ bis $-2,5$ V) des verunreinigten Films die Richtung des Stromflusses bereits umgekehrt (*Drain*-Strom unter 0 pA), obgleich eine positive *Drain*-Spannung angelegt ist. Zu erklären ist ein solches Verhalten durch das *trapping* von Ladungsträgern, das vermehrt durch die zusätzlichen organischen Verunreinigungen im Film eintreten kann und sich auf die Spannung beim Rückwärts-Sweep auswirkt. Die Strom-Spannungs-Kennlinie des sauberen Films hingegen, weist eine nur leicht ausgeprägte

Hysteresis und deutlich einen Spannungsbereich ($-0,5$ bis $+0,5$ V) auf, in dem der Stromfluss blockiert wird.

Gründe für einen blockierten Stromfluss bei niedrigen Spannungen können vielseitig sein. Einerseits könnte die Energielücke innerhalb des Nanoclusterfilms dafür ursächlich sein. Ein Stromfluss wäre in diesem Fall erst möglich, wenn bei genügend hoher Spannung das Fermi-Niveau im Kontaktmetall derart angehoben ist, sodass Elektronen auf LUMO-Zustände der Nanocluster übertragen werden können. Bei einer HOMO-LUMO-Lücke von $1,76$ eV im Nanocluster-Dünnsfilm, die der DFT-Simulation entnommen wurde (Abbildung 10), ist diese Erklärung jedoch nicht naheliegend. Viel naheliegender ist eine Schottky-Barriere, die sich an der Grenzfläche zwischen dem Nanocluster-Film und dem Kontaktmetall ausgebildet haben könnte. Der daraus resultierende Kontaktwiderstand würde, wie in Abbildung 29 verdeutlicht, erst oberhalb einer bestimmten Schwellenspannung überwunden werden und einen Stromfluss ermöglichen.

Optimierung des Kontaktmetalls

Da die relative Lage der Fermi-Niveaus des metallischen und halbleitenden Materials entscheidend dafür ist, ob ein Schottky- oder Ohmscher Kontakt ausgebildet wird, musste überprüft werden, welchen Effekt die Austrittsarbeit des Kontaktmetalls auf den resultierenden Kontaktwiderstand einnimmt. Hierfür wurde Nickel ausgewählt und anstelle von Titan und Gold im Rahmen des lithographischen Prozesses als Kontaktmetall aufgedampft. Nach Abscheidung des Nanocluster-Films mittels Rotationsbeschichtung wurde eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufgenommen, die in Abbildung 42 abgebildet ist.

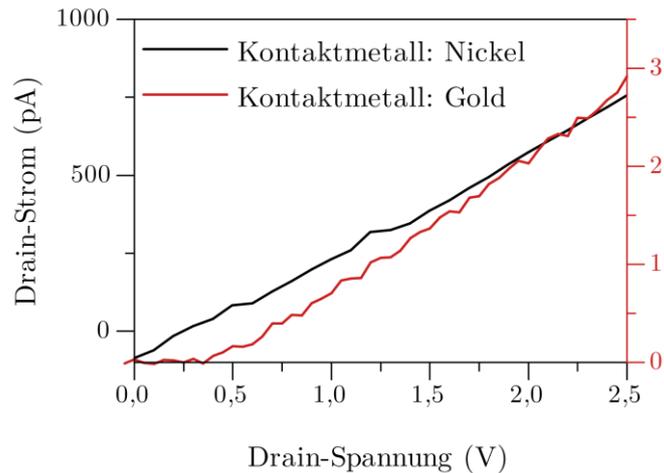


Abbildung 42: Strom-Spannungs-Kennlinien der Au₂₅-Nanocluster-Filme, die unter Verwendung von Nickel oder Gold als Kontaktmetall gemessen wurden.

Erkennbar aus dem Vergleich der Kennlinien in Abbildung 42 ist, dass durch den Austausch des Kontaktmetalls von Gold zu Nickel die Strom-Spannungs-Kennlinie im unteren Spannungsbereich einen linearen Verlauf einnimmt. Zunächst widerlegt dies die These, dass eine Energielücke innerhalb des Nanoclusterfilms für die Nichtlinearität der Kennlinie ursächlich war. Folglich sind durch die niedrige Austrittsarbeit von Nickel, die Fermi-Niveaus innerhalb des Kontaktmetalls und des Films derart ausgerichtet, sodass ein Ohmscher Kontakt ausgebildet werden kann.

Ionentransport im Film

Die Bedeutung einer gründlichen Entfernung organischer Verunreinigungen aus der Au₂₅-Nanocluster-Lösung ist durch die Diskussion von Abbildung 41 unterstrichen worden. Doch welchen Effekt haben anorganische Verunreinigungen wie die Au₂- und Au₃-Komplexe (Abbildung 23), das Tetraoctylammonium-Ion oder die Gegenionen Chlorid oder Bromid auf den Ladungstransport? Dass auch bei gründlicher Aufreinigung zumindest die Gegenionen Chlorid oder Bromid in den abgeschiedenen Film inkorporiert werden, ist aufgrund der zweifach positiven Ladung des Au₂₅-Nanoclusters und des Ladungsgleichgewichts unausweichlich. Der Effekt, den eingeschlossene Ionen auf die elektrischen Eigenschaften des Films ausüben, wurde besonders bei der Messung des Stromflusses bei Anlegen einer konstanten lateralen Spannung über einen längeren Zeitraum deutlich. Um dies im Detail zu untersuchen, wurde eine konstante Spannung von 0,2 bis hin zu 2,0 V über einen Zeitraum von 80 Sekunden angelegt und anschließend erneut auf 0 V gesenkt. Das entsprechende Strom-Zeit-Diagramm des Experiments ist in Abbildung 43A gezeigt. Daraus wird ersichtlich,

dass in dem Moment, wenn eine positive *Drain*-Spannung angelegt wird, der *Drain*-Strom augenblicklich ansteigt und nach Durchschreiten eines Maximalwertes erneut auf einen konstanten Wert absinkt ($V_D \leq 1,6 \text{ V}$). Im Gegensatz hierzu kommt es oberhalb einer Spannung von $V_D = 1,8 \text{ V}$ nach Durchschreiten eines relativen Maximalwertes erneut zu einem Anstieg des Stromflusses.

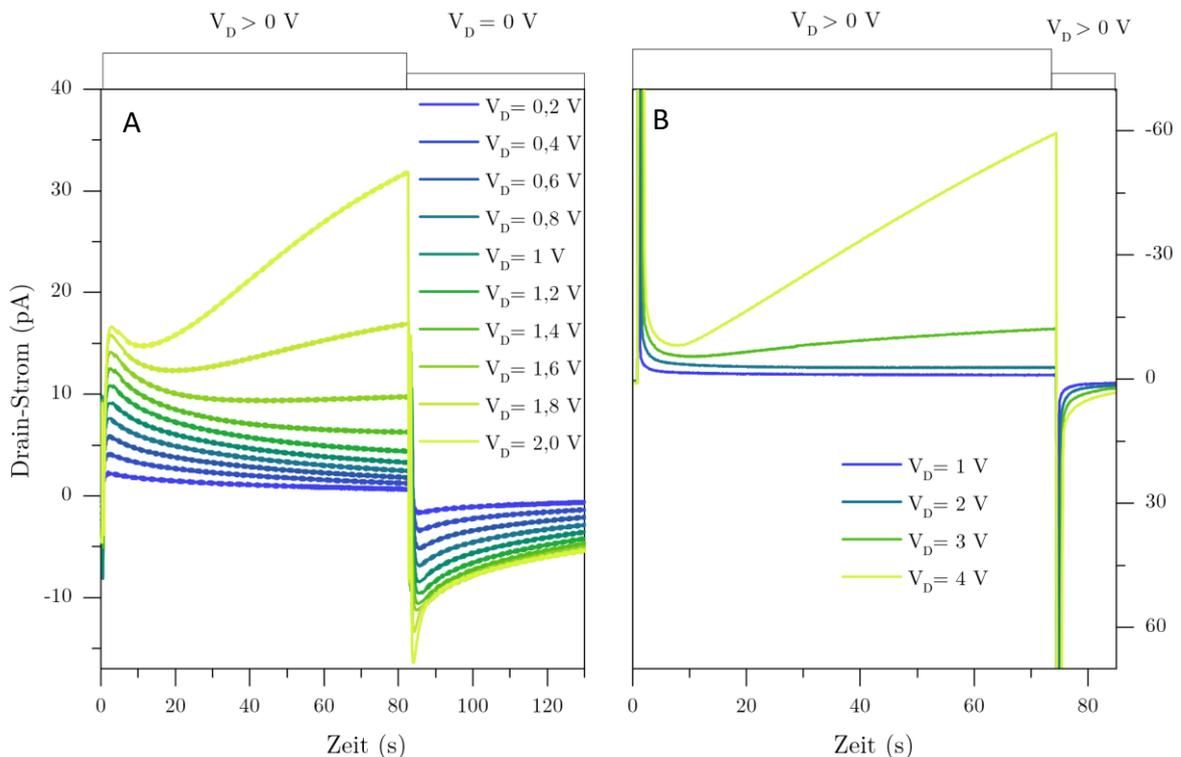


Abbildung 43: Strom-Zeit-Diagramme, die bei An- und Abschalten der *Drain*-Spannung von einem Film erhalten wurden, der jeweils A) mit der DCM/Hexan-Methode und B) anschließend durch die selektive Fällung aufgereinigt wurde.

Wenn die angelegte Spannung nach 80 Sekunden erneut auf 0 V gesenkt wird, kann ein Stromfluss in die entgegengesetzte Richtung beobachtet werden. Dieser klingt graduell auf Null innerhalb einiger Minuten ab (nicht gezeigt). Ein solches Verhalten wurde bereits im Film eines Perovskit-Materials beobachtet und kann der Ionen-bewegung innerhalb des Films zugeschrieben werden.^[86] Dieser Effekt ist sichtlich durch die Abtrennung von Au_2^- - und Au_3^- -Komplexen schwächer ausgeprägt (Abbildung 43B). Hier tritt eine temporäre Veränderung erst bei *Drain*-Spannungen oberhalb von 3 V auf.

Die im Film stattfindende Ionenbewegung und die in Abbildung 43 dargestellten Diagramme können anhand des Schemas in Abbildung 44 erklärt werden. Die Au_2^- - und Au_3^- -Komplexe, das Tetraoctylammonium-Ion sowie der Au_{25} -Nanocluster werden dabei aufgrund ihrer Größe als mögliche bewegbare Ionen ausgeschlossen – nicht jedoch ihre Gegenionen Bromid und

Chlorid. Im Gleichgewicht ($V_b = 0$) sind die Ionen zufällig im Film verteilt. Sobald eine externe Spannung angelegt wird ($V_b \neq 0$), setzt ein Fluss von Ladungsträgern ein, die sich mit einer höheren Geschwindigkeit bewegen können als Ionen. Anschließend tritt die Bewegung der Ionen ein und damit ein Ionenfluss mit derselben Polarität wie der Fluss der Elektronen und Löcher. Mit voranschreitender Zeit akkumulieren stetig mehr Ionen an der Elektrode-Film-Grenzfläche und erzeugen damit ein Ionen-induziertes elektrisches Feld ($V_{ion} \neq 0$), das dem extern erzeugten elektrischen Feld entgegenwirkt. Die Akkumulation von Ionen an der Grenzfläche setzt sich weiter fort bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird ($V_{ion} = 0$).

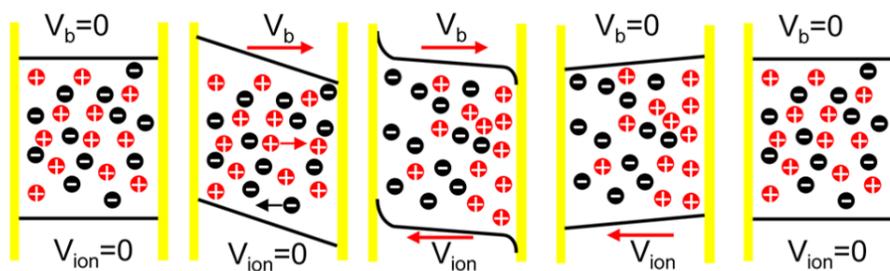


Abbildung 44: Schematisches Diagramm, welches die dynamische Ionenbewegung zwischen zwei Elektroden (gelb eingezeichnet) bei Änderung der extern angelegten Spannung V_b verdeutlicht. Reproduziert mit Genehmigung aus „Electronic and Ionic Transport Dynamics in Organolead Halide Perovskites“. Copyright (2016) ACS Nano.^[86]

Wird eine höhere Spannung angelegt ($V_D \geq 1,8 \text{ V}$), so ist nach Durchschreiten eines lokalen Minimums ein abweichender zeitlicher Verlauf des Stromflusses zu beobachten (Abbildung 43A). Der Gleichgewichtszustand stellt sich in diesem Fall nicht ein und der Stromfluss steigt stetig an. Ein ähnliches Verhalten wurde im Film des Perovskit-Materials beobachtet, für das eine niedrige Ladungsträgerkonzentration oder die relativ niedrige Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen als mögliche Ursachen benannt wurden.^[86]

Theoretisch könnten zwei Phänomene, die im Einklang mit der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen stehen, den stetig steigenden Stromfluss bei Anlegen höherer Spannungen ($V_D \geq 1,8 \text{ V}$) erklären. Chemisch betrachtet, könnte oberhalb einer bestimmten Spannung das Redoxpotential der Ionen ($\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$, $E^0 = 1,36 \text{ V}$ und $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$, $E^0 = 1,06 \text{ V}$)^[87] erreicht werden, wobei diese an den Elektroden zu ungeladenen Spezies oxidiert werden würden. Die bei Oxidations- oder Reduktionsprozessen generierten, beziehungsweise abgezogenen Elektronen würden an den Elektroden abfließen oder verbraucht werden und damit zum gemessenen Stromfluss beitragen. Dem extern angelegten elektrischen Feld würde in diesem Fall konträr zur Situation

bei $V_D \leq 1,6$ V kein Ionen-induziertes elektrisches Feld entgegenwirken. Im Film tiefer gelegene Ionen würden folglich kontinuierlich beschleunigt werden und sich zu den Elektroden bewegen. Dies wiederum würde eine stetige Erhöhung des Stromflusses bewirken.

Aus physikalischer Sicht, könnte ein solches Verhalten wiederum wie folgt erklärt werden: Die Akkumulation von negativen Ionen auf einer Seite des Materials kann analog zur Ausbildung der p-dotierten Seite innerhalb eines pn-Übergangs (Abbildung 27) betrachtet werden. Die extern angelegte Spannung bewirkt nicht nur, dass weitere Ionen in die p-Region diffundieren, was zu einer noch höheren p-Dotierung führt, sondern auch eine Konzentrations-Linearität der Ionen nahe der Elektrode. Bei genügend hohen Spannungen kann dieser Effekt derart ausgeprägt sein, dass die Bedingung für ein Flachbandpotential gegeben ist, was zum Verschwinden der Energiebarriere und schließlich zum ungehinderten Stromfluss führt.

Schließlich stellt sich die Frage, welche Prozesse im Film stattfinden, wenn die extern angelegte Spannung erneut entfernt wird (Abbildung 43). Die Antwort lässt sich ebenfalls aus den Ergebnissen von Li *et al.* ableiten: Demnach sind nahe der Elektroden Ionen akkumuliert, die ein elektrisches Feld erzeugen, dessen Polarität umgekehrt zum extern erzeugten Feld ist. Dieses bewirkt eine Spitze im Stromfluss in umgekehrter Richtung, sobald das externe elektrische Feld abgeschaltet wird. Der Stromfluss klingt anschließend exponentiell über die Zeit ab, während sich die statistische Verteilung der Ionen im gesamten Film erneut einstellt.^[86]

Übertragungs- und Ausgangskennlinien

Um den Au_{25} -Nanocluster-Film hinsichtlich des Schaltverhaltens in einer Feldeffekttransistorgeometrie zu untersuchen, wurden Ausgangs- und Übertragungs-kennlinien aufgezeichnet. Zunächst wurde hierzu die *Drain*-Spannung von 0 bis +40 und erneut bis 0 V durchlaufen, wobei eine konstante Spannung von 0 bis hin zu 120 V an der *Gate*-Elektrode angelegt wurde. Die entsprechenden Ausgangskennlinien sind in Abbildung 45 dargestellt.

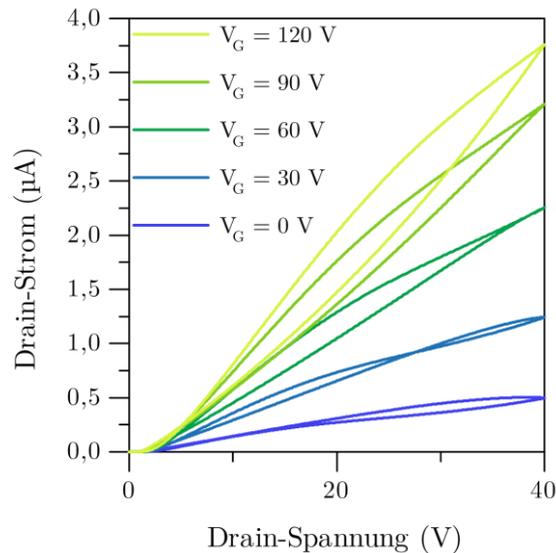


Abbildung 45: Ausgangskennlinien. Kontaktmetall: Gold

Aus diesen lässt sich ein Feldeffekt im Au_{25} -Nanocluster-Film erkennen und, dass die Leitfähigkeit des Films bei einer positiven *Gate*-Spannung erhöht werden kann. Dies impliziert, dass Elektronen als Majoritätsladungsträger fungieren und der Au_{25} -Nanocluster-Film ein n-Typ-Halbleiterverhalten aufweist. Außerdem ist eine Hysterese erkennbar, deren Ursprung auf das *Trapping* von Ladungsträgern an der Film-Substrat-Grenzfläche, sowie auf die Ionenbewegung innerhalb des Films zurückgeführt werden kann. Die Kennlinien weisen analog zur Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 41, ebenso eine Nichtlinearität im unteren Spannungsbereich auf, die auf einen Schottky-Kontakt zwischen den Gold-Elektroden und dem Nanocluster-Film zurückzuführen ist. Sobald jedoch eine genügend hohe *Drain*-Spannung angelegt wird, können die Elektronen die Barriere überwinden, wonach sich das Bauteil im linearen Arbeits-bereich befindet. Bei weiterer Erhöhung der Spannung verbleibt die Kennlinie relativ linear und ein Sättigungs-Bereich wird nicht erreicht.

Anschließend wurden Übertragungskennlinien aufgenommen, indem eine konstante *Drain*-Spannung von 2 bis 20 V eingestellt wurde, während die *Gate*-Spannung von -50 bis 120 V variiert wurde. Die entsprechenden Kennlinien sind in Abbildung 46 dargestellt.

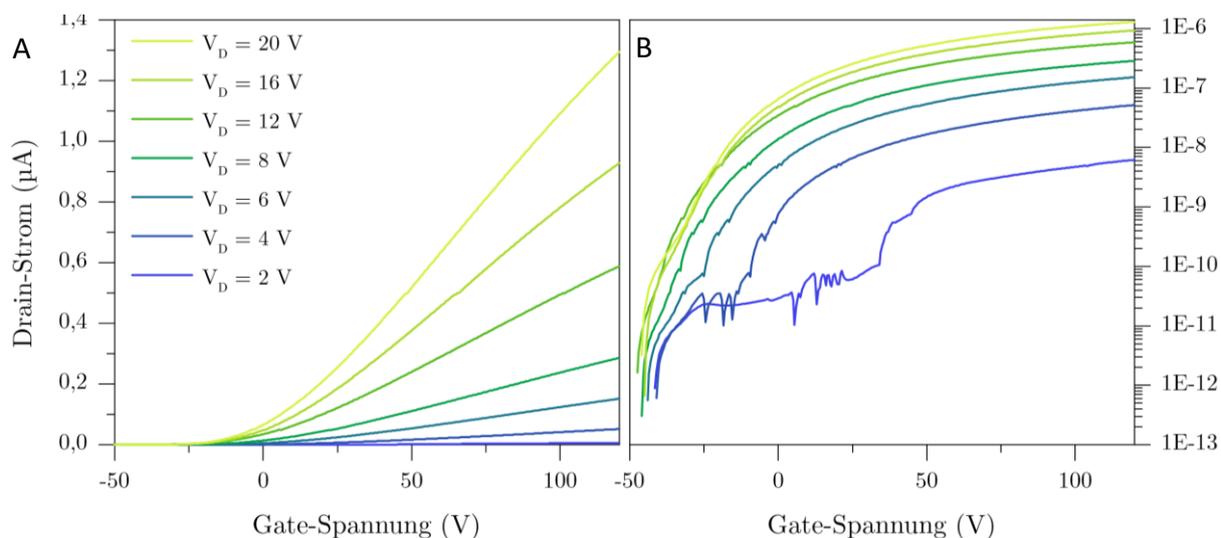


Abbildung 46: Übertragungskennlinien in A) linearer und B) logarithmischer Darstellung. Kontaktmetall: Gold

Die dargestellten Übertragungskennlinien zeigen auf, dass das Bauteil bei negativen *Gate*-Spannungen ausgeschaltet und bei positiven *Gate*-Spannungen eingeschaltet werden kann. Aus Abbildung 46B lässt sich weiterhin das An/Aus-Verhältnis ablesen, welches aus dem Verhältnis des *Drain*-Stroms bei -50 und $+120$ V bestimmt wurde und bei einer *Drain*-Spannung von 20 V etwa 10^6 beträgt.

Betrachtet man die Übertragungskennlinien, die von einem äquivalenten Bauteil, jedoch unter Verwendung von Nickel als Kontaktmetall, gemessen wurden, ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten (Abbildung 47).

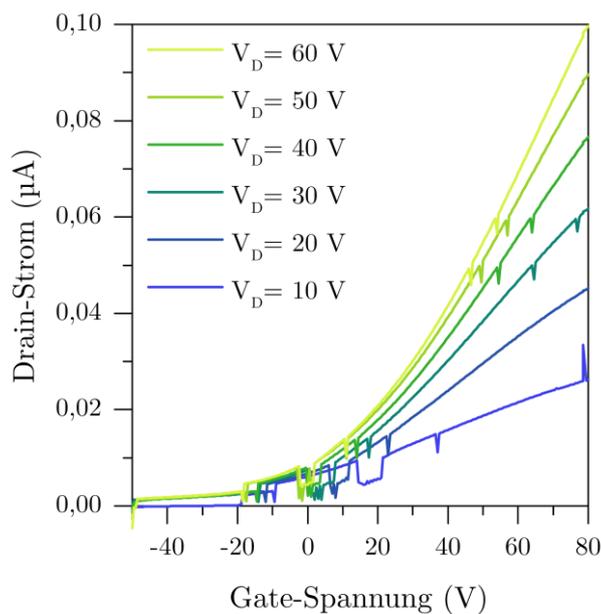


Abbildung 47 Übertragungskennlinien. Kontaktmetall: Nickel

Inwiefern sich die Änderung des Kontaktmetalls von Gold zu Nickel und die Eliminierung der Schottky-Barriere auf die Elektronenmobilität auswirkt, sollte im Folgenden untersucht werden.

Die Elektronenmobilität kann unter Verwendung der Steigung m_{lin} im linearen Bereich berechnet werden.

$$\mu = m_{lin} \frac{L}{W} \frac{1}{V_D} \frac{1}{C_i} \quad 2.15$$

Mit d , der Dicke des *Gate*-Oxids und C_i , der Kapazität des *Gate*-Oxids pro Fläche, die sich mithilfe der Dielektrizitätskonstante ϵ_r von SiO_2 wie folgt errechnen lässt.^[88]

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m} \cdot 3,9}{0,3 \cdot 10^{-6} m} = 114 \cdot 10^{-6} \frac{F}{m^2} \quad 2.16$$

Damit kann nun die Mobilität für die verschiedene *Drain*-Spannungen berechnet werden. Eine Beispielrechnung ist in Gleichung 2.17 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengefasst.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{4,7 \cdot 10^{-9} A}{1 V} \cdot \frac{10 \mu m}{59400 \mu m} \cdot \frac{1}{2 V} \cdot \frac{1}{114 \cdot 10^{-6} \frac{F}{m^2}} \\ &= 5 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{Vs} = 5 \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{Vs} \end{aligned} \quad 2.17$$

Tabelle 3: Zusammengefasste Werte für die Elektronenmobilität. Einige Flächen der Tabelle sind grau schattiert, da die Übertragungskennlinien in den jeweiligen Messreihen nur bei bestimmten *Drain*-Spannungen aufgenommen wurden.

<i>Drain</i> -Spannung [V]	μ cm ² /Vs (Kontaktmetall: Gold)	μ cm ² /Vs (Kontaktmetall: Nickel)
2	$5 \cdot 10^{-7}$	
4	10^{-6}	
6	$3,6 \cdot 10^{-6}$	
8	$4,9 \cdot 10^{-6}$	
10		$9 \cdot 10^{-6}$
12	$6,5 \cdot 10^{-6}$	
16	$7,8 \cdot 10^{-6}$	
20	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
30		$6,4 \cdot 10^{-6}$

40		$6,5 \cdot 10^{-6}$
50		$6,4 \cdot 10^{-6}$
60		$6,2 \cdot 10^{-6}$

Die höchste Elektronenmobilität ist demnach $\mu = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer *Drain*-Spannung von 10 V, wobei durch den Austausch des Kontaktmetalls von Gold zu Nickel und die Beseitigung der Schottky-Barriere keine essenzielle Verbesserung erreicht werden konnte. Anschließend sollte überprüft werden, inwiefern ein Feldeffekt in Filmen anderer Nanocluster beobachtbar ist. Hierfür wurden die Versuche an Nanoclustern derselben Kerngröße, jedoch mit einer anderen Ligandenstruktur und mit kleineren Nanoclustern wiederholt.

Vergleich mit anderen Nanocluster-Systemen

Von besonderem Interesse waren die elektrischen Eigenschaften des Au₂₅-PET-Nanocluster-Films. Da die Lösung dieses niedrig geladenen Nanoclusters mit Methanol aufgereinigt werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass die Abtrennung polarer Verunreinigungen erfolgreich war. Infolgedessen war zu erwarten, dass die Ionenbewegung, die im Film der geladenen Au₂₅-Nanocluster beobachtet wurde (Abbildung 43), kaum ausgeprägt sein würde.

Dargestellt in Abbildung 48A sind Strom-Spannungs-Kennlinien, die von einem Film von Au₂₅-, Au₂₅-PET- und Au₁₁-Nanoclustern aufgenommen wurden. Obgleich die Schichtdicke der abgeschiedenen Filme der jeweiligen Vergleichssystemen nicht weiter untersucht wurde und unterschiedlich sein könnte, kann aufgrund der um zwei Größenordnungen höheren Leitfähigkeit des Au₂₅-Nanocluster-Films festgehalten werden, dass die Au₁₁- und Au₂₅-PET-Nanocluster-Filme deutlich schlechter leiten. Im Falle der Au₂₅-PET-Nanocluster geht die Erklärung dieser Beobachtung aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der Au₂₅-PET-Nanocluster-Lösung und des Films hervor. Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits erläutert, konnte in der Dunkelfeld-Mikroskopie (Abbildung 39) eine starke Streuung des Films beobachtet werden. Dass eine Agglomeration und Oxidation der Nanocluster stattfindet, ist zusätzlich an dem Verlust der optischen Signatur zu erkennen (Abbildung 48B). Auch unter Verwendung eines Lösungsmittels mit niedrigerem Dampfdruck (THF) konnte der Agglomeration nicht vollends entgegengewirkt werden (Abbildung 39). Dennoch, während unter Verwendung von DCM als Lösungsmittel der Widerstand des Films zu hoch für eine Messung war, konnte durch Verwendung von THF als Lösungsmittel der Agglomeration derart entgegengewirkt werden, sodass der Widerstand merklich verringert und damit messbar wurde. Aus der Kennlinie ist weiterhin zu erkennen, dass konträr zum Au₂₅-Nanocluster-Film ein nahezu Ohmscher Kontakt zwischen dem Kontaktmetall und dem Au₂₅-PET-Nanocluster-Film ausgebildet werden konnte. Ob die Ausbildung eines Ohmschen Kontakts auf die Lage des Fermi-Niveaus im Au₂₅-PET-Nanocluster zurückzuführen ist, ist schwer zu beurteilen, da ein Teil der Nanocluster in agglomerierter Form vorliegt und daher eine stark abweichende elektronische Struktur aufweisen kann. Zudem tritt eine Oxidation der Au₂₅-PET-Nanocluster auf, die aus der Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums des Films zur Lösung des oxidierten Au₂₅-PET-Nanoclusters hervorgeht (Abbildung 39C). Insgesamt bezeugen diese Beobachtungen eine niedrige Stabilität des Au₂₅-PET-Nanocluster-Systems und würden nicht

nur den erhöhten Widerstand des Films erklären, sondern auch, dass ein Feld-Effekt bei *Drain*-Spannungen von 2 bis 16 V und *Gate*-Spannungen von –80 bis +80 V nicht beobachtet werden konnte. Ein Feld-Effekt konnte ebenso bei Filmen, die aus ungeladenen $[\text{Au}_{25}\text{PET}_{18}]^0$ Nanoclustern oder vorab mit zusätzlichem PET-Ligand inkubierten $[\text{Au}_{25}\text{PET}_{18}]^{1-}$ Nanoclustern abgeschieden wurde, nicht beobachtet werden.

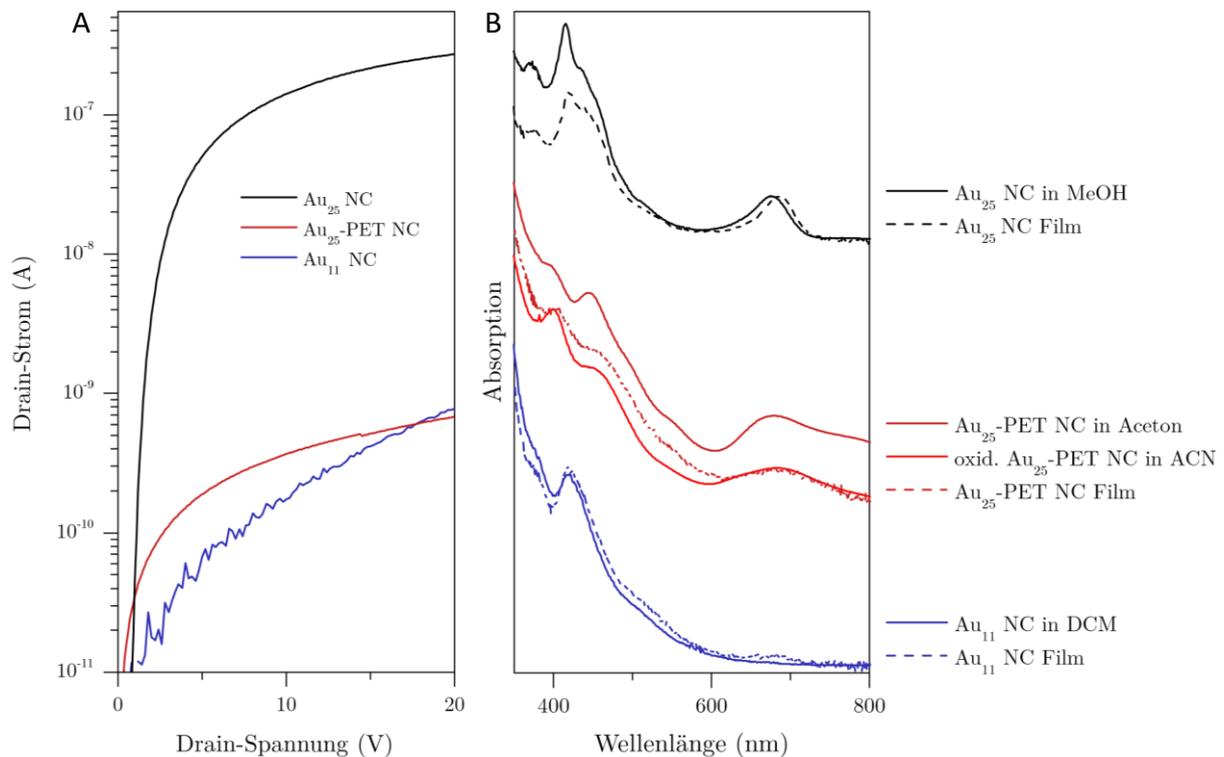


Abbildung 48: A) Strom-Spannungs-Kennlinien von Filmen aus Au_{25} -, Au_{25} -PET- und Au_{11} -Nanoclustern. B) Normierte Absorptionsspektren in Lösung und im Film auf einem Quarzglas-Plättchen.

Die optischen Eigenschaften des Au_{11} -Nanocluster-Films ähneln wiederum denen der ursprünglichen Lösung (Abbildung 48B), woraus hervorgeht, dass diese als intakte und individuelle Nanocluster abgeschieden werden konnten. Die Verschiebung einer Absorptionsbande zu höheren Wellenlängen wie im Au_{25} -Nanocluster-System zu beobachten ist, tritt jedoch nicht auf, was auf eine fehlende Kopplung der Au_{11} -Nanocluster hindeutet. Es ist naheliegend, dass die fehlende Kopplung der Nanocluster untereinander und die hohe HOMO-LUMO Lücke (2,1 eV)^[46] im Film verantwortlich dafür sind, dass ein Feld-Effekt bei *Drain*-Spannungen von 2 bis 16 V und *Gate*-Spannungen von –80 bis +80 V auch in diesem System nicht beobachtet werden konnte.

Photoleitfähigkeit

Wenn die HOMO-LUMO Lücke innerhalb der Au₂₅-Nanocluster bereits dazu geführt hat, dass ein Feld-Effekt im Film beobachtet werden konnte, so stellte sich anschließend die Frage, inwiefern die Leitfähigkeit beeinflusst werden kann, wenn der Film mit Licht bestrahlt wird. Hierfür wurde eine konstante *Drain*-Spannung von 4 V (A) oder 20 V (B) angelegt und periodisch der Laser an- und ausgeschaltet (Abbildung 49).

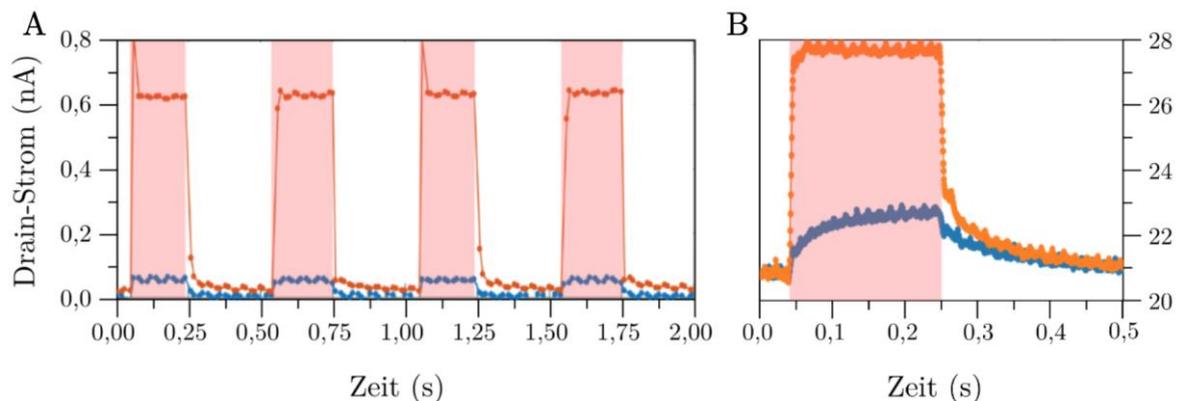


Abbildung 49: Antwort des Stromflusses auf eine Bestrahlung des Films (rot markiert) mit einem 635 nm Laser. A) $V_D = 4\text{ V}$. In orange und blau dargestellte Messwerte wurden bei einer eingestrahnten Laserintensität von jeweils 0,64 und 29,9 mW/cm² gemessen. B) $V_D = 20\text{ V}$. In orange und blau dargestellte Messwerte wurden bei einer eingestrahnten Laserintensität von jeweils 0,64 und 14,4 mW/cm² gemessen.

Aus Abbildung 49 wird ersichtlich, dass unter Lichteinfluss die Leitfähigkeit des Films erhöht werden kann. Zu erklären ist diese Beobachtung analog zu jedem anderen Material, das eine genügend große Energielücke aufweist: Durch Absorption eines Photons, dessen Energie mindestens der HOMO-LUMO Lücke entspricht, finden elektronische HOMO-LUMO-Übergänge statt. Die in LUMO-Zuständen befindlichen Elektronen sind frei beweglich und erhöhen entsprechend der Gleichung $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$, die Leitfähigkeit des Films. Da diese Erhöhung durch Lichtabsorption induziert wird, wird dieses Phänomen als Photoleitfähigkeit bezeichnet. Weiterhin ist aus dem Verlauf des *Drain*-Stroms erkennbar, dass die Leitfähigkeit des Films unter repetitiver Bestrahlung erhöht werden kann und erneut auf den Dunkelwert sinkt. Bei erhöhter Laserintensität ist dieser Effekt verstärkt, was auf eine noch höhere Anzahl zusätzlicher Elektronen in LUMO-Zuständen zurückzuführen ist. Außerdem steigt und fällt die Leitfähigkeit besonders schnell, wobei die Responsivität R , Anstiegszeit τ_A und Fallzeit τ_F jeweils $R = 4 \cdot 10^{-1}\text{ mA/W}$, $\tau_A = 3,6\text{ ms}$ und $\tau_F = 19\text{ ms}$ betragen (Abbildung 49B).

2.3.3 Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

Da sowohl ein Feldeffekt als auch Photoleitfähigkeit erstmals in einem Au-Nanocluster-Film gefunden wurden, bedarf es einer Einordnung dieser neuen halbleitenden Materialklasse. Aufgrund der Lösung-basierten Prozessierbarkeit, niedrigen Synthese-temperatur, quasi-zweidimensionalen Ausdehnung des Films sowie der potentiellen Möglichkeit flexible oder transparente Filme herzustellen, ist ein Vergleich mit nicht-konventionellen Halbleitern naheliegend. Im Hinblick auf die elektronische Struktur und chemischen Eigenschaften weisen organische Halbleiter die größte Ähnlichkeit mit Nanoclustern auf. Analog zum Au₂₅-Nanocluster-Film bestehen organische Halbleiter aus Bausteinen, die aufgrund fehlender kovalenter oder ionischer Bindungen, lediglich durch van-der-Wals-Kräfte miteinander in Wechselwirkung treten.^[89] Infolgedessen werden die Eigenschaften organischer Halbleiter in weitaus größerem Ausmaß durch jene der einzelnen Bausteine diktiert als in anorganischen Halbleitermaterialien.^[90] Zusätzlich zur schwachen Kopplung der Bausteine, trägt die intrinsisch niedrige Ladungsträgerdichte zur geringen Ladungsträgermobilität bei, wobei diese in jahrzehntelanger Forschung von 10⁻¹⁰ auf 20 cm²/Vs erhöht werden konnte. In einem Zeitraum von 20 Jahren wiederum konnten die Anstiegs- und Fallzeit des Photostroms von wenigen Sekunden bis hin zu einer µs-Zeitskala verbessert werden, während die Responsivität konstant im Bereich von 3-300 mA/W blieb.^[91] Im Vergleich zu den ersten organischen Halbleitern, stellen die gemessenen Kennzahlen des Au₂₅-Nanocluster-Films ($\mu \approx 10^{-5}$ cm²/Vs, $\tau_A = 3,6$ ms und $\tau_F = 19$ ms) damit bereits eine bessere Ausgangssituation dar. Verbesserungen dieser Kennzahlen sind aufgrund der hohen Elektronendichte von Gold im Vergleich mit Kohlenstoff potentiell möglich und könnten durch eine Kreuzverlinkung zur Erhöhung der Kopplung, eine Erhöhung der Ordnung und Verringerung des inter-Nanocluster-Abstandes im Film (Abschnitt 2.3.4), oder durch eine post-synthetische Oberflächenfunktionalisierung zu leitfähigeren und anorganischen Liganden erreicht werden.^[92]

Eine weitere, zu Au-Nanoclustern verwandte Materialklasse sind Halbleiter-Quantenpunkte. Die opto-elektronischen Eigenschaften ihre Filme konnten durch die oben genannten Strategien verbessert werden, was schließlich dazu geführt hat, dass die höchsten Ladungsträgermobilitäten im Bereich von 1 bis 30 cm²/Vs liegen, und die sensitivsten Photodetektoren eine Responsivität von 10⁵ mA/W bei Modulations-frequenzen von 400 Hz aufweisen.^[93] Derart hohe Kennzahlen sind zwar bereits vergleichbar mit jenen von

epitaktisch gewachsenem InGaAs, Au-Nanocluster weisen jedoch auch Vorteile gegenüber Halbleiter-Quantenpunkten auf. Da kleine Au-Nanocluster im Gegensatz zur Mehrheit an Halbleiter-Quantenpunkten kein ionisches Kristallgitter ausbilden, sondern eine Molekülstruktur einnehmen, existieren keine Kristalldefekte oder Oberflächenzustände, die das *Trapping* von Ladungsträgern verursachen.

Weiterhin ist ein Vergleich mit quasi-zweidimensionalen Halbleitern wie Graphen oder Übergangsmetall-Dichalkogeniden naheliegend. Graphen weist in der nativen Form eine Bandlückenenergie von 0 eV und Graphen-basierte Feldeffekttransistoren daher ein niedriges An/Aus-Verhältnis von 4 bis hin zu 100 in komplexeren Bauteilgeometrien auf.^[94] Diese können bislang daher nicht effektiv ausgeschaltet werden, weisen jedoch Ambipolarität und Ladungsträgermobilitäten von bis zu $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf. Im Gegensatz hierzu weist der Au₂₅-Nanocluster-Film eine niedrige Ladungsträgermobilität auf. Das An/Aus-Verhältnis wiederum ist nahezu um den Faktor 10^6 höher, was auf die vergleichsweise große HOMO-LUMO Lücke von 1,76 eV zurückzuführen ist. Zusätzlich resultiert aus der Bandlückenenergie die geringe Responsivität eines Graphen-basierten Photodetektors, die bei einer Modulationsfrequenz von 1,1 kHz, 10^{-1} mA/W beträgt.^[95] Die Responsivität des untersuchten Au₂₅-Nanocluster-Films ist zwar identisch ($R = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mA/W}$), jedoch wurde diese bei 2 Hz bestimmt und ihre Abhängigkeit als Funktion der Modulationsfrequenz müsste in zukünftigen Forschungsvorhaben untersucht werden.

Als strukturelles Analogon zu Graphen, sind von besonderem Interesse quasi-zweidimensionale Übergangsmetall-Dichalkogenide wie MoS₂ und WS₂. Im Gegensatz zu Graphen weisen MoS₂ und WS₂ nativ eine Bandlückenenergie von etwa 1 eV auf, die abhängig von der Anzahl an Monolagen direkt oder indirekt und mithilfe des Größenquantisierungseffekts im Bereich von 1 bis 2,1 eV eingestellt werden kann.^[96] Übergangsmetall-Dichalkogenid-basierte Feldeffekttransistoren weisen bei Raumtemperatur Kennzahlen auf, die vergleichbar mit jenen konventioneller Halbleiter sind (MoS₂: $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, An/Aus-Verhältnis 10^8 ; WS₂: $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, An/Aus-Verhältnis 10^6). Bis derart hohe Ladungsträgermobilitäten in einem Au-Nanocluster-Film erzielt werden können, bedarf es einer stärkeren Kopplung der Bausteine, die Anstiegs- und Fallzeit des Photostroms sind jedoch bereits höher oder vergleichbar mit jenen in Übergangsmetall-Dichalkogeniden ($\tau_A = 72 \text{ ms}$, $\tau_F = 9 \text{ ms}$).^[97]

2.3.4 Versuche zur Präparation eines Bauteils mit stärker gekoppelten Au₂₅-Nanoclustern

Schicht-für-Schicht präparierte Filme von kreuzverlinkten Au₂₅-Nanoclustern

Ausgehend von der niedrigen Elektronenmobilität im Au₂₅-Nanocluster-Film wurden zwei Ansätze verfolgt diese zu erhöhen. Zunächst wurde die Schicht-für-Schicht-Methode verfolgt, die bereits an zahlreichen Nanokristall-Systemen angewandt wurde. Das dadurch entstehende Partikelnetzwerk wurde mit Linker-Molekülen kreuzverlinkt, was zu einer erhöhten Kopplung der Bausteine und damit verbesserten Leitfähigkeit in Au₅₅-Nanocluster- oder Au-Nanokristall-Netzwerken geführt hat.^[63, 98] Für diesen repetitiven Prozess mussten die Nanocluster zunächst kovalent an die Substrat-oberfläche gebunden werden. Anschließend erfolgte die Inkubation des Substrats in einer Lösung von Linker-Molekülen, wobei Triphenylphosphin und Phenylethanthiol durch das eingesetzte Dithiol-Molekül an der Au₂₅-Nanocluster-Oberfläche in einer Ligandenaustauschreaktion ersetzt werden sollten. Die zweite funktionelle Gruppe des Linker-Moleküls konnte anschließend in einer nachfolgenden Inkubation mit Nanoclustern genutzt werden, um eine weitere Lage an Nanoclustern kovalent zu binden. Die Inkubation mit Linker-Molekülen und Nanoclustern wurde mehrmals wiederholt, um eine genügend hohe Schichtdicke aufzubauen und damit ausreichend Leitungspfade zur Verfügung zu stellen. Die Prozedur wurde zunächst auf Quarzglas-Plättchen durchgeführt, um Parameter wie die Inkubationszeit, Lösungsmittel sowie Nanocluster- und Linker-Konzentration für die Au₂₅-Nanocluster unter Zuhilfenahme der Absorptionsspektroskopie zu optimieren.

Ob die Schicht-für-Schicht-Methode in einem gegebenen Partikelsystem angewandt werden kann, hängt essenziell mit der Ligandenaustauschreaktion zusammen, die für den Au₂₅-Nanocluster bislang nicht erforscht wurde. Die für die Methode essenziellen Parameter, ließen sich zudem nicht von anderen Nanokristall-Systemen übertragen, da die Affinität des abgehenden und eintretenden Liganden zur Nanoclusteroberfläche, unter anderem von der superatomaren Elektronenkonfiguration und dem Ladungs-zustand des Nanoclusters abhängt. Deutlich wird dies aus der langsamen Ligandenaustauschreaktion am Au₂₅-PET-Nanocluster und aus der Tatsache, dass diese durch eine Dotierung des Nanoclusters um ein Vielfaches erhöht werden konnte.^[99] Weiterhin musste bei der Parametrisierung berücksichtigt werden, dass die Au₂₅-Nanocluster bei Raumtemperatur in einer Thiol-Ätzreaktion synthetisiert wurden. Die Reaktionsbedingungen der Ligandenaustauschreaktion

waren daher ähnlich, weshalb eine erneute Ätzung und Umwandlung der Au₂₅-Nanocluster zu noch kleineren Nanoclustern ab einer bestimmten Linker-Konzentration oder Reaktionszeit nicht unwahrscheinlich waren.

Oben genannte Parameter sowie die möglichen Linker-Moleküle konnten unter Zuhilfenahme der Absorptionsspektroskopie an den Schicht-für-Schicht abgeschiedenen Netzwerken untersucht werden. Dabei konnten aus einem Anstieg der optischen Dichte Rückschlüsse gezogen werden, inwiefern zusätzliche Nanocluster, oder optimalerweise eine komplette Schicht kovalent gebunden werden konnten. Abbildung 50A zeigt vier Absorptionsspektren, die nach der wiederholten Inkubation der Glassubstrate in einer Nanocluster- und 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl-Lösung (BPDT) aufgenommen wurden. Für jede Messreihe wurden drei Substrate an drei unterschiedlichen Positionen vermessen und ein Mittelwert gebildet.

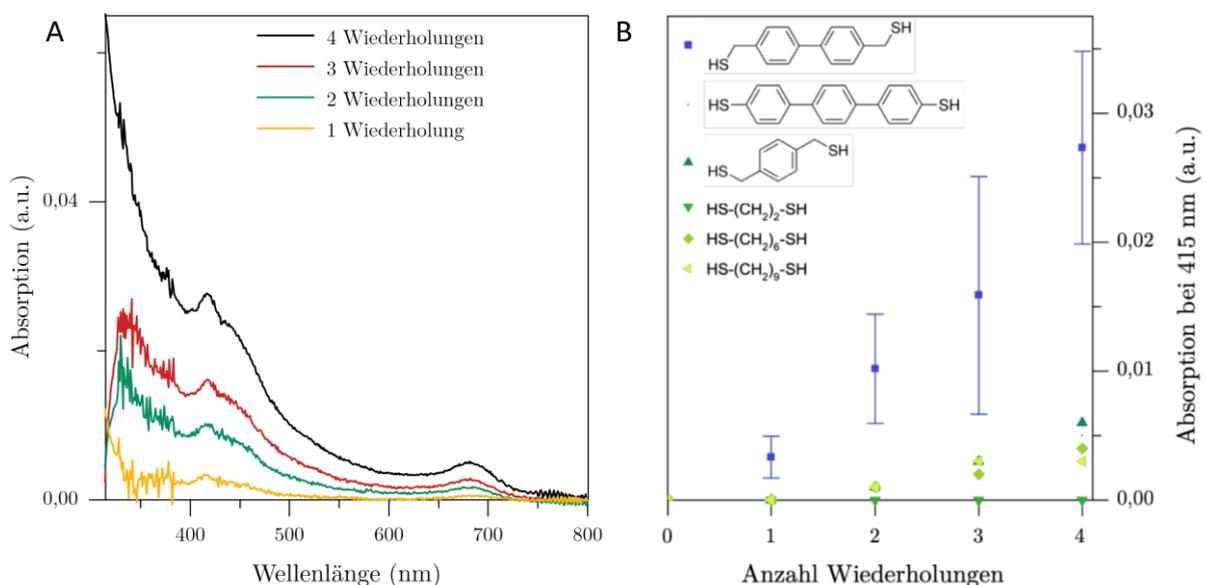


Abbildung 50: A) Absorptionsspektren von Quarzglas-Plättchen, die mit MPTMS funktionalisiert und anschließend durch die repetitive Schicht-für-Schicht-Prozedur mit kreuzverlinkten Au₂₅-Nanoclustern beschichtet wurden. B) Entwicklung der Absorptionsbande bei 415 nm in Abhängigkeit von der Anzahl Wiederholungen der Schicht-für-Schicht-Prozedur unter Verwendung unterschiedlicher Linker-Moleküle. Die entsprechende Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt.

Aus den Absorptionsspektren ist ein deutlicher Anstieg der optischen Dichte mit jedem Wiederholungszyklus zu erkennen. Dass das gebundene Material tatsächlich aus Au₂₅-Nanoclustern besteht, geht aus der Erhebung der charakteristischen Absorptionsbanden bei 415 und 675 nm hervor (vgl. Abbildung 17). Anzumerken ist jedoch, dass weder diese, noch die charakteristischen Schultern bei 436 und 370 nm deutlich ausgeprägt sind, was eine teilweise Agglomeration der Nanocluster andeutet. Nach vier Wiederholungszyklen ist

schließlich eine optische Dichte von 0,027 erreicht. Weiterhin geht aus Abbildung 50B hervor, dass unter Verwendung von *p*-Terphenyl-4,4'-dithiol (TPDT), *p*-1,4-Benzoldimethanthiol, 1,2-Ethandithiol, 1,6-Hexandithiol sowie 1,9-Nonandithiol als Linker-Moleküle, dieser Wert lediglich auf höchstens 0,006 gestiegen ist.

Dass durch BPDT die größte Menge an Au₂₅-Nanoclustern abgeschieden wurde, konnte im Hinblick auf eine mögliche Verlinkung auf zwei Aspekte zurückgeführt werden: Einerseits konnte eine hohe Anzahl frei drehbarer CH₂ Gruppen, die vermehrt in den langkettigen Alkyl-Dithiolen wiederzufinden sind, dazu geführt haben, dass ein Linker-Molekül mit beiden Kopfgruppen an einem einzelnen Nanocluster gebunden wurde.^[100] Die Tatsache wiederum, dass eine Verlinkung mit TPDT kaum stattgefunden hat, deutet darauf hin, dass eine alpha-CH₂ Gruppe, die in 1,4-Benzoldimethanthiol und BPDT vorhanden ist, als Abstandhalter zwischen dem aromatischen System und dem Nanocluster für eine Verlinkung aus sterischen Aspekten vorteilhaft ist. Weiterhin geht aus der schlechten Verlinkung durch 1,4-Benzoldimethanthiol und 1,2-Ethandithiol hervor, dass ein Linker-Molekül zu kurz sein kann, da eine sterische Hinderung durch die übrigen Liganden der zu verlinkenden Nanocluster entstehen kann.

Im nächsten Schritt wurde die Schicht-für-Schicht-Prozedur unter Verwendung von BPDT als Linker-Molekül auf einem Si/SiO₂-Substrat wiederholt. Der Widerstand des abgeschiedenen Netzwerks erwies sich jedoch als zu hoch, um vermessen zu werden. Dies konnte auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden: Einerseits konnte ungenügend Material auf dem Substrat immobilisiert worden sein, sodass weder ein geschlossenes Netzwerk ausgebildet wurde, noch eine genügende Anzahl möglicher Leitungspfade zur Verfügung steht. Diese These wird zusätzlich aus dem teilweisen Verlust der optischen Signatur der Au₂₅-Nanocluster im Absorptionsspektrum des immobilisierten Netzwerks unterstützt (Abbildung 50A). Da Au₂₅-Nanocluster zum Teil als Agglomerate gebunden wurden, ist die Ausbildung eines kontinuierlichen Netzwerks noch weiter erschwert.

Andererseits gilt zu berücksichtigen, dass die Nanocluster aufgrund der chemischen Struktur von (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan, lediglich auf der SiO₂ -, jedoch nicht auf der Goldoberfläche immobilisiert wurden. Aufgrund ihrer geringen Größe könnten die Nanocluster somit, anders als größere Nanokristalle, keinen direkten Kontakt zum Kontaktmetall haben. Infolgedessen wäre aufgrund eines hohen Kontaktwiderstands die

Injektion von Ladungsträgern in das Netzwerk erschwert. Um dieser möglichen Ursache entgegenzuwirken, wurden die Substrate vor der Schicht-für-Schicht-Prozedur, in einer Dithiol-Lösung inkubiert, um die Goldoberfläche zu funktionalisieren und bereits die erste Schicht an Nanoclustern kovalent an das Kontaktmetall binden zu können. Nach vier Wiederholungszyklen wurden derart präparierte Schicht-für-Schicht Netzwerke erneut elektrisch untersucht, wobei der Widerstand unverändert hoch blieb.

Schließlich stellte sich die Frage, ob die Nanocluster zwar schichtweise, jedoch aufgrund sterischer Aspekte und der anisotropen Struktur des Nanoclusters, nicht innerhalb einer Schicht miteinander kreuzverlinkt wurden. Dies wiederum hätte zur Folge, dass mögliche Leitungspfade durch voneinander räumlich getrennte und elektrisch isolierte Nanocluster führen würden, was den hohen Widerstand des Netzwerks erklären würde. Der Versuch, Schicht-für-Schicht präparierte Netzwerke von kreuzverlinkten Au₂₅-Nanoclustern herzustellen, wurde schließlich eingestellt.

Kristalle von Au₁₁- und Au₂₅-Nanoclustern

Eine weitere Möglichkeit die Elektronenmobilität zu erhöhen, setzt eine erhöhte Kopplung zwischen den Nanoclustern und die Verringerung des interpartikulären Abstandes voraus.^[84] Da die in dieser Arbeit untersuchten Nanocluster konträr zu größeren Nanokristallen eine einheitliche Größe aufweisen, können diese auskristallisiert werden, was bereits die Lösung ihrer Kristallstruktur ermöglicht hatte.^[13, 17] Daraus folgt wiederum, dass Nanocluster nicht nur in derart assemblierten makroskopischen Kristallen dicht gepackt sind, sie sind zusätzlich hoch geordnet, wodurch ein weiteres Kriterium für eine starke Kopplung erfüllt wird. Makroskopische Kristalle von Nanoclustern stellen damit eine besonders interessante Materialklasse dar, die außer im Hinblick auf ihre Kristallstruktur bislang nicht untersucht wurden.

Abbildung 51 zeigt Absorptionsspektren von Kristallen von Au₁₁- (Abbildung 51A) und Au₂₅-Nanoclustern (Abbildung 51B), die unter Verwendung von Hexan oder Wasser auf eine transparentes Substrat überführt wurden. Zum Vergleich sind ebenfalls die Absorptionsspektren von den jeweiligen Filmen eingefügt, die in Rot dargestellt sind.

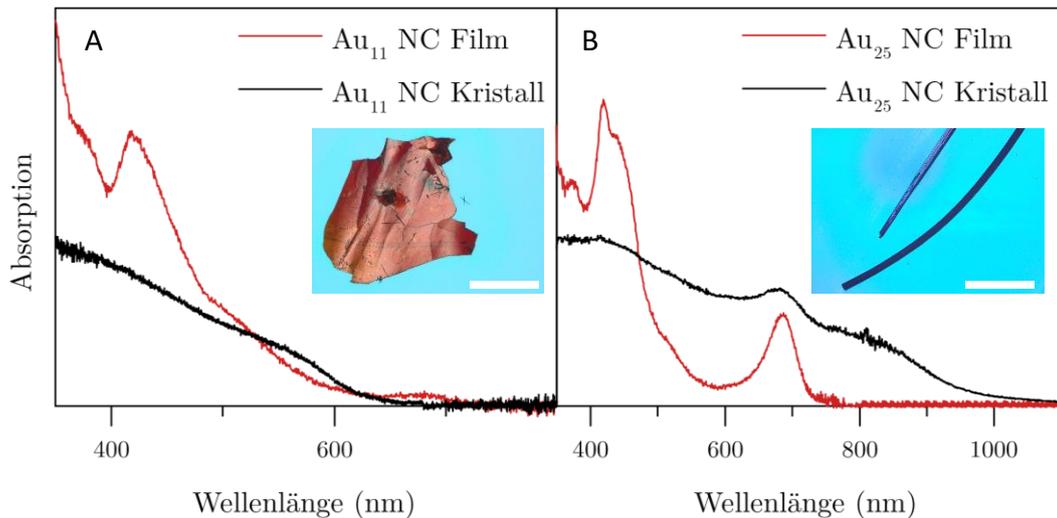


Abbildung 51: Absorptionsspektren von A) Au₁₁- und B) Au₂₅-Nanocluster-Kristallen und den jeweiligen Filmen. Die Einsätze zeigen Hellfeldmikroskop-Aufnahmen der Kristalle, wobei der Größenbalken 400 μm entspricht.

Wie aus dem Vergleich der Absorptionsspektren der Au₁₁-Nanocluster im Film und im Kristall hervorgeht, bewirkt die Tatsache, dass die Nanocluster in kristalliner Form vorliegen, lediglich ein Verschwinden der charakteristischen Absorptionsbande bei 412 nm. Eine signifikante Erhöhung der Absorption bei höheren Wellenlängen ist ebenfalls nicht zu beobachten, was für eine fehlende Kopplung der Au₁₁-Nanocluster im Kristall hindeutet. Konträr hierzu geht aus dem Vergleich der Absorptionsspektren von Au₂₅-Nanoclustern im Film und im Kristall eine signifikante Änderung der optischen Eigenschaften hervor. Auch in diesem Kristall verschwindet die Absorptionsbande bei 415 nm, die charakteristische Absorptionsbande ist jedoch nach wie vor bei 675 nm ausgeprägt. Besonders auffällig ist jedoch, dass die Absorption der Kristalle bei höheren Wellenlängen signifikant zugenommen hat, was auf eine starke Kopplung der Au₂₅-Nanocluster im Kristall hindeutet. Eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften dieser Au₂₅-Nanocluster-Kristalle war daher besonders interessant.

Die elektrische Charakterisierung dieser makroskopischen Kristalle setzte eine Kontaktierung des zu untersuchenden Materials voraus, die durch einen lithographischen Prozess und das Aufdampfen eines Kontaktmetalls erreicht werden sollte. Ein lithographischer Prozess impliziert jedoch die Inkubation des Substrats und der lediglich über van-der-Waals-Kräfte gebundenen Kristalle in ein Lösungsmittel. Es zeigte sich jedoch, dass eine Inkubation in die gängigen Lösungsmittel für die Lithographie (Aceton und MIBK) allesamt zur Auflösung der Kristalle führte. Das Auflegen einer Schattenmaske wiederum führte zum Bruch der mechanisch fragilen Kristalle, weshalb eine alternative Methode zur Kontaktierung gefunden werden musste.

Um eine Kontaktierung der Kristalle zu erreichen, wurde ein dünner Kupferdraht über den Kristall gespannt und mit Klebeband fixiert. Anschließend erfolgte das Aufdampfen des Kontaktmetalls (Gold, Schichtdicke: 100 nm) und die Entfernung der Maskierung. Eine Hellfeldmikroskop-Aufnahme eines derart kontaktierten Au₁₁- und Au₂₅-Nanocluster-Kristalls ist jeweils in Abbildung 52A und B abgebildet.

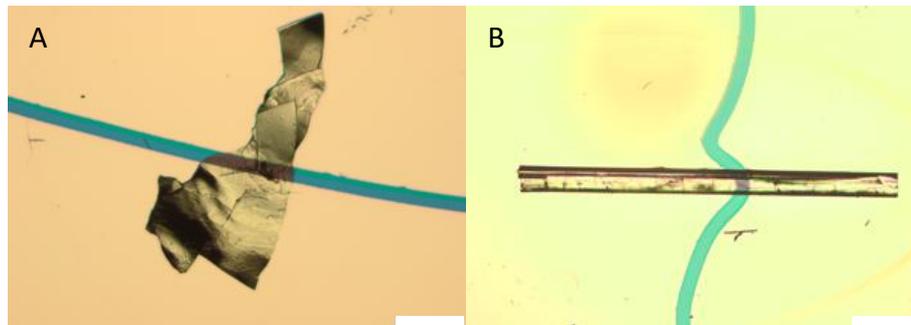


Abbildung 52: Hellfeldmikroskop-Aufnahmen von A) Au₁₁- und B) Au₂₅-Nanocluster-Kristallen nach der Maskierung mit einem Kupferdraht, Aufdampfen von 5 nm Titan sowie 100 nm Gold und anschließenden Entfernung der Maskierung. Der Größenbalken entspricht 400 μm .

Im nächsten Schritt musste eine Verbindung zwischen dem Kristall und dem Parameteranalysator hergestellt werden. Hierfür wurden die Kontaktnadeln zunächst mit dem auf dem Substrat abgeschiedenen Gold in Verbindung gebracht, wobei der Kontakt zum zu untersuchenden Kristall zu schlecht war, um den Widerstand verlässlich messen zu können. Da eine direkte Kontaktierung der Kontaktnadeln mit den Kristallen zu einer mechanischen Zerstörung des Materials führte, wurde die Kontaktierung der Nanocluster-Kristalle nicht weiterverfolgt.

2.4 Zusammenfassung

Um die elektrischen Eigenschaften assemblierter Au₂₅-Nanocluster zu untersuchen, mussten diese zunächst aus der Lösung in einen makroskopisch ausgedehnten Film abgeschieden werden. Hierzu wurden drei Abscheidungsverfahren herangezogen, wobei die Rotationsbeschichtung zum homogensten Film geführt hat (Abbildung 36). Durch eine Untersuchung mit dem REM konnte bestätigt werden, dass ein aus Methanol-Lösung abgeschiedener Film homogen war, wobei ein Film, der aus einer DCM-Lösung abgeschieden wurde, Löcher oder Agglomerate aufwies (Abbildung 37). Ferner konnte mithilfe der Absorptionsspektroskopie gezeigt werden, dass die Au₂₅-Nanocluster im Film intakt blieben (Abbildung 38), während im Vergleichssystem Au₂₅-PET eine Oxidation und Agglomeration beobachtet werden konnte (Abbildung 39). Als Ursache für die Agglomeration des Au₂₅-PET-Nanoclusters wurde eine zu schnelle Über-sättigung während der Ausbildung des Films in Erwägung gezogen. Durch den Austausch des Lösungsmittels zu einem mit niedrigerem Dampfdruck (THF) konnte tatsächlich erreicht werden, dass die Absorptionsbande, die dem HOMO-LUMO Übergang entspricht, deutlich stärker ausgeprägt war. Daraus konnte gefolgert werden, dass einer Agglomeration teilweise entgegengewirkt werden konnte, der Au₂₅-PET-Nanocluster insgesamt jedoch aufgrund der auftretenden Oxidation als ein derart instabiles System als Vergleichssystem zum Au₂₅-Nanocluster ungeeignet war.

In den Untersuchungen der opto-elektronischen Eigenschaften des Au₂₅-Nanoclusters Films konnte zunächst der Effekt von organischen Verunreinigungen auf die elektrischen Eigenschaften gezeigt werden. Die Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie (Abbildung 41) konnte durch die Entfernung organischer Verunreinigungen und [AuTPPX] aus der Nanocluster-Lösung (Abbildung 18) deutlich minimiert werden. Durch die Minimierung der Hysterese wurde in der Strom-Spannungs-Kennlinie ein Spannungsbereich, in dem der Stromfluss blockiert wurde, gefunden. Dies wurde auf die Entstehung einer Schottky-Barriere an der Grenzfläche zwischen Gold-Elektrode und Film zurückgeführt und durch den Austausch des Kontaktmetalls zu Nickel gezeigt werden (Abbildung 42). Weiterhin wurde eine Ionenbewegung innerhalb des Films identifiziert, die ursächlich für eine zeitliche Änderung des Stromflusses war (Abbildung 43). Durch die Entfernung von Au₂- und Au₃-Komplexen aus der Nanocluster-Lösung (Abbildung 24) sowie potentiell ihrer Gegenionen, konnte eine klare

Reduzierung des Effekts erreicht werden, was sich als essenziell für die Beobachtung nachfolgender Effekte erwies.

Erstmalig konnte in einem Film von Metall-Nanoclustern (Au_{25}) ein Feld-Effekt beobachtet und anhand von Ausgangs- und Übertragungskennlinien (Abbildung 45 und Abbildung 46) bewiesen werden. Ein derartiges Verhalten konnte bei Au_{55} -Nanoclustern durch Schmid *et al.* nicht beobachtet werden, was aufgrund der Ähnlichkeit der Liganden beider Systeme eindeutig auf die geringere Größe des Au_{25} -Nanoclusters zurückzuführen ist. Der Größenquantisierungseffekt ist demnach derart stark im Au_{25} -Nanocluster ausgeprägt, sodass die HOMO-LUMO Lücke der Nanocluster anstelle einer Coulomb-Blockade den Ladungstransport bestimmt. Um aufzuzeigen, dass der Feld-Effekt eine grundlegende Eigenschaft derart großen-quantisierter Nanocluster ist, wurden die Untersuchungen an Au_{11} - und Au_{25} -PET-Nanoclustern wiederholt. Aus den Untersuchungen zur Abscheidung von Au_{25} -PET-Nanoclustern konnte gefolgert werden, dass die Ausbildung des Films einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften einnimmt. Ersichtlich wurde dies unter Verwendung von THF als Lösungsmittel der Au_{25} -PET-Nanocluster, wodurch der Agglomeration teilweise entgegengewirkt werden konnte und der Widerstand in einen messbaren Bereich sank (Abbildung 48A). Es ist jedoch naheliegend, dass Prozesse wie eine eintretende Agglomeration oder Oxidation der Au_{25} -PET-Nanocluster sich nicht nur auf die optischen Eigenschaften (Abbildung 39), sondern auch auf die elektrischen Eigenschaften des Films ausgewirkt und schließlich zum Verlust eines potentiellen Feld-Effekts geführt haben. Der Au_{11} -Nanocluster hingegen konnte erfolgreich in einen Film abgeschieden werden, was aus dem optischen Spektrum hervorging (Abbildung 48). Dass die Intaktheit der Nanocluster im Film entscheidend für die elektrischen Eigenschaften ist, konnte anhand der höheren Leitfähigkeit des Au_{11} -Nanocluster-Films beobachtet werden (Abbildung 48). Ein Feld-Effekt konnte in dem untersuchten Film jedoch nicht beobachtet werden, was auf die große HOMO-LUMO Lücke des Au_{11} -Nanoclusters zurückgeführt wurde.

Zusätzlich zum Feld-Effekt konnte erstmals die Photoleitfähigkeit im Au_{25} -Nanocluster-Film beobachtet werden, die aus der Erhöhung der Leitfähigkeit unter Lichteinfall gefolgert wurde. Weiterhin wies das Schaltverhalten eine gute Wiederholbarkeit und eine schnelle Antwort auf den Lichteinfall in Form einer Anstiegs- und Fallzeit, die vergleichbar oder besser als

optimierte zweidimensionale Materialien waren (Abbildung 49).^[97] Eine Zusammenfassung der relevanten Kennzahlen ist in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4: Zusammenfassung der bestimmten Elektronenmobilität und Kennzahlen des Photostroms

μ (Kontaktmetall: Nickel)	$9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
μ (Kontaktmetall: Gold)	$8,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
An/Aus-Verhältnis (Kontaktmetall: Nickel)	10^6
Anstiegszeit (Photostrom)	3,6 ms
Fallzeit (Photostrom)	19 ms

Zuletzt wurden ausgehend von der niedrigen Mobilität des untersuchten Films zwei Ansätze verfolgt, die Kopplung von Au₂₅-Nanoclustern zu erhöhen und als Assemblat elektrisch zu charakterisieren. Dabei zeigte sich, dass unter Verwendung von 4,4'-Bis(mercaptomethyl)biphenyl als Linker-Molekül im Rahmen einer Schicht-für-Schicht Prozedur im Vergleich mit anderen Linker-Molekülen, die meisten Au₂₅-Nanocluster in das Netzwerk inkorporiert werden konnten (Abbildung 50). Die elektrische Charakterisierung derart präparierter Netzwerke zeigte jedoch, dass der Widerstand zu hoch war, um vermessen zu werden, wofür ein hoher Kontaktwiderstand, eine Agglomeration der Nanocluster sowie die mögliche fehlende Vernetzung der Nanocluster innerhalb einer Schicht als Ursachen diskutiert wurden.

Die elektrische Untersuchung von makroskopischen Kristallen von Au₁₁- und Au₂₅-Nanoclustern wurde von der Notwendigkeit eine alternative Methode zur Kontaktierung des Materials zu finden, erschwert. Die Versuche der Kontaktierung scheiterten schließlich an der mechanischen Fragilität beider Nanocluster-Kristalle. In zukünftigen Forschungsvorhaben könnten die Nanocluster-Kristalle durch eine Verlängerung des Kristallisationsprozesses noch größer gewachsen werden. Die Kontaktierung noch größerer Kristalle könnte unter Verwendung eines Drahtes, der vorab in eine leitfähige, wässrige Graphit-Suspension eingetaucht worden war, erreicht werden.

Zukünftige Forschungsvorhaben können sich auf eine Verbesserung der Kopplung der assemblierten Au-Nanocluster fokussieren. Ein Weg zur Erreichung dieses Ziels sind Nanocluster-Kristalle, die jedoch aufgrund der mechanischen Fragilität und der aufwendigen Herstellung lediglich zur Beantwortung fundamentaler Fragestellungen von Relevanz sein werden. Die zweite Möglichkeit die Kopplung zu erhöhen, gründet auf der kovalenten

Kreuzverlinkung der Nanocluster. Dabei gilt jedoch zu berücksichtigen, dass eine erhöhte Kopplung zur Verringerung der Bandlücke im Film führen kann, was aus dem Absorptionsspektrum der Au₂₅-Nanocluster-Kristalle hervorging. Um den Verlust der halbleitenden Eigenschaften im Film zu verhindern, sollten daher kleinere, stärker größenquantisierte Au-Nanocluster in Betracht gezogen werden. Weiterhin spielt die Ligandenaustauschreaktion bei der Kreuzverlinkung eine entscheidende Rolle. Nanocluster wie der [PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰, deren Liganden-austauschreaktion bereits erforscht und schneller vonstatten läuft,^[99] wären damit vielversprechende Systeme, die eine einfache Schicht-für-Schicht-Abscheidung ermöglichen würden.

Da die halbleitenden Eigenschaften des Films auf dem Größenquantisierungseffekt im anorganischen Kern basieren, ist ein ähnliches Verhalten in Filmen anderer Metall-Nanocluster zu erwarten. Besonders interessant wären Metall-Nanocluster, die bei erhöhten Temperaturen synthetisiert werden, da ihre Metall-Kerne thermodynamisch stabiler und damit resistenter gegen eine Ligand-induzierte Umwandlung während der Ligandenaustauschreaktion sein würden.

3 Anhang

3.1 Literaturverzeichnis

- [1] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax and C. Higgitt, *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 270-277.
- [2] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke and U. Landman, *Advanced materials* **1996**, *8*, 428-433.
- [3] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko and E. V. Shevchenko, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 389-458.
- [4] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang and Y. Li, *Nature Photonics* **2007**, *1*, 717; M. Navas-Moreno, M. Mehrpouyan, T. Chernenko, D. Candas, M. Fan, J. J. Li, M. Yan and J. W. Chan, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 4471.
- [5] D. Zhitomirsky, I. J. Kramer, A. J. Labelle, A. Fischer, R. Debnath, J. Pan, O. M. Bakr and E. H. Sargent, *Nano Letters* **2012**, *12*, 1007-1012.
- [6] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. Calis and J. W. A. van der Velden, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1981**, *114*, 3634-3642.
- [7] M. Galchenko, R. Schuster, A. Black, M. Riedner and C. Klinke, *Nanoscale* **2019**, *11*, 1988-1994.
- [8] R. Jin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 343-362.
- [9] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou and Y. Chen, *Chemical Reviews* **2016**.
- [10] M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M. E. Bier and R. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1138-1139.
- [11] H. Qian, Y. Zhu and R. Jin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 696-700.
- [12] H. Qian, M. Zhu, E. Lanni, Y. Zhu, M. E. Bier and R. Jin, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17599-17603.
- [13] H. Qian, W. T. Eckenhoff, M. E. Bier, T. Pintauer and R. Jin, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 10735-10739.
- [14] J. Lin, W. Li, C. Liu, P. Huang and M. Zhu, *Nanoscale* **2015**, 13663-13670.
- [15] C. Zeng, Y. Chen, A. Das and R. Jin, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 2976-2986; R. Jin, H. Qian, Z. Wu, Y. Zhu, M. Zhu, A. Mohanty and N. Garg, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2903-2910.
- [16] C. Zeng, H. Qian, T. Li, G. Li, N. L. Rosi, B. Yoon, R. N. Barnett, R. L. Whetten, U. Landman and R. Jin, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 13114-13118.

- [17] L. C. McKenzie, T. O. Zaikova and J. E. Hutchison, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13426-13435.
- [18] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 801-802.
- [19] R. Jin, C. Liu, S. Zhao, A. Das, H. Xing, C. Gayathri, Y. Xing, N. L. Rosi, R. R. Gil and R. Jin, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8530-8536.
- [20] P. J. G. Goulet and R. B. Lennox, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9582-9584.
- [21] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847-4854.
- [22] S. G. Kwon and T. Hyeon, *Small* **2011**, *7*, 2685-2702.
- [23] N. T. K. Thanh, N. Maclean and S. Mahiddine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7610-7630.
- [24] X. Peng, J. Wickham and A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5343-5344.
- [25] P. Sahu and B. L. V. Prasad, *Langmuir* **2014**, *30*, 10143-10150.
- [26] J. R. Shimpf, D. S. Sidhaye and B. L. V. Prasad, *Langmuir* **2017**, *33*, 9491-9507.
- [27] Y. Chen, C. Zeng, D. R. Kauffman and R. Jin, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3603-3609.
- [28] T. Higaki, M. Zhou, K. J. Lambright, K. Kirschbaum, M. Y. Sfeir and R. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 5691-5695.
- [29] G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert and J. O. Malm, *Pure and Applied Chemistry* **1990**, *62*, 1175-1177.
- [30] G. Schmid, *Clusters and Colloids*, **1998**, p.
- [31] G. Schmid, Y. P. Liu, M. Schumann, T. Raschke and C. Radehaus, *Nano Letters* **2001**, *1*, 405-407.
- [32] V. Torma, O. Vidoni, U. Simon and G. Schmid, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 1121-1127.
- [33] Y. Negishi, K. Nobusada and T. Tsukuda, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5261-5270.
- [34] W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma and Y. Negishi, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *320*, 238-250.
- [35] A. Gondorf in *Dissertation: Optische und elektronische Eigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln*, Vol. **2011**.
- [36] W. A. Murray and W. L. Barnes, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3771-3782.

- [37] M. Zhou, C. Zeng, Y. Chen, S. Zhao, M. Y. Sfeir, M. Zhu and R. Jin, *Nature Communications* **2016**, *7*, 1-7.
- [38] O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee and T. Goodson, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *132*, 16-17.
- [39] P. W. Atkins and J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, **2006**, p.
- [40] H. Xu and K. S. Suslick, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1078-1082.
- [41] M. Y. Sfeir, H. Qian, K. Nobusada and R. Jin, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6200-6207.
- [42] J. Zheng, C. Zhang and R. M. Dickson, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 77402-77402.
- [43] Q. Huifeng, L. Chao and J. Rongchao, *Science China Chemistry* **2012**, *55*, 2359-2365.
- [44] M. A. Tofanelli and C. J. Ackerson, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16937-16940.
- [45] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich and T. Lange, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 6421-6429.
- [46] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Gronbeck and H. Hakkinen, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 9157-9162.
- [47] C. Yi, H. Zheng, P. J. Herbert, Y. Chen, R. Jin and K. L. Knappenberger, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *25*.
- [48] M. S. Devadas, V. D. Thanthirige, S. Bairu, E. Sinn and G. Ramakrishna, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 23155-23161; M. Zhou, J. Zhong, S. Wang, Q. Guo, M. Zhu, Y. Pei and A. Xia, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 18790-18797.
- [49] H. L. P. Braunstein, D. Matt,, *Inorganic Synthesis* **1990**, *27*, 218.
- [50] K. Nobusada and T. Iwasa, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14279-14282.
- [51] F.-H. Hu, L.-S. Wang and S.-F. Cai, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54*, 1382-1384.
- [52] T. A. Dreier and C. J. Ackerson, *Angewandte Chemie - International Edition* **2015**, *54*, 9249-9252.
- [53] J. Gao, Z. Wang, D. Xu and R. Zhang, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 189-191.
- [54] A. Dass, A. Stevenson, G. R. Dubay, J. B. Tracy and R. W. Murray, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5940-5946.
- [55] D. H. Williams, R. S. Ward and R. G. Cooks, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 966-972.

- [56] Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda and H. Häkkinen, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 1206-1212; Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige and Y. Negishi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 4251-4265.
- [57] C. Falk and J. Mooney, *SAE Technical Paper 800462* **1980**.
- [58] S. M. N. Miyoshi, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, K. Kasahara, *Journal of Engines* **1995**, *4*, 1361-1370.
- [59] M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098-1099.
- [60] J. Fang, B. Zhang, Q. Yao, Y. Yang, J. Xie and N. Yan, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *322*, 1-29.
- [61] H. Zheng, M. Asbahi, S. Mukherjee, C. J. Mathai, K. Gangopadhyay, J. K. W. Yang and S. Gangopadhyay, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 355204-355204.
- [62] V. Torma, T. Reuter, O. Vidoni, M. Schumann, C. Radehaus and G. Schmid, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 546-548.
- [63] V. Torma, G. Schmid and U. Simon, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 321-325.
- [64] D. Rice, *Electronics* **1979**, *52*, 137-141.
- [65] S. M. Sze, *Semiconductor Devices - Physics and Technology, 2nd Edition*, **2002**, p.
- [66] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, **1975**, p. 247-247.
- [67] O. Madelung, J. Brihaye, F. Loew, V. Logue, S. Mingrino, Pertuiset and L. Symon, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, **1970**, p. 212-212.
- [68] S. J. Mishra Uk, *Semiconductor Device Physics and Design*, **2008**, p.
- [69] A. J. T. Rohit P. Prasankumar, *Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization* **2011**, p.
- [70] J. Smoliner, *Grundlagen der Halbleiterphysik*, **2018**, p.
- [71] S. Sebastian, *Experimentalphysik kompakt für Naturwissenschaftler*, **2018**, p.
- [72] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, **2007**, p.
- [73] U. Mishra, Singh, Jasprit, *Semiconductor Device Physics and Design*, Springer Netherlands, **2008**, p.
- [74] L. Stiny, *Grundwissen Elektrotechnik und Elektronik, 7. Auflage*, **2018**, p.
- [75] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan and J. Israelachvili, *Nature Materials* **2008**, *7*, 527-527.
- [76] O. L. Lazarenkova and A. A. Balandin, *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 5509-5515.

- [77] D. Ferry and S. Goodnick, *Transport in Nanostructures*, **1997**, p.
- [78] S. Willing, H. Lehmann, M. Volkmann and C. Klinke, *Science advances*, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> **2017**, 3, e1603191-e1603191.
- [79] O. Vidoni, T. Reuter, V. Torma and W. Meyer-zaika, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 55, 3188-3190.
- [80] V. Torma in *Dissertation: Electrical Properties of Au55 Cluster Systems*, Vol. **2002**.
- [81] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin and R. Reifenberger, *Science* **1996**, 272, 1323 LP-1325.
- [82] H. Lehmann, S. Willing, S. Möller, M. Volkmann and C. Klinke, *Nanoscale* **2016**.
- [83] A. L. Roest, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh and E. A. Meulenkaamp, *Physical Review Letters* **2002**, 89, 36801-36801; D. V. Talapin and C. B. Murray, *Science* **2005**, 310, 86 LP-89.
- [84] C. R. Kagan and C. B. Murray, *Nature Nanotechnology* **2015**, 10, 1013-1026.
- [85] S. Antonello, M. Hesari, F. Polo and F. Maran, *Nanoscale* **2012**, 4, 5333-5342.
- [86] D. Li, H. Wu, H. C. Cheng, G. Wang, Y. Huang and X. Duan, *ACS Nano* **2016**, 10, 6933-6941.
- [87] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry - principles, methods, applications*, Oxford University Press, **1993**, p.
- [88] P. R. Gray, P. J. Hurst, S. H. Lewis and R. G. Meyer, *Analysis and Design of Analog Integrated Circuits, 5th Edition*, Wiley, **2009**, p.
- [89] J. T. E. Quinn, J. Zhu, X. Li, J. Wang and Y. Li, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, 5, 8654-8681.
- [90] O. Ostroverkhova, *Chemical Reviews* **2016**, 116, 13279-13412.
- [91] D. Yang and D. Ma, *Advanced Optical Materials* **2019**, 7, 1800522.
- [92] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny and D. V. Talapin, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 10612-10620.
- [93] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina and E. H. Sargent, *Nature* **2006**, 442, 180; J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung and D. V. Talapin, *Nature Nanotechnology* **2011**, 6, 348-348.
- [94] F. Xia, D. B. Farmer, Y.-m. Lin and P. Avouris, *Nano Letters* **2010**, 10, 715-718.
- [95] M. Freitag, T. Low, F. Xia and P. Avouris, *Nature Photonics* **2012**, 7, 53.
- [96] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano, *Nature Nanotechnology* **2012**, 7, 699.

- [97] Y. Huang, F. Zhuge, J. Hou, L. Lv, P. Luo, N. Zhou, L. Gan and T. Zhai, *ACS Nano* **2018**, *12*, 4062-4073.
- [98] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H.-G. Nothofer, J. M. Wessels, U. Wild, A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlögel, A. Yasuda and V. Tobias, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 7406-7413.
- [99] Y. Niihori, W. Kurashige, M. Matsuzaki and Y. Negishi, *Nanoscale* **2013**, *5*, 508-512.
- [100] M. Gadogbe, M. Chen, X. Zhao, S. Saebo, D. J. Beard and D. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 6626-6633.
- [101] M. Zhu, C. M. Aikens, M. P. Hendrich, R. Gupta, H. Qian, G. C. Schatz and R. Jin, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2490-2492.
- [102] M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely and D. J. Schiffrin, *Langmuir* **1998**, *14*, 5425-5429.

3.2 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Übersicht des Größenbereichs von organo-metallischen Molekülen, Nanoclustern und Nanokristallen. Reproduziert mit Genehmigung in abgewandelter Form aus „Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters“. Copyright (2010) Nanoscale.^[8] 6
- Abbildung 2: Kristallstruktur des Au₂₅-Nanoclusters. Farbzuordnung: Au, gelb; S, blau; P, rot; Cl und Br, grün; CH_x, grau. Reproduziert mit Genehmigung unter Verwendung der Kristallstrukturdaten aus „Crystal Structures of Au₂ Complex and Au₂₅-Nanocluster and Mechanistic Insight into the Conversion of Polydisperse Nanoparticles into Monodisperse Au₂₅-Nanoclusters“. Copyright (2011) Inorganic Chemistry.^[13] 7
- Abbildung 3: A) LaMer-Diagramm. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“. Copyright (1950) Journal of American Chemical Society.^[21] B) Schematische Darstellung des Partikelwachstums bei unterschiedlicher (oben) und gleicher (unten) Wachstumsdauer. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods“. Copyright (2011) Small.^[22] 10
- Abbildung 4: Gibbs-Energie Diagramm: Abhängigkeit der freien Energie vom Nukleationskeimradius. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution“. Copyright (2011) Chemical Reviews.^[23] 11
- Abbildung 5: Schematische Darstellung der Diffusionsschicht oberhalb einer Partikeloberfläche. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution“. Copyright (2011) Chemical Reviews.^[23] 12
- Abbildung 6: Schematische Darstellung der Verdauungsreifung: Schritt 1: Bildung polydisperser Nanokristalle, Schritt 2: Modifizierung von größeren und kleineren Nanokristallen, Schritt 3: Bildung von nahezu monodisperser Nanokristallen. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Digestive Ripening: A Fine Chemical Machining Process on the Nanoscale“. Copyright (2017) Langmuir.^[26] 14
- Abbildung 7: Nanocluster mit jeweils zwei, vier und fünf geschlossenen Atomschalen. Reproduziert mit Genehmigung aus „Two, four, five-shell clusters and colloids“. Copyright (1990) Pure and Applied Chemistry.^[29] 15
- Abbildung 8: Massenspektrum des Ausgangsgemisches (a) und Massenspektren der aufgetrennten Fraktionen (b-f). Die eingesetzten Strukturen sind die vorausgesagten Kernstrukturen (Kernatome: 459, 314, etc.), deren Masse dem intensivsten Signal im jeweiligen Spektrum entspricht.^[2] Die simulierten Spektren für die vorausgesagten

Kernstrukturen sind als gestrichelte Linie eingefügt. Reproduziert mit Genehmigung aus „Nanocrystal gold molecules“. Copyright (1996) Advanced Materials. ^[2]	16
Abbildung 9: Lycurgus-Becher in (a) reflektiertem und (b) transmittiertem Licht. Reproduziert mit Genehmigung aus „The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology“. Copyright (2007) Gold Bulletin. ^[1]	18
Abbildung 10: Mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnetes Kohn-Sham Orbitalenergiendiagramm des $[\text{Au}_{25}\text{TPP}_{10}\text{PET}_5\text{C}_{12}]^{2+}$ Nanoclusters. Die Atomorbitale, welche die Hauptkomponente der Molekülorbitale ausmachen, sind wie folgt koloriert: Au 6s (Blau), Au 6p (Orange), Au 5d (Magenta), und S 3p (Gelb). Reproduziert mit Genehmigung aus „Ultrafast Relaxation Dynamics of Rod-Shaped 25-Atom Gold Nanoclusters“. Copyright (2011) Journal of Physical Chemistry C. ^[41]	19
Abbildung 11: A) Massenspektren von unterschiedlich großen Au-Nanoclustern und die entsprechenden Absorptionsspektren. Reproduziert mit Genehmigung aus „Evolution from the plasmon to exciton state in ligand-protected atomically precise gold nanoparticles“. Copyright (2016) Nature Communications. ^[37] B) Emissionsspektren unterschiedlich großer Au-Nanocluster. Reproduziert mit Genehmigung aus „Highly Fluorescent, Water-Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots“. Copyright (2004) Physical Review Letters. ^[42]	20
Abbildung 12: ESI-QTOF-MS von Au_{25} -Nanoclustern.....	22
Abbildung 13: Vergrößerte Ansicht des in Abbildung 12 dargestellten Massen-spektrums...	23
Abbildung 14: A) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Au_{25} -Nanocluster-Lösung in Toluol aufgetropft auf einen mit Graphit beschichteten Kupfer-Trägernetz. Hochauflösende Hellfeld-TEM-Aufnahme (Einsatz). B) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme (rechts).	24
Abbildung 15: Extinktionsspektren der Au_{25} -Nanocluster-Lösung, die in unterschiedlichen Publikationen erhalten wurden. Zum Vergleich ist das Extinktionsspektrum der in dieser Arbeit hergestellten Au_{25} -Nanocluster-Lösung gezeigt. Extinktionsspektren reproduziert mit Genehmigungen von den angegebenen Journalen.	25
Abbildung 16: Extinktionsspektren der mittels DCM extrahierten polydispersen Au-Nanokristalle aus der ersten Synthesestufe. Entnommen wurden 100 μL der 20 mL Suspension und auf 3 mL aufgefüllt. Die abgebildeten Kolben beinhalten eine stark streuende Suspension von $[\text{AuTPPX}]$ (links), welche nach Injektion von NaBH_4 zu einer Suspension aus TPP stabilisierten polydispersen Au-Nanokristallen wird (rechts).	27
Abbildung 17: A) Extinktionsspektren von Aliquoten (100 μL), die zu verschiedenen Zeitpunkten während des Ätzprozesses dem Reaktionsgemisch (20 mL) entnommen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein γ -Versatz zwischen den Extinktionsspektren eingefügt. B) Berechnete Peakhöhe bei 415 und 675 nm zu den	

jeweiligen Zeitpunkten. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung, die mithilfe von drei gleich durchgeführten Synthese-ansätzen bestimmt wurde.	29
Abbildung 18: A) ^1H und B) ^{31}P NMR-Spektrum von Au_{25} -Nanoclusters, die jeweils mit Hexan/Wasser oder DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Darunter abgebildet sind Vergleichsspektren von PET, TPP und $[\text{AuTPPCI}]$	31
Abbildung 19: ESI-TOF-MS von extrahierten Au_{25} -Nanoclustern, die ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Aufgenommen durch Direktinjektion in die ESI-Quelle.	33
Abbildung 20: MALDI-TOF-MS der extrahierten Au_{25} -Nanocluster, die ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Die extrahierte Probe wurde in eine DCTB Matrix eingebettet.	35
Abbildung 21: MALDI-TOF-MS/MS der extrahierten Au_{25} -Nanocluster, die ein Mal mittels DCM/Hexan aufgereinigt wurden. Gezeigt sind Massenspektren, die aus der erneuten Fragmentierung der Analyten bei m/z A) 1409,1, B) 1055,2 und C) 721,1 erhalten wurden. Die extrahierte Probe wurde in eine DCTB Matrix eingebettet. Die Ladungszustände der jeweiligen Analyten wurden in einer vergrößerten Darstellung dem Abstand der Signale im Isotopenmuster entnommen.	36
Abbildung 22: Blind-Messung: A) Basispeak-Chromatogramm (BPC). B) Anteil von Acetonitril und Wasser in der mobilen Phase in % vol und der gemessene Druck als Funktion der Retentionszeit.	39
Abbildung 23: A) Basispeak-Chromatogram (BPC). B) Daraus extrahierte Ionenchromatogramme (EIC) für die abgebildeten m/z -Werte. Die EIC wurden für die dargestellten m/z -Werte mit einem Toleranzbereich von $\Delta 0,5$ extrahiert.	40
Abbildung 24: Selektive Fällung: ESI-TOF-Massenspektrum einer Au_{25} -Nanocluster-Lösung, die A) 1 Mal mittels Lösen in DCM und Präzipitation durch Hexan aufgereinigt wurde, B) 8 Mal und C) anschließend in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch inkubiert und danach erneut in Methanol gelöst wurde.	42
Abbildung 25: Extinktionsspektren des Ausgangsmaterials, des Extrakts und des gelösten Rests. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde ein γ -Versatz eingefügt.	43
Abbildung 26: A) Energiediagramm, das die Ausbildung eines Bandes aus degenerierten elektronischen Zuständen bei Verringerung des interatomaren Abstandes verdeutlicht. B) Energiediagramm, das die Ausbildung von Energiebändern bei Verringerung des interatomaren Si-Si Abstandes veranschaulicht. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley. ^[65]	49
Abbildung 27: Schematisches Banddiagramm eines p- und n-Typ-Halbleiters A) bevor und B) nachdem diese miteinander in Kontakt gebracht wurden und sich ein Gleichgewicht	

bezüglich der Ladungsträgerkonzentration in der RLZ eingestellt hat. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley. ^[65]	51
Abbildung 28: Schematisches Banddiagramm eines Metalls und n-Typ-Halbleiters A) bevor und B) nachdem diese miteinander in Kontakt gebracht wurden und sich ein Gleichgewicht bezüglich der Ladungsträgerkonzentration in der RLZ eingestellt hat. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley. ^[65]	52
Abbildung 29: Kennlinie eines A) Schottky-Kontakts und B) eines Ohmschen Kontakts. Reproduziert in abgewandelter Form mit Genehmigung aus „Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization“. Copyright (2011) CRC Press. ^[69]	53
Abbildung 30: Schematische Darstellung des thermisch aktivierten <i>Hoppings</i> . Reproduziert mit Genehmigung aus „Grundlagen der Halbleiterphysik“. Copyright (2018) Springer Spektrum. ^[70]	54
Abbildung 31: Schematisches Energiediagramm einer MOS-Struktur im Zustand der A) Akkumulation, B) Verarmung und C) Inversion. Reproduziert mit Genehmigung aus „Semiconductor Device Physics and Design“. Copyright (2008) Springer. ^[70, 73]	55
Abbildung 32: A) Querschnitt, B) Ausgangs- und C) Übertragungskennlinien eines p-Kanal MOSFETs. Reproduziert mit Genehmigung aus „Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition“. Copyright (2006) Wiley. ^[65]	56
Abbildung 33: A) Strom-Spannungs-Kennlinie einer CoPt Monolage bei A) 6 K und B) 296 K. Übertragungskennlinie bei C) 6K bei D) 300 K. Reproduziert mit Genehmigung aus „Metal nanoparticle film–based room temperature Coulomb transistor“. Copyright, Creative Commons (2017) Science Advances. ^[78]	58
Abbildung 34: A) Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme von Wolfram-elektroden auf einem SiO ₂ -Substrat. Der Einschub zeigt eine TEM-Aufnahme der Au ₅₅ -Monolage. B) Strom-Spannungs-Kennlinie der Au ₅₅ -Monolage vor dem Bestrahlen (durchgezogene Linie) und nach Bestrahlung (Punkte mit Verbindungslinie) mit einem 10 keV Elektronenstrahl. Reproduziert mit Genehmigung aus „The Diode Behavior of Asymmetrically Ordered Au ₅₅ -Clusters“. Copyright (2001) ChemPhysChem. ^[62]	59
Abbildung 35: A) REM-Aufnahme von den Wolframelektroden nach Abscheidung von Au ₅₅ -Nanoclustern. B) Strom-Spannungs-Kennlinie des Bauteils. Reproduziert mit Genehmigung aus „Quasi One-Dimensional Arrangements of Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆ Clusters and Their Electrical Properties at Room Temperature“. Copyright (2001) Nano Letters. ^[31] .	60
Abbildung 36: Hellfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO ₂ -Substrats beschichtet durch A) langsame Verdampfung des Lösungsmittels (Aufbau gezeigt im Einsatz), B) Auftropfen	

von 10 μL Lösung und anschließende Verdampfung (<i>Drop-casting</i>) und C) Rotationsbeschichtung (<i>Spin-coating</i>).	62
Abbildung 37: REM-Aufnahme eines rotationsbeschichteten Si/SiO ₂ -Substrats A) mit einer Au ₂₅ -Nanocluster-Lösung in Dichlormethan und in B) Methanol.	63
Abbildung 38: A) Rasterkraftmikroskopie des Au ₂₅ -Nanocluster-Films mit eingebrachtem Kratzer. B) Normierte Extinktionsspektren der Au ₂₅ -Nanocluster-Lösung und des abgeschiedenen Films auf einem Quarzglas-Plättchen.	64
Abbildung 39: A) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO ₂ -Substrats, das durch eine Au ₂₅ ⁻ (links) oder durch eine Au ₂₅ -PET-Nanocluster-Lösung beschichtet wurde (Größenbalken entspricht 50 μm). B) Normierte Absorptionsspektren von Filmen, die aus einer THF- oder Aceton-Lösung von [Au ₂₅ PET ₁₈] ¹⁻ Nanoclustern abgeschieden wurden. C) Normierte Absorptionsspektren von [Au ₂₅ PET ₁₈] ¹⁻ (Au ₂₅ -PET) und des oxidierten [Au ₂₅ PET ₁₈] ⁰ Nanoclusters in Lösung.	66
Abbildung 40: A) Hellfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO ₂ -Substrats, das durch Inkubation mit einer Aceton-Lösung von Au ₂₅ -PET-Nanoclustern und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels beschichtet wurde. B) Dunkelfeldmikroskop-Aufnahme eines Si/SiO ₂ -Substrats, das mit Au ₂₅ -Nanoclustern und mit Au ₂₅ -PET-Nanoclustern + 0,2 Mol-% PET beschichtet wurde.	67
Abbildung 41: Strom-Spannungs-Kennlinien von Filmen, die vor (schwarz dargestellt) und nach Abtrennung von organischen Verunreinigungen aus der Lösung abgeschieden wurden (rot dargestellt).	69
Abbildung 42: Strom-Spannungs-Kennlinien der Au ₂₅ -Nanocluster-Filme, die unter Verwendung von Nickel oder Gold als Kontaktmetall gemessen wurden.	71
Abbildung 43: Strom-Zeit-Diagramme, die bei An- und Abschalten der <i>Drain</i> -Spannung von einem Film erhalten wurden, der jeweils A) mit der DCM/Hexan-Methode und B) anschließend durch die selektive Fällung aufgereinigt wurde.	72
Abbildung 44: Schematisches Diagramm, welches die dynamische Ionenbewegung zwischen zwei Elektroden (gelb eingezeichnet) bei Änderung der extern angelegten Spannung V_b verdeutlicht. Reproduziert mit Genehmigung aus „Electronic and Ionic Transport Dynamics in Organolead Halide Perovskites“. Copyright (2016) ACS Nano. ^[86]	73
Abbildung 45: Ausgangskennlinien. Kontaktmetall: Gold	75
Abbildung 46: Übertragungskennlinien in A) linearer und B) logarithmischer Darstellung. Kontaktmetall: Gold	76
Abbildung 47: Übertragungskennlinien. Kontaktmetall: Nickel	76

- Abbildung 48: A) Strom-Spannungs-Kennlinien von Filmen aus Au₂₅-, Au₂₅-PET- und Au₁₁-Nanoclustern. B) Normierte Absorptionsspektren in Lösung und im Film auf einem Quarzglas-Plättchen. 80
- Abbildung 49: Antwort des Stromflusses auf eine Bestrahlung des Films (rot markiert) mit einem 635 nm Laser. A) V_D = 4 V. In orange und blau dargestellte Messwerte wurden bei einer eingestrahlten Laserintensität von jeweils 0,64 und 29,9 mW·cm⁻² gemessen. B) V_D = 20 V. In orange und blau dargestellte Messwerte wurden bei einer eingestrahlten Laserintensität von jeweils 0,64 und 14,4 mW·cm⁻² gemessen. 81
- Abbildung 50: A) Absorptionsspektren von Quarzglas-Plättchen, die mit MPTMS funktionalisiert und anschließend durch die repetitive Schicht-für-Schicht-Prozedur mit kreuzverlinkten Au₂₅-Nanoclustern beschichtet wurden. B) Entwicklung der Absorptionsbande bei 415 nm in Abhängigkeit von der Anzahl Wiederholungen der Schicht-für-Schicht-Prozedur unter Verwendung unterschiedlicher Linker-Moleküle. Die entsprechende Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt. 85
- Abbildung 51: Absorptionsspektren von A) Au₁₁- und B) Au₂₅-Nanocluster-Kristallen und den jeweiligen Filmen. Die Einsätze zeigen Hellfeldmikroskop-Aufnahmen der Kristalle, wobei der Größenbalken 400 µm entspricht. 88
- Abbildung 52: Hellfeldmikroskop-Aufnahmen von A) Au₁₁- und B) Au₂₅-Nanocluster-Kristallen nach der Maskierung mit einem Kupferdraht, Aufdampfen von 5 nm Titan sowie 100 nm Gold und anschließenden Entfernung der Maskierung. Der Größenbalken entspricht 400 µm. 89

3.3 Experimenteller Teil

3.3.1 Synthese von Au₂₅-Nanoclustern

Au₂₅-Nanocluster mit der Summenformel $[\text{Au}_{25}(\text{TPP})_{10}(\text{PET})_5\text{X}_2]^{2+}$ (X = Cl oder Br) wurden wie folgt synthetisiert: H₂AuCl₄·3H₂O (0,100 g, gelöst in 3 ml Millipore H₂O) wurde zu Tetraoctylammoniumbromid (TOAB, 0,145 g, gelöst in 8 ml Toluol) gegeben und bei Raumtemperatur 15 min lang gerührt (400 rpm/min). Wenn die wässrige Phase farblos und klar wurde, was der Indikator für den vollständigen Phasentransfer der Goldverbindung von der wässrigen in die organische Phase ist, wurde die wässrige mit einer Pipette entfernt.

Die folgenden Schritte erwiesen sich für eine wasserfreie Übertragung der Goldverbindung als essenziell: Zunächst wurde die organische Phase mit mehreren Glaspipetten sorgfältig in ein anderes Glasgefäß überführt, wobei beim Auftreten von am Glas haftenden Wassertröpfchen die Glaspipette ausgetauscht wurde. Die organische Phase wurde anschließend in den Dreihalskolben gegossen, wobei weitere Wassertröpfchen im Glasgefäß zurückblieben. Anschließend wurde Triphenylphosphin (TPP, 0,180 g) unter Rühren (400 rpm/min) in den Kolben gegeben. Innerhalb weniger bis zehn Sekunden wurde die Lösung trüb und weiß. Wenn dies verzögert eintritt, sind Wasserrückstände in der Suspension vorhanden.

Nach 15 min wurde frisch gelöstes Natriumborhydrid (NaBH₄, 0,026 g, gelöst durch Ultraschall in 5 ml EtOH) rasch injiziert, um [Au(I)(TPP)X] zu Au-Nanokristallen zu reduzieren. Nach 2 Stunden wurde die Dispersion bei 50 °C am Rotationsverdampfer eingetrocknet, was zu einem trockenen schwarzen Feststoff führt. Sofern weiße Rückstände im Kolben vorhanden sind, so weist dies auf eine verzögerte Bildung des [Au(I)(TPP)X] und Wasserrückstände hin (Abschnitt 1.3.2). Der schwarze Feststoff wurde mit 20 ml Dichlormethan (DCM) aufgeschwemmt, in ein Zentrifugenglas überführt und 3 min bei 16000 rcf zentrifugiert. Der resultierende schwarze Überstand wurde dann erneut in einen Dreihalskolben überführt und unter Rückfluss auf 40 °C erhitzt. Phenylethanthiol (PET, 300 µL) wurde zu der schwarzen Dispersion gegeben, die mit 400 rpm/min gerührt wurde. Wenn sich das UV-Vis-Spektrum wie in Abbildung 17A gezeigt, entwickelt hat, oder spätestens nach 96 Stunden, wurde die gelbbräunliche Dispersion am Rotationsverdampfer bei 50 °C eingetrocknet. Ein öliges schwarzes Produkt wurde erhalten und mittels 2 ml DCM in einen Glaszentrifugenkolben überführt.

3.3.2 Postsynthetische Aufreinigung von Au₂₅-Nanoclustern

Anschließend wurde die Suspension mit 80 ml Hexan ausgefällt, bei 3000 rpm/min zentrifugiert und der Überstand entfernt. Der DCM/Hexan-Waschschritt wurde mindestens vier weitere Male wiederholt ($V_{\text{DCM}}/V_{\text{Hex}} = 1/20; 1/40; 0,5/40; 0,5/40$ v/v). Schließlich wurden die Nanocluster durch Zugabe von 10 ml MeOH, schütteln und zentrifugieren bei 16000 rcf als Überstand extrahiert. Die Synthese konnte hochskaliert werden, indem Ausgangsmaterial und anschließend hinzugefügtes Material in Masse/Volumen sowie Reinigungsschritte verdoppelt wurden.

Die selektive Ausfällung wurde wie folgt durchgeführt. 1 ml der Au₂₅-Nanocluster Suspension wurden in einem 10 ml Glasfläschchen im Vakuum eingetrocknet. Anzumerken ist, dass das Glasfläschchen während des Trocknens gedreht wurde, um die Suspension über eine größere Fläche zu verteilen. Anschließend wurde ein Gemisch aus Methanol/Wasser (Millipore) (10 ml, 20/80 v/v) zu dem trockenen Material gegeben. Das bräunlich-schwarze Material blieb ungelöst und der Überstand farblos oder leicht gelblich. Der Überstand wurde verworfen und der bräunlich-schwarze Feststoff rückstandsfrei in 3 ml Methanol gelöst.

3.3.3 Synthese weiterer Nanocluster

Nanocluster mit der Summenformel $[\text{Au}_{25}\text{PET}_{18}]^{1-}$ sowie $[\text{Au}_{25}\text{PET}_{18}]^0$ und ein Gemisch von $[\text{Au}_{11}(\text{TPP})_7\text{Cl}_3]$ und $[\text{Au}_{11}(\text{TPP})_8\text{Cl}_2]^+$ wurden jeweils nach der Vorschrift von Zhu *et al.* und McKenzie *et al.* synthetisiert.^[10, 17, 101]

3.3.4 Filmabscheidung

Zur Filmabscheidung von Au₂₅-PET- und Au₂₅-Nanoclustern wurden Lösungen verwendet, die bei 415 nm eine optische Dichte von 0,6 aufwiesen (Durchgangslänge 1 cm). Die 1 cm²-großen Si/SiO₂-Substrate wurden zur Rotationsbeschichtung auf dem Drehteller platziert und durch Auftropfen von 10 µL Lösung bei 4000 rpm/s bei einer Beschleunigung von jeweils 4000 rpm/s² (Au₂₅-PET) und 250 rpm/s² (Au₂₅) beschichtet.

3.3.5 Schicht-für-Schicht Abscheidung von Au₂₅-Nanoclustern

Verwendet wurden Quarzglasplättchen mit einer Größe von 1 x 1 cm. Die Substrate wurden mit Ethanol gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Anschließend erfolgte die Aktivierung der Oberfläche durch eine Behandlung im Stickstoff-Plasma. Es folgte die Hydroxylierung der Oberfläche, die durch eine Inkubation des Substrats für 10 Minuten in 10 mM Natronlauge erreicht werden sollte. Nach Abspülen der Substrate mit Wasser und Ethanol wurden die Substrate mit 60 µL einer Lösung von (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (60 µL) gelöst in 20 mL Ethanol benetzt. Nach 10 Minuten wurden die Substrate erneut mit Ethanol und Wasser gereinigt und anschließend für 1 Stunde bei 120 °C auf der Heizplatte ausgeheizt.

Für die Schicht-für-Schicht Abscheidung wurde die Prozedur von Brust *et. al.* für das Au₂₅-Nanocluster System angepasst.^[102] Die Au₂₅-Nanocluster wurden mit einer Konzentration von 250 mg/L in Methanol gelöst. Von der Linker-Molekülen wurden Lösungen mit einer Konzentration von 20 mM in Dichlormethan hergestellt. Die Substrate wurden für eine Zeit von 18 Stunden in der Nanocluster-Lösung sowie für 6 Stunden in der Dithiol-Lösung inkubiert. Zwischen jeder Inkubation wurden die Substrate mit dem jeweiligen Lösungsmittel gründlich abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Nach jedem Wiederholungszyklus wurde ein UV-Vis-Absorptionsspektrum aufgenommen, wobei eine Ulbricht-Kugel verwendet wurde.

3.3.6 Digitalisierung der Spektren

Zur Digitalisierung der Spektren für Abbildung 15 wurde das jeweilige Extinktions-spektren aus der zitierten Publikation in das Vektorbearbeitungsprogramm „Inkscape“ kopiert. Die x-Achse aller Spektren wurde einheitlich angepasst und anschließend die y-Achse derart skaliert, sodass der y-Wert bei 675 nm (HOMO-LUMO Übergang) bei allen Graphen identisch war. Daraufhin wurde der Verlauf des jeweiligen Graphen in einer stark vergrößerten Darstellung durch eine Bézierkurve nachgezeichnet.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisations-Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometrie

5 μL der Probe (optische Dichte 1 in Acetonitril), weiter verdünnt mit 1:5 mit dH_2O /Acetonitril (ACN, HPLC-Qualität) 50/50 v/v, wurden über direkte Einspritzung in ein ESI-Q-TOF-Massenspektrometer (maXis, Bruker Daltonik), gekoppelt an eine UHPLC (Dionex Ultimate 3000, Thermo Scientific) eingebracht. Als Eluent wurde ddH_2O mit 0,1 % Ameisensäure (FA, HPLC-Qualität) / ACN + 0,1 % FA 50/50 v/v mit einer Flussrate von 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ verwendet. MS-Spektren wurden im positiven Ionenmodus mit einem Massenbereich von 800-5000 Da und einer Spektrenrate von 1 Hz aufgenommen. Die Kapillarspannung wurde auf 4500 V eingestellt, die Quelltemperatur auf 200 °C, der Zerstäubedruck auf 3,0 bar und das Trocknungsgas auf 8,0 l/min.

Elektrospray-Ionisations-Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometrie mit Flüssigkeitschromatographie

5 μL derselben Probe wurden in ein UHPLC-System (Dionex Ultimate 3000, Thermo Scientific) injiziert, das an ein ESI-Q-TOF-Massenspektrometer (maXis, Bruker Daltonik) gekoppelt war. Zur Trennung wurden die Verbindungen auf eine Umkehr-phasentrennsäule (Extend-C18, 1,8 μM , 2,1 \times 50 mm, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) gegeben. Ein linearer Gradient mit ddH_2O mit 0,1 % FA (Puffer A) und ACN mit 0,1 % FA (Puffer B) als mobile Phase und eine Flussrate von 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ wurden verwendet.

Zu Beginn wurde die Konzentration von Puffer B auf 50 % eingestellt und innerhalb von 30 min auf 95 % erhöht, 2 min konstant gehalten, innerhalb von 3 min auf 50 % verringert und schließlich 5 min konstant gehalten. MS-Spektren wurden im positiven Ionenmodus mit einem Massenbereich von 800-5000 Da und einer Spektrenrate von 1 Hz aufgenommen. Die Kapillarspannung wurde auf 4500 V eingestellt, die Quelltemperatur auf 200 °C, der Zerstäubedruck auf 3,0 bar und der Trocknungsgasstrom auf 8,0 l/min.

Matrixgestützte Laserdesorption/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie

5 µl derselben Probe wurden mit 1 µl MALDI-Matrix (2,5-Dihydroxybenzoesäure, 20 mg/ml in dH₂O/ACN 70/30 v/v und 0,1 % Trifluoressigsäure) gemischt und das Gemisch auf einem MALDI Stahl-*Target* getrocknet. Das Target wurde in ein MALDI-TOF-TOF-Massenspektrometer (UltrafleXtreme, Bruker Daltonik) eingebracht und MS-Spektren im positiven Ionenmodus in einem Massenbereich von 500-5040 Da, einer Laserintensität von 27 % und 1000 Laserschüssen pro Spektrum aufgenommen. Die Spannung der Ionenquelle 1 wurde auf 20 kV, die Spannung der Ionenquelle 2 auf 17,85 kV, die Linsenspannung auf 8,8 kV, die Spannung des Reflektors 1 auf 21 kV und die Spannung des Reflektors 2 auf 11 kV eingestellt.

3.4.2 Elektrische Charakterisierung

Die elektrischen Charakterisierungen wurden in einer Lakeshore-Desert-Vakuumsondenstation (Restgasdruck 10^{-5} mbar) durchgeführt, die mit einem Parameteranalysator von Keithley 4200-SCS ausgestattet war.

3.5 Chemikalien und Sicherheitshinweise

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Tetrachlorogoldsäure-Trihydrat		314, 317	280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310
Tetraoctylammoniumbromid		302, 319	301+312+330, 305+351+338
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 260, 280, 301+310, 370+378, 403+235
Triphenylphosphin		302, 317, 373	280, 301+312+330, 333+313
Natriumborhydrid		360, 260, 301, 314, EU014	201, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310, 402+404
Ethanol		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Dichlormethan		315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305+351+338

Phenylethanthiol		302, 319	264, 270, 280, 301+312, 305+351+338, 330, 337+313, and 501
n-Hexan		225, 304, 361f, 373, 315, 336, 411	210, 240, 273, 301+310, 331, 302+352, 403+235
Methanol		225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235
Aceton		225, 319, 336, EU066	210, 240, 305+351+338, 403+233
Tetrahydrofuran		225, 302, 319, 335, 351, EU019	210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235
Acetonitril		225, 332, 302, 312, 319	210, 240, 302+352, 305+351+338, 403+233
Ameisensäure		226, 302, 314, 331, EU071	210, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 403+233
2,5-Dihydroxybenzoe-säure		302, 315, 319, 335	261, 305+351+338

Trifluoressigsäure		290, 331, 314, 412, EU071	260, 273, 280, 303+361+353, 305+351+338, 312
3-Mercaptopropyl)- trimethoxysilan		302, 317, 411	273, 280
Natronlauge		290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Nickel		351, 372, 317, 412	281, 273, 308+313, 302+352
p-Terphenyl-4,4'-dithiol		302, 319, 410	301+312+330, 305+351+338
1,4- Benzenedimethane- thiol		315, 319, 335	261, 305+351+338
1,2-Ethandithiol		226, 301, 310+330	210, 280, 302+352+310, 304+340+310, 370+378
1,6-Hexandithiol		302+312+332, 315, 319	261, 270, 280, 302+352+312+362+364, 304+340+312, 305+351+338+337+313
1,9-Nonandithiol		315, 319, 335	261, 305+351+338

4,4'-

Bis(mercaptomethyl)-

biphenyl



319, 410

273, 305+351+338, 501

3.6 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.