# Synthese von Bleisulfid-Nanostrukturen mit komplexer Geometrie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Doktor rerum naturalium) im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Sascha Kull

Hamburg

2019

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Februar 2016 bis Juli 2019 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Christian Klinke angefertigt.

Die Freigabe zur Veröffentlichung der Dissertation wurde am 20.09.2019 erteilt.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Klinke
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller

Tag der Disputation: 20.09.2019

# Inhaltsverzeichnis

In	haltsv	erzei	chnis	I
Ał	obildu	ngsve	erzeichnis	
Та	belle	nverz	eichnis	IX
Ał	okürzı	ungsv	erzeichnis	X
1	Ein	leitu	ng	1
2	Th	eoret	ischer Hintergrund	5
	2.1	Mat	terie im Nanometer-Maßstab	5
	2.2	Her	stellung von Nanomaterialien	13
	2.2	2.1	Abscheidende Methoden	14
	2.2	2.2	Kolloidale Synthese	15
	2.2	2.3	Liganden	23
	2.3	Hall	bleitermaterial Bleisulfid	28
	2.3	8.1	Synthese von PbS-Nanostrukturen	
	2.4	Nan	oringe	35
3	Erg	gebni	sse und Diskussion	
	3.1	Syn	these von PbS-Nanorahmen	40
	3.1	1	Vorstellung eines Mechanismus zur Bildung der Rahmenstruktur	43
	3.1	2	Variation der Reaktionstemperatur	48
	3.1	3	Halogenid-Ionen	53
	3.1	4	Variation Ölsäure	59
	3.1	5	Weitere Ansätze	63
	3.1	6	Zusammenfassung Nanorahmen	66
	3.2	Syn	these von PbS-Nanoringen	67
	3.2	2.1	Vorstellung eines Mechanismus zur Synthese von Nanoringen	71
	3.2	2.2	Wahl der Ätzsubstanz, Temperatur, Dauer	74
	3.2	2.3	Nanoringe mit Zickzack-Form	77
	3.2	2.4	Zusammenfassung Nanoringe	80
	3.3	Syn	these von PbS-Nanodrähten	81

## Inhaltsverzeichnis

	3.3	.1	Unterschiedliche Formen der Nanodrähte und deren Eigenschaften	81
	3.3	.2	Reaktionszeit	91
	3.3.3		Reaktionstemperatur	93
	3.3	.4	Liganden in der Synthese	94
	3.3	.5	Konzentrationen	
	3.3	.6	Zusammenfassung Nanodrähte	114
4	Zus	samn	nenfassung	115
5	Со	nclus	ion	119
6	Exp	perim	enteller Teil	121
	6.1	Che	mikalien	121
	6.2	Syn	these von PbS-Nanostrukturen	122
	6.2	.1	Synthese von PbS-Nanorahmen	123
	6.2	.2	Synthese von PbS-Nanoringen	123
	6.2	.3	Synthese von PbS-Nanodrähten	124
	6.3	Cha	rakterisierungsmethoden	125
	6.3	.1	ТЕМ	125
	6.3	.2	AFM	126
	6.3	.3	XRD	126
	6.3	.4	UV/VIS/IR	127
	6.3	.5	Computer Simulationen	127
7	Lite	eratu	rverzeichnis	129
8	An	hang		145
	8.1	We	itere Daten zu PbS-Nanorahmen und Nanoringen	145
	8.2	We	itere Daten zu PbS-Nanodrähten	146
	8.3	Che	mikalien und Sicherheit	147
	8.3	.1	Chemikalienliste	147
	8.3	.2	Sicherheitsdaten	151
	8.4	Dan	ksagung	161
	8.5	Eide	esstattliche Versicherung	163

Abbildung 2.1: Schema zur Entstehung der Bänder im eindimensionalen Fall aus der Linearkombination von Atomorbitalen (AO) zu Molekülorbitalen (MO) und letztendlich Bändern. Im oberen Teil sind am Beispiel von 2 bzw. 3 s-Orbitalen die entstehenden MO mit bindendem ( $\sigma$ ), nicht-bindendem ( $\sigma_n$ ) und anti-bindendem Charakter ( $\sigma^*$ ) dargestellt......7 Abbildung 2.3: Anregung eines Elektrons (e<sup>-</sup>) vom Valenzband in das Leitungsband unter Absorption eines Photons (gelber Pfeil). Das Elektron hinterlässt ein Loch (h<sup>+</sup>) im Valenzband und bildet ein Exziton. Unter Emission eines Photons fällt das angeregte Elektron wieder zurück Abbildung 2.4: Zustandsdichte (DOS) der Elektronen von 0D-, 1D-, 2D- und 3D-Kristallen. ......12 Abbildung 2.5: Konzentrationsabhängige Phasen der Partikelbildung nach dem LaMer-Modell mit den Phasen der Anreicherung (I), der Keimbildung (II) und des Wachstums (III) (Abbildung nach LaMer und Dinegar)<sup>35</sup>......16 Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Partikelgröße, mit der kritischen Partikelgröße (blauer und roter Kreis) bei verschiedenen Monomer Konzentrationen (Abbildung Abbildung 2.7: Unterschiedliche Reaktionspfade auf dem Weg zu 2D-Nanostrukturen. Bei der Verwendung eines soft template (roter Pfad) erfolgt die Anordnung von Monomeren oder ersten Keimen in diesen Strukturen (ST II) und führt zur Bildung eines Nanoblattes (ST III). Dem gegenüber steht die Bildung von ersten Keimen und Clustern (blauer + grüner Pfad), welche dann anisotrop in nur zwei Dimensionen wachsen (blauer Pfad, GII) oder zu Nanopartikeln reifen (grüner Pfad, SO II) und sich über eine Selbstorganisation durch dichte Ligandschichten anordnen (SO III) und zum Einkristall verschmelzen (SO IV).<sup>38</sup> Copyright © 2017 American Abbildung 2.8: Orientierte Anlagerung von Partikeln zur Bildung großer Einkristalle durch

Abbildung 2.9: Übersicht der verwendeten Liganden Ölsäure (1), CTD (2), TOP (3) und
Lithiumchlorid (4)
Abbildung 2.10: Verschiedene Formen von Mizellen im wässrigen Medium, abhängig vom
kritischen Packungsparameter V/(a·l) und der hydrophil/lipophil Balance Zahl (HLB). <sup>64</sup> Copyright
© 1994 Published by Elsevier B.V
Abbildung 2.11: PbS-Kristall mit {100}, {110} und {111} Facetten und deren unterschiedliche
Passivierung mit Liganden des Typs X, L und Z28
Abbildung 2.12: Orientierte Anlagerung von Kuboktaeder-Nanopartikeln zu einer Eierschalen-
Packung und anschließende Verschmelzung der Partikel zur zweidimensionalen Nanostruktur. 31
Abbildung 2.13: Veranschaulichung des AB-Effektes am Doppelspalt-Experiment mit Magnetfeld
B35
Abbildung 2.14: Auswahl kolloidal hergestellter Nanoringe aus metallischen und halbleitenden
Materialien. A: Gold-Nanoringe <sup>128</sup> (© 2019 Springer Nature); B: PbI <sub>2</sub> -Nanoringe <sup>129</sup> (© 2018
Published by The Royal Society of Chemistry); C: CdSe-Nanoringe <sup>130</sup> (© 2016 American Chemical
Society); D: Pd-Nanoringe <sup>131</sup> (© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)37
Abbildung 3.1: TEM-Aufnahme (A) und Elektronenbeugungsmuster (B) eines Nanorahmens.
Zwischen Abbild und Beugungsbild besteht eine instrumentbedingte Rotationsabweichung von
27.6 °41
Abbildung 3.2: HAADF-XEDS Element Mapping an PbS-Nanorahmen (A) und AFM-Aufnahme von
Nano-rahmen mit Höhenprofil (B) entlang der Linie (1)42
Abbildung 3.3: Entstehung der Nanorahmen aus PbS-Nanoblättern durch einen thermisch
induzierten Reifungsprozess in Anwesenheit von Halogenid-Ionen
Abbildung 3.4: TEM-Aufnahmen der Kontrollversuche mit Aminen ohne Chlorid-Ionen (A), nach
zusätzlicher Temperaturerhöhung (B) und in Gegenwart von Chlorid-Ionen (C). (D) AFM-Bild der
Nanorahmen45
Abbildung 3.5: TEM-Aufnahmen einer Nanostruktursynthese zu verschiedenen Zeitpunkten
(30 s, 5 min und 20 min)46
Abbildung 3.6: Beispiel der thermischen Zersetzung bei 130 °C nach 5 Minuten (A) und nach
Erhöhung auf 160 °C für 4 Stunden (B), sowie Synthese mit 5 ml OA und 0.19 ml 1M Natronlauge

damit das OA/Oleat-Verhältnis gleich bleibt (C) und bei gleichzeitiger Erhöhung der LiCl-Lösung
um den Faktor 4 (D)47
Abbildung 3.7: TEM-Aufnahmen der Syntheseprodukte bei unterschiedlicher
Reaktionstemperatur: 250 °C (A), 240 °C (B); 230 °C (C), 220 °C (D)
Abbildung 3.8: TEM-Aufnahmen der Syntheseprodukte bei unterschiedlicher
Reaktionstemperatur: 210 °C (A); 200 °C (B); 185 °C (C); 170 °C (D)
Abbildung 3.9: XRD-Reflexe der Nanorahmen, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen
im Bereich von 170 °C bis 250 °C51
Abbildung 3.10: AFM-Aufnahmen von Nanorahmen bei unterschiedlicher Temperatur: 240 °C
(A), 220 °C (B) und 200 °C (C)52
Abbildung 3.11: TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichen Halogenidsalzen: NH <sub>4</sub> Cl
(A), NH <sub>4</sub> Br (B), LiBr (C), LiI (D), CTAC (E) und ohne Halogenidsalz (F)
Abbildung 3.12: TEM-Aufnahmen der Nanorahmen, synthetisiert mit unterschiedlichen
Volumina von LiCl-DMF-Lösungen: 50 $\mu$ l (A) und 100 $\mu$ l (B) einer stärker verdünnten Lösung
(9.4 mg LiCl in 6 ml DMF gelöst) und 25 μl (C), 50 μl (D), 200 μl (E) und 350 μl (F) der
Standardlösung (31 mg LiCl in 5 ml DMF)58
Abbildung 3.13: XRD-Daten der Synthesen mit zunehmender Chlorid-Konzentration im Bereich
von umgerechnet 12.5 $\mu l$ bis 350 $\mu l$ der Lösung mit 31 mg LiCl in 5 ml DMF. 50 $\mu l$ (schwarz) und
100 $\mu l$ (rot) einer stärker verdünnten Lösung (9.4 mg LiCl in 6 ml DMF gelöst) und 25 $\mu l$ (grün),
50 μl (blau), 200 μl (türkis) und 350 μl (violett) der Standardlösung (31 mg LiCl in 5 ml DMF)59
Abbildung 3.14: Übersicht der TEM-Aufnahmen bei verändertem Ölsäurevolumen in der
Synthese: 2.5 ml OA (A), 3.5 ml OA (B), 4.5 ml OA (C), 6.0 ml OA (D), 7.0 ml OA (E) und 10.5 ml
OA (F)61
Abbildung 3.15: XRD-Daten der Synthesen mit zunehmender Ölsäuremenge von 2.5 ml bis
10.5 ml. Die Dicken aus der Halbwertsbreite ergeben sich zu: 12.7 nm (2.5 ml OA), 6.0 nm
(3.5 ml OA), 7.7 nm (4.5 ml OA), 9.2 nm (6.0 ml OA), 14.4 nm (7.0 ml OA)62
Abbildung 3.16: Syntheseprodukte bei variiertem Pb/S-Verhältnis im Bereich von 550:1 bis 35:1,
sowie XRD-Daten (F) der Synthesen: 50 $\mu$ l (A), 100 $\mu$ l (B), 200 $\mu$ l (C), 400 $\mu$ l (D) und 800 $\mu$ l (E)
einer Lösung mit 40 mg TAA gelöst in 6.5 ml DMF65

Abbildung 3.17: TEM-Aufnahmen der Synthesen mit einem Ölsäurevolumen von 2.5, 3.5 und
4.5 ml und Temperaturen von 200 °C, 220 °C und 240 °C68
Abbildung 3.18: TEM-Aufnahmen von Nanorahmen (A) mit unterschiedlichen Volumen an
Ölsäure synthetisiert und resultierende Nanoringe (B) aus diesen Nanorahmen
Abbildung 3.19: AFM-Aufnahmen von Nanorahmen (A) und entsprechenden Nanoringen (B)
sowie zugehörigen Höhenprofilen70
Abbildung 3.20: Modifizierung der Nanorahmen zu Nanoringen unter Weiterführung des
thermischen Reifungsprozesses bei erhöhten Halogenid-Konzentrationen.
Abbildung 3.21: TEM-Aufnahmen einer Nanoringsynthese zu verschiedenen Zeitpunkten, bei
3.5 ml OA und 100 μl BTD als Ätzsubstanz74
Abbildung 3.22: AFM-Aufnahmen einer Nanoringsynthese zu verschiedenen Zeitpunkten75
Abbildung 3.23: PbS-Nanorahmen ohne Ätzsubstanz (A), mit 0.5 ml LiCl (B), 0.5 ml LiBr (C),
0.1 ml Lil (D) und 0.1 ml BTD geätzte Nanoringe, sowie deren XRD-Daten (F)
Abbildung 3.24: Zickzack-Nanoringe mit 2.5 ml Ölsäure (A) und 3.5 ml Ölsäure (B) hergestellt
und Verlauf einer einzelnen Synthese von geätzten Nanorahmen (C) zu Zickzack-Nanorahmen
(D)79
Abbildung 3.25: HR-TEM-Aufnahmen von glatten (A) und Zickzack-Nanodrähten (B), sowie
vergrößerter Bereich mit eingezeichneten Netzebenen zur Bestimmung der
Wachstumsrichtung
Abbildung 3.26: Elektronen-Beugungsmuster der Zickzack-(A)-, glatten (B) und welligen (C)
Nanodrähte
Abbildung 3.27: Schema zur Entstehung der Nanodrähte durch orientierte Anlagerung der
zunächst gebildeten Nanopartikel zu dünnen Nanodrähten, welche anschließend im
Durchmesser weiterwachsen
Abbildung 3.28: EELS-Linienscan an Zickzack-Nanodrähten an unterschiedlichen Stellen (A-C)
mit den zugehörigen Signalintensitäten für Blei darunter
Abbildung 3.29: Hellfeld Abbildung der Zickzack-PbS-Nanodrähte mit eingezeichneten
Bereichen der EDX-Messungen an Nanodrähten (B) und den gebildeten Partikeln (C)
Abbildung 3.30: HAADF-XEDS an Zickzack- (A) und glatten (B) PbS-Nanodrähten

Abbildung 3.31: PbS-Nanodrähte nach Reaktionszeiten von 15 s (A), 90 s (B), 10 Minuten (C) und
50 Minuten (D). Bei längeren Reaktionszeiten unter ansonsten identischen Bedingungen zeigen
Nanodrähte eine eher wellige anstelle der Zickzack-förmigen Oberfläche
Abbildung 3.32: Röntgendiffraktogramme der Synthesen mit zunehmender Reaktionszeit zeigen
eine Abnahme des (220) Reflexes bei gleichzeitigem Anstieg des (200) Reflexes
Abbildung 3.33: Syntheseprodukte bei unterschiedlichen Temperaturen von 175 °C (A), 190 °C
(B) und 205 °C (C)94
Abbildung 3.34: PbS-Nanodrähte bei Verwendung von 50 µl LiCl-Lösung (A), 100 µl LiCl-Lösung
(B), 200 µl LiCl-Lösung (C), 300 µl LiCl-Lösung (D), 400 µl LiCl-Lösung (E), 600 µl LiCl-Lösung (F),
200 μl LiBr-Lösung (G) oder 200 μl LiI-Lösung (H)96
Abbildung 3.35: XRD-Daten der Synthesen mit unterschiedlichem Volumen der Lithiumchlorid-
Lösung als Ligand98
Abbildung 3.36: Synthesen mit unterschiedlichen Mengen an TOP als Ligand. Das Volumen an
TOP nimmt von 20 $\mu$ l (A), über 100 $\mu$ l (B) zu 500 $\mu$ l (C) und letztendlich 2 ml (D) zu99
Abbildung 3.37: Syntheseprodukte mit gleicher Stoffmenge unterschiedlicher Phosphine:
90%igem TOP (A), 97%igem TOP (B), TBP (C) und TPP (D)101
Abbildung 3.38: TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichen Ölsäure Volumina
(2.0 ml (A); 2.5 ml (B); 3.0 ml (C); 3.5 ml (D); 4.0 ml (E), 5.0 ml (F); 7.0 ml (G) und 10.5 ml (H)).103
Abbildung 3.39: XRD-Daten der Syntheseprodukte bei Verwendung von unterschiedlichen
Volumina an Ölsäure im Bereich von 2-10 ml. Neben den Galena-Reflexen bei 25.8°, 30.0°, 43.0°,
50.9°, 53.4°, 62.4°, 68.8° und 71.0° liegen bei mehr als 3.5 ml Ölsäure weitere Reflexe bei 16.8°,
20.2° und 41.1° vor104
Abbildung 3.40: TEM-Aufnahmen der entnommenen Proben zum Zeitpunkt des Farbumschlags
(A) und 30 Sekunden danach (D). Elektronen-Beugungsbild (C) der in (B) dargestellten Position
der Probe (A)
Abbildung 3.41: TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichen Lösungsmittelvolumina
und damit der Konzentrationen aller Komponenten. Im Vergleich zur Standard-Synthese mit
10 ml DPE (C) wurde das Volumen auf 3.5 ml (A) und 6.5 ml (B) verringert und auf 13.5 ml (D),
17 ml (E) und 23.5 ml (F) erhöht109

Abbildung 3.42: XRD-Daten der Synthesereihe mit unterschiedlichen DPE-Volumina, von unten nach oben von 3.5 ml auf 23.5 ml zunehmend......110 Abbildung 3.43: TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichem Pb/S Verhältnis, in dem das Volumen der TU-DMF Lösung von 50 µl (A), auf 100 µl (B), 200 µl (C), 300 µl (D), 500 µl (E) und 800 μl (F) erhöht wurde......112 Abbildung 3.44: XRD-Daten im Bereich von 10 – 90° der Synthesen mit variiertem Pb/S Verhältnis, indem das Volumen der TU-DMF-Lösung im Bereich von 0.05 ml bis 0.8 ml verändert Abbildung 6.1: Versuchsaufbau mit Hebebühne (1), Magnetrührer (2), Heizpilz (3), Dreihalskolben mit Rührfisch und Septum (4), Septum mit Spritze (5), Rückflusskühler (6), Anschluss an Stickstoff-Vakuum-Verteiler und Überdruckrückschlagventil (7), sowie Temperaturfühler mit Heizregler (8).....122 Abbildung 8.1: Der zusätzliche Ligand TOP zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf die Bildung der Nanorahmen bei TOP-Volumina im Bereich von 50 µl bis 5 ml TOP und deren XRD-Daten (F): 50 μl (A), 0.5 ml (B), 1.0 ml (C), 2.0 ml (D) und 5.0 ml (E). .....145 Abbildung 8.2: Auswirkung von Chlorid-Ionen auf die Eigenschaften von PbS-Nanodrähten.<sup>158</sup> 

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Rechenbeispiel zu Volumen und Oberfläche eines Würfels bei Verkleinerung der
Kantenlänge5
Tabelle 2: Berechnung der Bindungsenergien von Halogenid-Anionen auf den verschiedenen
kristallographischen Facetten von PbS
Tabelle 3: Aus XRD- und AFM-Daten ermittelte Höhe der Nanorahmen (in nm) bei
unterschiedlicher Synthesetemperatur53
Tabelle 4: Übersicht über die verwendeten Halogenidsalz-Lösungen, deren verwendete
Volumen und die entsprechende Stoffmenge an Halogenid-Ionen.
Tabelle 5: Volumen der verwendeten Ölsäure, ermittelte Stoffmenge, Überschuss an Ölsäure
nach Abzug des Anteils, der zur Umwandlung zum Blei(II)oleat benötigt wird, und Verhältnis des
Überschusses an Ölsäure bezogen auf das deprotonierte Oleat60
Tabelle 6: Übersicht über die verschiedenen Typen von Nanodrähten, deren
Wachstumsrichtung, Zonenachse und resultierenden Kanten
Tabelle 7: Während der Anfertigung dieser Arbeit verwendete Chemikalien, deren
Gefahrensymbol, Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge147
Tabelle 8: Liste der verwendeten KMR-Stoffe der Kategorie 1A und 1B, inklusive CAS-Nummer,
eingesetzter Menge und Verfahren150
Tabelle 9: H-Sätze und deren Bedeutung nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.
Tabelle 10: P-Sätze und deren Bedeutung nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008155

Abkürzungsverzeichnis

# Abkürzungsverzeichnis

0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
AFM	Rasterkraftmikroskop(ie), engl.: atomic force microscopy
ALD	Atomare Schicht Abscheidung, engl.: atomic layer deposition
BTD	1-Bromtetradecan
СТD	1-Chlorotetradecan
СТАС	Cetyltrimethylammoniumchlorid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, engl.: <i>chemical vapor depositi-</i> on
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	N.N-Dimethylformamid
DOS	Zustandsdichte, engl.: <i>density of states</i>
DPF	Diphenylether
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie; engl.: <i>electron energy loss</i>
	spectroscopy
FET	Feldeffekttransistor, engl.: field effect transistor
HAADF	Annulare Dunkelfeldmessung mit hohen Streuwinkeln; engl.: <i>high-angle annular dark field</i>
НОМО	Höchstes besetztes Molekülorbital, engl.: <i>highest occupied molecu-</i> <i>lar orbital</i>
HSAB	Harte und weiche Säuren und Basen, engl.: hard and soft acids and bases
LED	Engl.: light-emitting diode
	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl.: <i>lowest unoccupied</i>
LUMO	molecular orbital
MBE	Molekularstrahlepitaxie, engl.: molecular beam epitaxy
OA	Ölsäure, engl.: <i>oleic acid</i>
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung, engl.: <i>physical vapor deposi-</i> <i>tion</i>
SEM	Rasterelektronenmikroskop(ie), engl.: scanning electron microsco- py
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie), engl.: scanning transmission electron microscopy
ТАА	Thioacetamid
ТВР	Tributylphosphin
TCE	1,1,2-Trichlorethan
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
ТОР	Trioctylphosphin
ТОРО	Trioctylphosphinoxid
ТРР	Triphenylphosphin

# Abkürzungsverzeichnis

UV	Ultraviolett
XEDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl.: <i>x-ray energy dispersive spectroscopy</i>
XPS	Röntgenphotospektroskopie, engl.: X-ray photospectroscopy
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie, engl.: X-ray diffraction

## 1 Einleitung

Die Nanotechnologie wird gern als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts gehandelt, Nanomaterialien selbst finden allerdings schon seit Jahrhunderten Verwendung. So werden seit dem 10. Jahrhundert Metall-Cluster und Nanopartikel bei der Herstellung von Keramiken durch die Zugabe entsprechender Salze beim Brennen erzeugt, welche zum schimmernden Glanz der Oberfläche beitragen.<sup>1</sup> Industriell bereits umgesetzt und keinesfalls neu ist die Verwendung von Nanomaterialien aus Titandioxid als weißes Pigment in Farben, Lacken, aber auch Kosmetika. Kritische Stimmen äußern sich gegen die Bedeutung der Nanotechnologie und vor allem deren Nutzen für den Menschen. So sind durch die Verwendung von Nanomaterialien und dank der Nanotechnologie in gewissen Feldern zwar Verbesserungen erzielt worden, neue revolutionäre Anwendungen haben sich bisher aber nicht ergeben.<sup>2</sup> Die Stärken der Nanotechnologie liegen viel mehr in ihrem Potential bestehende Anwendungen zu revolutionieren, und dies wird derzeit in diversen Bereichen erforscht, sei es die Verwendung von Nanomaterialien in Dünnschichtsolarzellen<sup>3</sup>, in der Elektrotechnik als LEDs/FETs/Photodetektoren<sup>4</sup>, der Katalyse und Sensorik<sup>5</sup>, in Batterien<sup>6</sup> oder der Bioanalytik<sup>7</sup>.

Es werden Strukturen, deren Ausmaße in mindestens einer Dimension unterhalb von 100 nm liegen als Nanomaterial klassifiziert. Dadurch ergeben sich große spezifische Oberflächen von Nanostrukturen, welche sie für Anwendungen in der Katalyse, der Sensorik und in Batterien äußerst interessant macht. Darüber hinaus bieten Nanomaterialien die Möglichkeit, Eigenschaften durch die Größe gezielt zu verändern und damit auf eine spezielle Anforderung hin anzupassen.<sup>8</sup>

Ein großes Anwendungspotential bietet die Nanotechnologie in Hinblick auf Moores Gesetz und den Trend zur steten Verkleinerung elektronischer Bauteile in der Chip-Herstellung.<sup>9</sup> Hier können Nanostrukturen beispielsweise als Transistoren oder in anderer Weise Anwendung als elektronische Bauteile finden. So fanden die ersten auf Nanopartikel basierenden Systeme Anwendung in QLED-TV-Geräten von Samsung und kombinieren ein scharfes Bild mit leuchtenden Farben.

#### Einleitung

Die Anwendungsmöglichkeiten der Nanotechnologie gelten als äußerst vielversprechend, jedoch gehen mit der neuartigen Materialklasse auch damit verbundene Risiken einher. So gehören beispielsweise viele der Halbleiterverbindungen, welche Gegenstand der gegenwärtigen Nanoforschung sind, zu den Schwermetallverbindungen. Während Blei und Cadmium aufgrund der umweltbelastenden und nachgewiesenen krebserregenden Eigenschaften aus Alltagsprodukten verbannt werden, gehören deren Chalkogenide zu heutzutage den am besten untersuchten Systemen in der Nanowissenschaft. Darüber hinaus ergeben sich auch Gefahren durch die geringe Größe selbst. So werden beispielsweise durch den faserähnlichen Aufbau von Nanodrähten (aus Kohlenstoff oder anderen Materialien) ähnlich persistente und langzeitschädigende Auswirkungen angenommen wie für Asbestfasern und deren Aufnahme über die Atemwege. Welche zusätzlichen Gefährdungen mit der Minimierung der Partikelgrößen einhergehen könnten, ist aufgrund der Neuheit der Materialien und fehlender Studien nicht absehbar. Allerdings werden anorganische Kolloide in der Synthese oft mit organischen Hüllen versehen, welche unter Umständen ein erleichtertes Durchdringen von Zellmembranen und anderen Schutzbarrieren in Lebewesen bewirken können.<sup>10</sup>

Daher sind gegenwärtig Untersuchungen zu dem Verbleib von anorganischen Nanomaterialien in der Umwelt von zunehmendem Interesse. Erste Ergebnisse zeigen, neben einer Aufnahme von Nanomaterialien in lebende Organismen, auch eine hohe Ausscheidungsrate. Allerdings konnte trotzdem auch eine Anreicherung der entsprechenden Elemente in den Organen und damit eine Aufnahme in die Nahrungskette festgestellt werden.<sup>11</sup> Eine weitere Problematik zeigt sich in der gegenwärtig wieder intensiv diskutierten Verschmutzung der Weltmeere durch Plastik und deren Ansammlung zu Müllinseln gewaltigen Ausmaßes. So wird die Aufnahme und Weitergabe von Mikroplastik in der Nahrungskette bis hin zum Menschen bereits seit Jahren thematisiert. Neuer in diesem Zusammenhang ist die Untersuchung des Meerwassers auf Nanoplastik und dessen Bioakkumulation in den Meeressystemen.<sup>12</sup>

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese verschiedener Bleisulfid-Nanostrukturen und deren möglichem Einsatz in neuartigen elektronischen Bauteilen. Dabei werden zweidimensionale PbS-Nanoblätter zu Nanorahmen modifiziert und diese schließlich zu Nanoringen geätzt. Diese

2

kolloidal hergestellten Nanostrukturen werden hinsichtlich ihrer Größe, Form und Zusammensetzung untersucht und ein Mechanismus zur Entstehung dieser Strukturen erarbeitet. Mit dem Ziel einer einheitlichen Form, Dicke und Größe der Strukturen und um den elektrischen Transport in diesen Nanostrukturen untersuchen zu können, sind die Syntheseparameter optimiert worden. Außerdem werden PbS-Nanodrähte mit unterschiedlicher Morphologie hergestellt und deren Entstehung untersucht. Die zickzack-förmigen PbS-Nanodrähte haben unerwartete metallische Transporteigenschaften und erste Hinweise auf eine Supraleitung in elektrischen Transportmessungen gezeigt. Die beiden vorgestellten Synthese-Konzepte werden schließlich kombiniert, um Nanoringe mit Zickzack-Form und jenen metallischen Eigenschaften der Nanodrähte zu synthetisieren.

Im Theorieteil dieser Arbeit werden die Besonderheiten von Materie im Nanometermaßstab und die Strategien zur Herstellung ebensolcher Strukturen erläutert. Dazu werden zunächst die Quantisierung von Zuständen, die Größenabhängigkeit von Materialeigenschaften und deren Zustandekommen, sowie die Bedeutung für etwaige Anwendungen beschrieben und erklärt. Anschließend sollen die verschiedenen Ansätze zur Synthese von Nanostrukturen vorgestellt und deren Entwicklung in den letzten Jahrzehnten thematisiert werden. Dabei wird besonders auf die kolloidale Synthese von binären Verbindungen im Nanomaßstab detaillierter eingegangen und die Bedeutung elementarer Reaktionsschritte zur gezielten Kontrolle diskutiert. Abgeschlossen wird dieser Teil mit einer Übersicht zum Thema Nanoringe, dem Interesse an diesen Nanostrukturen und den verschiedenen Ansätzen diese zu synthetisieren.

## 2.1 Materie im Nanometer-Maßstab

Nanomaterialien sind gemäß Empfehlung der EU Kommission im Oktober 2011 definiert als Materialien, welche mehrheitlich (>50 % der Größenverteilung) aus Partikeln bestehen, die in mindestens einer Raumrichtung eine Länge von 100 nm unterschreiten.<sup>13</sup> Weiter lassen sich die Materialien in 0D-Quantenpunkte, 1D-Nanodrähte und 2D-Nanoblätter unterscheiden, in denen drei, zwei bzw. eine räumliche Dimension dieses Kriterium erfüllen. Durch die Verringerung der Größe von kristallinen Festkörpern nimmt die Bedeutung der Oberfläche für die Eigenschaften des Materials zu, welches am folgenden Rechenbeispiel gezeigt werden soll, wobei a die Kantenlänge eines Würfels und V sein Volumen, bzw. O seine Oberfläche sein sollen.

Gesamtvolumen	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>	1 cm <sup>3</sup>
Kantenlänge a	1 cm	1 mm	1 µm	10 nm	1 nm
Anzahl N	1	1.10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>12</sup>	1·10 <sup>18</sup>	1.1021
Volumen [m <sup>3</sup> ]	1 cm <sup>3</sup>	1·10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup>	1·10 <sup>-12</sup> cm <sup>2</sup>	1·10 <sup>-18</sup> cm <sup>2</sup>	1·10 <sup>-21</sup> cm <sup>2</sup>
O (N·6a <sup>2</sup> ) [cm <sup>2</sup> ]	6 cm <sup>2</sup>	60 cm <sup>2</sup>	6·10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup>	6·10 <sup>6</sup> cm <sup>2</sup>	6·10 <sup>7</sup> cm²

Tabelle 1: Rechenbeispiel zu Volumen und Oberfläche eines Würfels bei Verkleinerung der Kantenlänge.

Das Gesamtvolumen soll immer 1 cm<sup>3</sup> betragen, wobei sich daraus ein einzelner Würfel mit der Kantenlänge von 1 cm ergibt. Wird dieser in Würfel mit 1 mm Kantenlänge zerteilt, so ergeben sich 1000 Würfel, welche zusammen wieder ein Volumen von 1 cm<sup>3</sup> besitzen. Allerdings nimmt die gesamte Oberfläche dabei von 6 cm<sup>2</sup> auf 60 cm<sup>2</sup> zu. Bei einer weiteren Verkleinerung auf 10 nm und 1 nm bleibt das Volumen von 1 cm<sup>3</sup> gleich und die Oberfläche steigt dabei auf 6 Millionen bzw. 60 Millionen cm<sup>2</sup> an. Der Anteil der Atome, die sich auf der Oberfläche befinden, wird dementsprechend größer, sodass die Eigenschaften des Materials zunehmend durch die Oberfläche definiert werden, je kleiner der Kristall wird.<sup>14</sup> Dies äußert sich zum Beispiel in einer niedrigeren Schmelztemperatur von Metallnanopartikeln im Vergleich zum entsprechenden makroskopischen Metall.<sup>15,16</sup> Bei Halbleiter-Nanostrukturen dagegen können die optischen Eigenschaften, also Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes, durch die Größe der Partikel, aber auch durch die Oberflächenzustände bestimmt sein.<sup>17</sup>

Die Materie lässt sich allgemein nach unterschiedlichen Gesichtspunkten unterteilen. So erfolgt anhand des Aggregatzustandes eine Unterteilung in gasförmig, flüssig und fest, wobei die feste Materie in amorphe und kristalline Phasen entsprechend der Ordnung der elementaren Bausteine weiter unterteilt werden kann. Eine weitere Einteilung kristalliner Materie kann nach ihrer Fähigkeit den elektrischen Strom zu leiten erfolgen. Diese wird entweder in metallische Leiter, oder in Halbleiter und Isolatoren unterteilt, deren Unterschiede anhand des Bändermodells verdeutlicht werden können. Die Grundidee zur Entstehung der Energiebänder kann nach der Näherung fester Bindungen mit der MO-Theorie veranschaulicht werden, welche für den einfachen eindimensionalen Fall in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Zur tiefergehenden Betrachtung sei hier auf die umfassenden Erläuterungen in Lehrbüchern der Festkörperphysik verwiesen.<sup>18</sup> Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Kristall können aus den Atomorbitalen (AO), welche der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen entsprechen, durch entsprechende Superposition der Wellenfunktionen Molekülorbitale (MO) erstellt werden. Die einzelnen Wellen-

funktionen können in Phase sein und konstruktiv interferieren, was in bindende MO mit einem Energiegewinn gegenüber den einzelnen AO resultiert. Dies wird durch die blaue Farbe der skizzierten s-AO angedeutet, während eine destruktive Interferenz, welche in einer Knotenfläche mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gleich null resultiert, durch den blau-orangen Übergang dargestellt ist. Je mehr Knotenflächen im MO vorliegen, desto höher liegt dieses energetisch.



**Abbildung 2.1:** Schema zur Entstehung der Bänder im eindimensionalen Fall aus der Linearkombination von Atomorbitalen (AO) zu Molekülorbitalen (MO) und letztendlich Bändern. Im oberen Teil sind am Beispiel von 2 bzw. 3 s-Orbitalen die entstehenden MO mit bindendem ( $\sigma$ ), nicht-bindendem ( $\sigma_n$ ) und anti-bindendem Charakter ( $\sigma^*$ ) dargestellt.

Durch die Linearkombination von N Atomorbitalen entstehen so N Molekülorbitale, welche als bindend, nicht-bindend und anti-bindend eingeteilt werden können, je nach energetischer Lage im Vergleich zu den AO (Abbildung 2.1). Mit zunehmender Anzahl N nimmt die Aufspaltung der Energieniveaus von links nach rechts ab, da der Beitrag einer weiteren konstruktiven Wechselwirkung an dem gesamten Molekülorbital geringer ist. Infolge dessen nimmt durch die Aufspaltung der einzelnen Energieniveaus innerhalb der Extrema die Zustandsdichte zu, sodass der Abstand zwischen einzelnen Niveaus abnimmt und diese immer enger zusammenrücken, bis ein kontinuierliches Energieband entsteht.

Diese Energiebänder werden formal nach der Hund'schen Regel und dem Pauli-Prinzip mit Elektronen gefüllt, sodass sich je nach voll-, teil- und nichtbesetzten Orbitalen auch entsprechend gefüllte Energiebänder ergeben. Dabei wird das höchste besetzte Energieband als Valenzband und das niedrigste unbesetzte als Leitungsband bezeichnet. Zwischen Leitungs- und Valenzband kann eine energetische Lücke liegen, welche als Bandlücke bezeichnet wird.

Der maßgebliche Unterschied in der Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, ist das Vorhandensein einer Bandlücke bei Halbleitern und Isolatoren gegenüber den Leitern und deren Größe, und damit der Möglichkeit diese zu überwinden, um in den leitenden Zustand überzugehen (Halbleiter). Eine Einteilung anhand des Bandschemas ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Das eingezeichnete Fermi-Niveau beschreibt jenes Energieniveau mit der Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.5 und liegt bei Isolatoren und Halbleitern in der Bandlücke, während es bei Leitern in einem Band liegt. Dabei können zwei Bänder energetisch überlappen oder ein Energieband nur zum Teil mit Elektronen gefüllt sein.



Abbildung 2.2: Unterteilung von Isolator, Halbleiter und Leiter anhand der Bandlücke.

Beim elektrischen Leiter können die Elektronen so direkt vom Valenzband in das Leitungsband übergehen. Sie werden daher auch als freie Elektronen bezeichnet und können so zum Ladungstransport beitragen, was in einer hohen Leitfähigkeit der Metalle resultiert.

#### Materie im Nanometer-Maßstab

Liegt dagegen eine Bandlücke im Material vor, müssen Elektronen aus dem Valenzband Energie entsprechend der Bandlücke aufnehmen, um in das Leitungsband angeregt zu werden. Diese Energie kann sowohl thermischer als auch elektromagnetischer Natur sein. Nach einer willkürlichen Festlegung werden Materialien mit einer Bandlücke von mehr als 4 eV als Isolatoren bezeichnet. Halbleiter dagegen zeichnen sich dadurch aus, dass diese aufgrund einer geringen Bandlücke bereits durch thermische Anregung eine gewisse Leitfähigkeit besitzen, welche mit zunehmender Temperatur ansteigt. Zusätzlich können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, wenn Licht mit Energie entsprechend der Bandlücke vom Material absorbiert wird. Dabei hinterlässt das angeregte Elektron ein positiv geladenes Loch im Valenzband, welches seinerseits ebenfalls als Teilchen betrachtet werden kann und zum Ladungstransport beiträgt. Metallische Leiter dagegen zeigen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur, da die erhöhte thermische Bewegung der Atomkerne zu einer stärkeren Streuung der freien Elektronen an den periodischen Atomrümpfen führt.

Anhand des Schemas in Abbildung 2.1 kann auch der Übergang der Materie in den Nanobereich und Änderungen der Eigenschaften durch die verringerte Größe der betrachteten Materie erläutert werden. Während der makroskopische Körper kontinuierliche Energiebänder aufweist, stellen Nanomaterialien die Zwischenstufe zum Molekül mit diskreten Energieniveaus dar und besitzen an den Kanten der Bänder diskrete Energieniveaus. Eine stete Verringerung der Kristallgröße führt zu einer geringeren Aufspaltung in den Bändern und so zu einem größeren Abstand zwischen diesen, ein Effekt, der qualitativ dem Größenquantisierungseffekt zugeschrieben werden kann. Eine alternative Erklärung dieses Phänomens liefert das Modell des Teilchens im Kasten. Zur Veranschaulichung dieses Effektes reicht das Modell in seiner einfachsten Form, dem Teilchen im 1D-Potentialtopf. Ein Teilchen kann als stehende Welle in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialwänden beschrieben werden. Innerhalb dieses Topfes ist die potentielle Energie des Teilchens null, sodass sich seine Gesamtenergie nur aus dem kinetischen Teil zusammensetzt. Dieser ist proportional zur zweiten Ableitung nach dem Ort und damit der Krümmung der Wellenfunktion des Teilchens. Die einfachste stehende Welle besitzt einen Knotenpunkt und damit sowohl die geringste Krümmung als auch Energie. Wellenfunktionen stehender Wellen mit mehr Knoten, also kürzerer Periodizität, weisen eine höhere Krümmung und

damit auch kinetische Energie auf und stellen die höheren Zustände des Teilchens im Kasten dar. Wird der Kasten in seiner Länge verkleinert, so muss auch die Wellenfunktion diesem kleineren Kasten genügen. Die Wellenlänge muss demnach abnehmen, die Krümmung der Wellenfunktion und somit die Energie nehmen zu. Dabei rücken die einzelnen Energieniveaus weiter auseinander, da die Kastenlänge quadratisch in die Gesamtenergie einfließt. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Standardwerke der Physikalischen Chemie verwiesen.<sup>19</sup>

Neben den elektrischen Transporteigenschaften hängen die optischen Eigenschaften eines halbleitenden Materials von der Größe der Bandlücke ab. Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung mit einer Energie, welche mindestens der Bandlücke entspricht, können Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Dabei hinterlassen die Elektronen ein "Loch" im Valenzband, welches formal als Teilchen mit positiver Ladung betrachtet werden kann. Diese Elektron-Loch-Paare, auch Exzitonen genannt, können anschließend unter Emission von elektromagnetischer Strahlung entsprechend der Bandlücke rekombinieren. Diese Vorgänge sind exemplarisch in Abbildung 2.3 dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Anregung eines Elektrons (e<sup>-</sup>) vom Valenzband in das Leitungsband unter Absorption eines Photons (gelber Pfeil). Das Elektron hinterlässt ein Loch (h<sup>+</sup>) im Valenzband und bildet ein Exziton. Unter Emission eines Photons fällt das angeregte Elektron wieder zurück in das Valenzband (grüner Pfeil).

Ähnlich der Reaktivität von Molekülen, bewertet anhand der energetischen Lage vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO), stellen die Zustände an den Kanten der Bänder die reaktiven Zentren dar. Dies wird deutlich durch sogenannte Trap-Zustände, Fehlstellen im Kristall, welche an der Oberfläche von Nanostrukturen vorliegen können, energetisch an den Bandkanten bzw. in der Bandlücke liegen und so starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Materials haben können. Elektronen, die aus dem angeregten Zustand in diesen energetischen Zustand gelangen, können weder rekombinieren noch zum elektrischen Transport beitragen. Die optischen und elektrischen Eigenschaften der Nanostrukturen können dagegen durch Oberflächenmodifizierung und Verringerung dieser natürlich auftretenden Fehlstellen verbessert werden.<sup>20,21</sup> Zudem ist die Oberfläche der Nanopartikel anfällig für z.B. Oxidation durch den Sauerstoff in der Luft oder allgemeine Zersetzungsreaktionen, sodass die Langzeitstabilität der Nanostrukturen unter Erhaltung der optischen Eigenschaften eine große Herausforderung darstellt. Neben der Passivierung der Oberfläche mit organischen Liganden stellt die Verkapselung mit einer anorganischen Hülle eine wichtige Möglichkeit dar, diesem Problem zu begegnen.<sup>22</sup> Diese sogenannten Kern-Schale-Partikel (engl.: core shell particles) stellen dabei auch einen Ansatz zur Herstellung von hohlen Nanostrukturen hin zu Nanoringen dar, wenn anschließend der Kern selektiv herausgelöst werden kann (siehe Abschnitt 2.4).

Die Einschränkung der Wellenfunktionen in Nanokristallen führt bei zunehmender Verkleinerung der Ausmaße auch zu einer Verringerung der Zustandsdichten für Elektronen im Material. Dies wird schematisch in Abbildung 2.4 für den 3D makroskopischen Kristall, die 2D-Nanoblätter, die 1D-Nanodrähte und die OD-Nanopartikel dargestellt. Beim 3D-Körper nimmt die Zustandsdichte mit zunehmender Energie zu und ist entsprechend der Vorstellung von kontinuierlichen Energiebändern ab dem Erreichen des ersten Zustandes nicht mehr null. Beim 2D-Körper nimmt die Zustandsdichte schrittweise zu, ist zwischen diesen Schritten jedoch konstant und ebenfalls kontinuierlich größer null. Beim 1D-Fall fällt die Zustandsdichte kontinuierlich ab bevor der nächste Zustand erreicht wird und ergibt ein Sägezahnmuster, wobei im 0D-Körper, ähnlich der Atome und Moleküle, diskrete Energieniveaus vorliegen, zwischen denen die Zustandsdichte null ist.



Abbildung 2.4: Zustandsdichte (DOS) der Elektronen von 0D-, 1D-, 2D- und 3D-Kristallen.

Die Eigenschaften der Nanomaterialien sind also durch zwei entscheidende Phänomene bestimmt. Zum einen ist dies die große Oberfläche der Nanostrukturen, wodurch die Eigenschaften, die durch die Kristallstruktur geprägt sind, zunehmend durch die Oberflächendefekte bestimmt werden. Auf der anderen Seite kommt bei Halbleitern und Metallen eine Quantisierung der Energiezustände durch Minimierung der Größe zum Tragen, die sich insbesondere in den optischen und den Transporteigenschaften auswirkt. Bei der Herstellung von Nanomaterialien wird daher versucht, die Größenverteilung von Nanostrukturen möglichst eng zu halten. Durch die Verwendung von oberflächenaktiven organischen Liganden oder einer anorganischen Verkapselung wiederum wird versucht, die Oberflächendefekte zu verringern und so die optischen, aber auch Transporteigenschaften zu optimieren. Diese Ansätze zur Synthese von Nanostrukturen mit gezielten Eigenschaften werden im nachfolgenden Abschnitt erläutert.

## 2.2 Herstellung von Nanomaterialien

Die Eigenschaften nanoskaliger Materialien können, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, größenabhängig sein. Für die Synthese von Nanostrukturen ergeben sich daher hohe Anforderungen in Bezug auf die Größenverteilung der eingeschränkten Dimension(en) im Syntheseprodukt. Darüber hinaus können im Nanomaßstab unterschiedliche kristalline Phasen einer Verbindung erhalten werden, welche sonst nur bei hohen Drücken oder Temperaturen auftreten. Die kristalline Phase kann in der Nanomaterialsynthese neben den gängigen Parametern wie Druck und Temperatur auch über Liganden verändert werden.<sup>23</sup> Die allgemeinen Synthesekonzepte von Nanomaterialien und Möglichkeiten zur Synthese von maßgeschneiderten Nanomaterialien sollen im Nachfolgenden behandelt werden.

Die Herstellung von Materialien im Nanometermaßstab kann prinzipiell auf zwei Weisen erfolgen: dem *Top-Down* und dem *Bottom-Up* Verfahren. Beim *Top-Down* Ansatz werden durch eine mechanische Zerkleinerung makroskopischer Kristalle immer kleinere Kristalle erzeugt, welche bis in den Nanometerbereich gehen. Allerdings weisen die so erhaltenen Produkte in der Regel auch eine breite Größenverteilung der Kristalle auf, was hinsichtlich der zuvor diskutierten größenabhängigen Materialeigenschaften nachteilig ist. Vielversprechender dagegen ist der Ansatz, die Nanokristalle unter kontrollierten Bedingungen von Grund auf mit atomaren oder molekularen Bausteinen aufzubauen (*Bottom-Up*). Hier wurden in den letzten 30 Jahren diverse Methoden entwickelt, die sich grob den Gasphasen- und Flüssigphasensynthesen zuordnen lassen, welche in den nächsten Abschnitten genauer vorgestellt werden. Darüber hinaus werden bei der Herstellung von 2D-Nanostrukturen verschiedene Techniken angewendet, die auf dem Exfolieren basieren. Aus Schichtkristallen können so beispielsweise mechanisch mit einem Klebeband einzelne Schichten entfernt und isoliert werden.<sup>24</sup> Auf ähnliche Weise können durch Ultraschall oder Interkalation von Ionen die Kristallschichten aufgetrennt werden.<sup>25,26</sup>

### 2.2.1 Abscheidende Methoden

Die abscheidenden Methoden spielen bei der Herstellung von nanostrukturierten Materialien eine wesentliche Rolle, da diese im Gegensatz zu den kolloidal hergestellten Nanostrukturen einfacher in bereits bestehende Fertigungsprozesse der Halbleiterindustrie integriert werden können. Die Möglichkeit, die Nanostrukturen direkt auf dem gewünschten Substrat herzustellen und weiterzuverarbeiten, gibt der Gasphasenabscheidung den Vorzug, auch wenn die Auswahl an Substraten und Materialien durch den Prozess selbst eingeschränkt ist.

Allgemein werden die physikalische und chemische Gasphasenabscheidung unterschieden. Bei der physikalischen Abscheidung (PVD) werden atomare oder molekulare Vorläuferverbindungen in die Gasphase überführt und auf dem Substrat kondensiert. Dabei werden im Hochvakuum bei hohen Temperaturen die Vorläuferverbindungen verdampft und auf ein Substrat gerichtet, auf welchem diese kondensieren. Auf diese Weise können z.B. Metalle auf ein Substrat aufgedampft werden, was in den Techniken der Lithographie genutzt wird.

Bei der chemischen Abscheidung (CVD) dagegen erfolgt eine chemische Reaktion dieser Vorläuferverbindungen an der Substratoberfläche, welche das gewünschte Material als Produkt bildet. Hierbei können auch strukturierte Oberflächen beschichtet werden, welche durch den sogenannten "Schatteneffekt" bei der PVD nicht gleichmäßig beschichtet werden können. In den letzten Jahrzehnten nahm durch die Bedeutung der wachsenden Halbleiterindustrie auch die Weiterentwicklung der Abscheidetechniken zur Kompensation der Nachteile zu. So sind beispielsweise durch die plasmaunterstützte Abscheidung die Temperaturbelastung des Substrates und durch die Normaldruckabscheidung die Anforderungen an die Vorläuferverbindungen gesunken, sodass sich breitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben.<sup>27</sup> Zudem hat sich die heterogene Katalyse in Form von Metallnanopartikeln zur Herstellung eindimensionale Nanodrähte etabliert, bei der die Partikel zunächst eine Legierung bilden, aus der die Produktphase anisotrop abgeschieden wird, und so neben weiteren 1D-Nanostrukturen die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Längen von 550 mm ermöglicht.<sup>28</sup> Bei der Herstellung von PbS über Techniken der CVD werden als Ausgangsverbindung metallorganische Verbindungen gewählt, die sowohl Blei als auch Schwefel enthalten, um dann aus deren Gasphase Bleisulfid als Schichten abzuscheiden.<sup>29,30</sup> Mit Bleichlorid und Schwefel im Wasserstrom können auch 1D-PbS- Nanodrähte abgeschieden werden, wobei eine Reduktion zu metallischen Blei-Nanopartikeln vermutlich als Katalysator dient.<sup>31</sup>

Eine Weiterentwicklung der Schichtherstellung hinsichtlich einer atomaren Präzision gelang durch das ALD-Verfahren. Dabei wird zunächst eine Komponente als Monolage auf der Substratoberfläche aufgebracht. Anschließend wird die zweite Komponente, welche mit der ersten zum Produkt reagiert, aufgebracht und so eine atomar präzise Schicht erzeugt, die durch Wiederholung des Zyklus in der Dicke kontrolliert werden kann.<sup>32</sup>

Hinsichtlich der Herstellung von elektrischen Bauteilen bieten die lithographischen Methoden den Vorteil einer Kontrolle der lateralen Ausmaße durch die Lithographie selbst und auch in der Höhe durch die Kontrolle des Materiestroms. Daher ist sie, insbesondere bei der Herstellung von komplexeren Nanostrukturen wie z.B. Nanoringen, die vielversprechendste Methode.<sup>33</sup> Eine kurze Übersicht der jüngsten Forschung zur Herstellung und den Anwendungen von Nanoringen folgt im Abschnitt 2.4.

## 2.2.2 Kolloidale Synthese

Im Gegensatz zur Gasphasensynthese spielen in der Flüssigphasensynthese molekulardynamische Prozesse eine wesentlich stärkere Rolle. Während die Abscheidung auf Substraten in der Flüssigphase eher bei der Herstellung von Nanopartikelfilmen und Superstrukturen eine Rolle spielt, liegt der Fokus in der Synthese von kolloidalen Nanostrukturen. Diese sind durch Kontrolle von Keimbildungs- und Wachstumsprozessen in einer Vielfalt von Verbindungen, Größen und Formen herstellbar und als stabile kolloidale Partikel in der Weiterverarbeitung einfach zu handhaben.<sup>34</sup> Die Herstellung benötigt zudem keine teuren Instrumente oder Anlagen und ist in der Regel auch weniger zeitaufwendig als die verschiedenen Schritte bei den abscheidenden Verfahren. Allerdings ist die Ausbeute an Produkt deutlich geringer, eine Hochskalierung häufig nicht möglich und eine Übertragung vom Labor zum Technikum oder auf einem industriellen Maßstab dadurch nur schwer realisierbar.

Die Bildung von kolloidalen Nanostrukturen kann anhand verschiedener Modelle veranschaulicht werden, wobei die Grundidee zur Keimbildung und das Wachstum dieser zu Partikeln am

LaMer-Modell erläutert werden soll.<sup>35</sup> Dieses beschreibt im zeitlichen Konzentrationsverlauf über drei Phasen die Übersättigung der Lösung (I), die Keimbildung (II) und das Wachstum gebildeter Keime (III). Veranschaulicht ist dieser Verlauf in der Abbildung 2.5.



**Abbildung 2.5:** Konzentrationsabhängige Phasen der Partikelbildung nach dem LaMer-Modell mit den Phasen der Anreicherung (I), der Keimbildung (II) und des Wachstums (III) (Abbildung nach LaMer und Dinegar)<sup>35</sup>.

In der ersten Phase steigt die Monomerkonzentration kontinuierlich an und übersteigt die Sättigungskonzentration (C<sub>s</sub>). Dies kann durch eine schrittweise Injektion der Monomere oder durch thermische Zersetzung von Reaktanden zu Monomeren geschehen. Wird die kritische Konzentration C<sub>n</sub> überschritten, bilden sich aus den Monomeren Keime, wodurch die Konzentration an Monomeren sinkt, bis die kritische Konzentration wieder unterschritten ist (Phase II). Anschließend wachsen diese Keime unter Monomerverbrauch, solange das System im Bereich der Übersättigung ist (Phase III). Neben der Konzentration ist die Temperatur ein wichtiger Faktor der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse. Die Energiebarriere zur Keimbildung wird bei höheren Temperaturen leichter überwunden, wohingegen das Kristallwachstum als exergonischer Prozess bei höheren Temperaturen gehemmt wird. Bei der Nanopartikelsynthese wird eine einheitliche Partikelgröße angestrebt, wobei sich Verfahren etabliert haben, um die Keimbildung und das anschließende Wachstum zu kontrollieren. So wird eine zeitlich kurze Keimbildungsphase gewünscht, damit alle gebildeten Keime die gleiche Wachstumszeit erfahren. Dies kann bei hohen Temperaturen erreicht werden, bei denen sehr schnell sehr viele Keime gebildet werden und so das System schnell in die Wachstumsphase übergeht. Beim Wachstum können allerdings auch andere Prozesse, wie z.B. die Ostwald-Reifung für eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung sorgen. Ein anderer Ansatz ist die Hot-Injektion-Methode, bei der die zweite Komponente in die heiße Reaktionslösung injiziert wird und es so zur schlagartigen Monomerbildung kommt. Gleichzeit wird durch die Injektion die Reaktionslösung abgekühlt und verdünnt, was in einer kurzen Keimbildung resultiert.

Bei Keimbildung und Wachstum spielen neben Temperatur und Konzentration auch oberflächenaktive Liganden eine wichtige Rolle. Durch die Wahl eines passenden Liganden kann die Reaktivität der Vorläuferverbindungen modifiziert werden und bei der Herstellung von kolloidalen Partikeln stabilisieren diese die Partikel in der Reaktionslösung. Durch die Bindung der Liganden an der Partikeloberfläche konkurrieren diese mit den Monomeren und beeinflussen direkt das Wachstum. Dies kann soweit ausgenutzt werden, dass durch die Wahl geeigneter Liganden bestimmte Kristalloberflächen blockiert und so das Wachstum entlang anderer Kristallrichtungen gedrängt werden kann. Da der Einsatz von Liganden in vielerlei Hinsicht Einfluss auf die Synthese von Nanostrukturen nehmen kann und einen wichtigen Aspekt in dieser Arbeit darstellt, werden diese im nachfolgenden Abschnitt detailliert erläutert.



**Abbildung 2.6:** Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Partikelgröße, mit der kritischen Partikelgröße (blauer und roter Kreis) bei verschiedenen Monomer Konzentrationen (Abbildung nach Yin u.a.)<sup>36</sup>.

Die zuvor erwähnte Reifung, beschrieben von Ostwald<sup>37</sup>, ist ein thermodynamischer Prozess, bei welchem größere Partikel auf Kosten kleinerer weiterwachsen. Die treibende Kraft dahinter ist das Bestreben des Systems, einen Zustand geringster Energie einzunehmen. Dabei wird Energie in Form von Kristallisationsenergie frei, wenn größere Partikel gebildet werden und thermodynamisch ungünstige kleine Partikel mit einer großen Oberfläche bzw. Phasengrenze in Lösung gehen, und so "neue" Monomere generieren. Dabei kann eine kritische Partikelgröße definiert werden, welche von der Monomerkonzentration abhängt, bei welcher sich Auflösungs- und Wachstumsprozess ausgleichen. Sind Partikel dagegen kleiner als diese kritische Größe, überwiegt die Auflösungsreaktion, aufgrund der thermodynamischen Instabilität der Partikel. Auf der anderen Seite überwiegt das Wachstum gegenüber der Auflösung, wenn die kritische Parti-kelgröße überschritten ist. Daraus ergibt sich ein weiterer Ansatz zur Unterdrückung der Ostwald-Reifung, indem durch Erhöhung der Monomere eine kleinere kritische Größe erreicht wird und so alle Partikel wachsen. Dies wird als Größenfokussierung bezeichnet und stellt neben der Hot-Injektion-Methode einen weiteren wichtigen Schritt zu Synthese von monodispersen Nanopartikeln dar.<sup>36</sup>
Für die Herstellung von 1D- und 2D-Nanostrukturen werden andere Ansätze verfolgt, welche in Abbildung 2.7 dargestellt sind.<sup>38</sup> Nach dem klassischen Wachstumsprozess kann ein anisotropes Wachstum (blaue Pfeile) von Clustern, durch unterschiedliche Reaktivität der Kristallfacetten oder Liganden induziert, zu 2D-Nanoplättchen oder kurzen Nanodrähten führen.<sup>39</sup> Diese Cluster können aber auch zu Nanopartikeln wachsen und über eine Selbstorganisation (SO) zu zweidimensionalen Strukturen verschmelzen (grüne Pfeile). Dabei orientieren sich die Partikel durch eine dichte Ligandenschicht in zwei Dimensionen und verschmelzen über weniger passivierte reaktive Kristallfacetten. Dieser Mechanismus wird daher auch orientierte Anlagerung (bzw. oriented attachment) genannt.<sup>40</sup> Eine ähnliche Variante stellt die Verwendung eines "soft template" (ST) dar. Hier bilden die Liganden flüssigkristalline Überstrukturen, im 2D-Fall sind dies lamellare Phasen/Schichten, in denen sich die Monomere entsprechend anordnen. Monomere/Cluster/Keime/Partikel sind bei der Entstehung in diesen Schichten angeordnet und wachsen, bzw. verschmelzen zu kristallinen Nanostrukturen.<sup>41</sup> Durch die Manipulation dieser Überstruktur können so auch 1D-Strukturen wie Stäbchen und längere Drähte erhalten werden. Daher spielen die Liganden, die einerseits die Kristallfacetten blockieren und so anisotropes Wachstum verursachen können, aber auch als weiches Template die Struktur dirigieren können, eine wichtige Rolle in der Synthese von anisotropen Nanostrukturen. Diese Ansätze erfordern dabei keine Anisotropie des Kristalls selbst, wie sie in den schichtbildenden Kristallphasen vorliegen kann. Daher werden insbesondere Materialien mit isotropen Kristallstrukturen (z.B. PbS/PbSe/PbTe) nach diesen Vorgehensweisen anisotrop hergestellt.<sup>42</sup>



**Abbildung 2.7:** Unterschiedliche Reaktionspfade auf dem Weg zu 2D-Nanostrukturen. Bei der Verwendung eines soft template (roter Pfad) erfolgt die Anordnung von Monomeren oder ersten Keimen in diesen Strukturen (ST II) und führt zur Bildung eines Nanoblattes (ST III). Dem gegenüber steht die Bildung von ersten Keimen und Clustern (blauer + grüner Pfad), welche dann anisotrop in nur zwei Dimensionen wachsen (blauer Pfad, GII) oder zu Nanopartikeln reifen (grüner Pfad, SO II) und sich über eine Selbstorganisation durch dichte Ligandschichten anordnen (SO III) und zum Einkristall verschmelzen (SO IV).<sup>38</sup> Copyright © 2017 American Chemical Society

Neben dem klassischen Wachstum von Partikeln durch den Verbrauch von Monomeren in Form von Atomen oder Ionen spielt auch die Aggregation von kleinen Partikeln zu größeren Strukturen eine wichtige Rolle bei Herstellung von 1D- und 2D-Nanostrukturen. Dabei können kleine Partikel als Monomere aufgefasst werden, wie Atome und Moleküle.<sup>43</sup> Die treibende Kraft liegt in der schnellen Bildung großer Kristalle, indem gebildete Nanopartikel verschmelzen; sie hat somit einen thermodynamischen Charakter. Für die Partikelaggregation selbst ist dabei aber keine Übersättigung der Reaktionslösung notwendig, sie kann also nicht nach dem klassischen thermodynamischen Wachstumsprozess erklärt werden. Hier spielen vielmehr kinetische Aspekte eine entscheidende Rolle. Kommt es durch eine große Anzahl an Partikeln zur Kollision unter diesen mit entsprechender kinetischer Energie, kann die schützende Ligandenhülle soweit verdrängt werden, dass die anorganischen Kristallkerne aufeinander treffen und verschmelzen. Somit sind neben der Temperatur und Monomer- bzw. Partikelkonzentration auch die Passivierung durch Liganden und die Diffusion der Partikel von großer Bedeutung.<sup>44,45</sup>

Die Bildung größerer Strukturen durch die Koaleszenz von Partikeln ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Um aggregieren zu können, müssen die Nanopartikel in Nähe zueinander geraten, wobei dies durch die Partikeldiffusion und Kollisionen am wahrscheinlichsten ist. Nachdem die Partikel aufeinandergetroffen sind, können diese sich kristallographisch passend zueinander orientieren, bevor sie verschmelzen und so einen Einkristall bilden. Bleibt diese Orientierung aus, bildet sich dagegen ein Kristall mit Korngrenzen und unterschiedlichen kristallinen Phasen. Diese orientierte Anlagerung wurde an Pt-Nanopartikeln und deren Aggregation durch TEM-Aufnahmen mit hoher Auflösung gezeigt und konnte darüber hinaus live verfolgt werden.<sup>46,47</sup> Ähnliches wurde von Li u.a. für Eisenoxid-Hydrat Nanopartikel gezeigt und in einem Video zusammengestellt.<sup>48</sup> In seiner Komplexität ist die orientierte Anlagerung als Bildungsmechanismus immer noch nicht vollständig verstanden, wird allerdings bei der Synthese von 2D- und 1D-Nanostrukturen mit sehr hohen Aspektverhältnissen angenommen, da ein anisotropes Wachstum anhand des Reaktionsverlaufes nicht erklärt werden kann. Bei der orientierten Anlagerung zu 1D-Nanodrähten werden dabei induzierte Dipol-Momente<sup>49</sup>, die Facettenpassivierung durch Liganden<sup>50</sup> oder eine polymerisationsähnliche Kinetik<sup>51</sup> zur Erklärung des Phänomens herangezogen.

21



**Abbildung 2.8:** Orientierte Anlagerung von Partikeln zur Bildung großer Einkristalle durch Anlagerung, Orientierung und Verschmelzung. Die kristallographische Orientierung ist als Streifenmuster dargestellt.

Bei der Verwendung von Liganden, die mizellulare Strukturen oder Phasen bilden, ist das Zusammentreffen der Partikel durch die räumliche Bewegungseinschränkung zusätzlich begünstigt. Zudem kann durch die Manipulation der Form der Mizellen und des Strukturgebers die Anlagerung der Partikel kontrolliert werden. Dies wird z.B. zur Synthese von 1D- und 2D-Nanostrukturen aus hochsymmetrischen PbS-Nanokristallen genutzt und wird an entsprechender Stelle im folgenden Abschnitt zu den Liganden genauer erläutert. Bei der orientierten Anlagerung spielen aber auch die Unterschiede in der Gesamtenergie der Facetten und deren Stabilität eine entscheidende Rolle. Auch hier ist der erstrebenswerte Zustand ein Kristall mit einem günstigen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und geringer Oberflächenenergie. Insbesondere Liganden die die Oberflächenenergie beeinflussen können, stehen im Fokus bei der Kontrolle dieser nicht-klassischen Wachstumsform. Auf der anderen Seite können Liganden durch eine feste Bindung an die Partikeloberfläche einer Annäherung der Partikel in sterischer Hinsicht entgegenwirken.<sup>52</sup> Daher werden die Anforderungen an die Liganden in der Synthese von Nanostrukturen im nachfolgenden Kapitel detaillierter betrachtet, nachdem das Konzept der Bindung der Liganden an die Partikel erläutert wurde.

#### 2.2.3 Liganden

Oberflächenaktive Moleküle werden der Nanopartikelsynthese hinzugefügt, um mehrere Aufgaben zu erfüllen. Der wichtigste Aspekt ist die Stabilisierung der gebildeten Partikel im Reaktionsmedium und das Abbremsen derer Fällung. Dies geschieht in der klassischen Synthesevariante im organischen Medium durch Tenside mit einer polaren Kopfgruppe und einem längeren hydrophoben Alkylrest. Der hydrophile Kopf bindet an die anorganische Partikeloberfläche, während der Alkylrest in das unpolare Reaktionsmedium ragt. Modifizierte Synthesevarianten im wässrigen Medium oder nachträgliche Modifizierung der Nanopartikel hinsichtlich der Anwendungen nutzen aber auch häufiger polare, kurzkettige oder anorganische Liganden.<sup>53</sup> Neben der verlangsamten Fällung ist die Passivierung der Nanopartikeloberfläche eine weitere wichtige Eigenschaft der Liganden. Dabei können durch die Kombination von verschiedenen Liganden das Wachstum kontrolliert, aber auch reaktive Oberflächenzustände gesättigt werden. Diese Kristalldefekte liegen an der Oberfläche von Nanopartikeln und können insbesondere die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen verschlechtern, was hinsichtlich einer Anwendung in optoelektronischen Anwendungen verhindert werden will.<sup>54</sup> Bei den Syntheseansätzen können aber auch weitere Eigenschaften unterschiedlichster Liganden zum Vorteil genutzt werden. So werden Block-Polymere, welche durch die funktionellen Gruppen eine definierte räumliche Struktur einnehmen können, genutzt, um das Wachstum zu komplexeren Formen zu dirigieren.<sup>55</sup>

Ein ähnlicher Ansatz zur Formkontrolle durch die Liganden ist die Verwendung von Strukturbildnern. In gewissen Konzentrationsbereichen können sich Tenside, Alkylamine oder Carbonsäuren in Mizellen-ähnlichen Strukturen anordnen. Durch die Ausbildung von Schichtstrukturen können so Nanoblätter hergestellt werden, aber auch die Synthese von 1D-Nanodrähten ist möglich.<sup>56,57</sup> Diese Möglichkeiten der Strukturgebung werden insbesondere in der Solvothermal-Synthese von Nanostrukturen angewandt. Dabei werden häufig in wässriger Lösung unter Verwendung eines Autoklaven hohe Temperaturen und Drücke angewandt.<sup>58,59</sup>

Die kolloidale Synthese von Nanostrukturen im organischen Medium ist ebenfalls weit verbreitet. Die Fällung der anorganischen Partikel kann hier durch die Liganden deutlich verringert und kontrolliert werden. Zudem kann durch den Einsatz von entsprechenden hochsiedenden Lösungsmitteln und auch Liganden der Arbeitsbereich auf bis zu 300 °C erweitert werden. Bei der Wahl der Liganden steht dabei die Breite der organischen Stoffklassen zur Verfügung, wobei

durch die Wahl der Funktionalisierung und der Kettenlänge eine Feinabstimmung entsprechend der Bedürfnisse erfolgen kann. Auf der anderen Seite können aber auch Nebenreaktionen zwischen den organischen Stoffklassen auftreten, insbesondere, wenn hohe Temperatur und Metall(-salze) als mögliche Katalysatoren vorliegen.<sup>60</sup>

Der Begriff der Liganden kommt aus der Komplexchemie und beschreibt die koordinative Bindung eines Atoms/Ions/Moleküls mit einem Metallion. Nach der Art der Wechselwirkung mit dem Metallion wird dabei der X-, L- und Z-Typ unterschieden. Ein X-Typ Ligand stellt ein einzelnes Elektron zur Koordination zur Verfügung, während das zweite vom Metall kommt. Formal können aber auch Metall-Kationen mit den entsprechenden Anionen des Liganden diese Bindung bilden. Mit den Halogenid-Anionen und den Carbonsäure-Anionen stellen diese eine weit verbreitete Klasse der Liganden dar. Bei L-Typ Liganden dagegen wird ein Elektronenpaar zur Koordination am Metallion bereitgestellt und deckt mit den Lewis-Basen die Stoffklasse der Phosphine und Carbonyle ab. Liganden vom Typ Z dagegen sind Lewis-Säuren (Elektronenmangelverbindungen), deren Koordinationsverbindung auf Elektronen vom Metallion basiert. Am Beispiel der Nanopartikelsynthese werden aber auch Metallsalze wie Oleate und Halogenide zur Stabilisation der Anionen als Z-Typ klassifiziert.<sup>61,62</sup> In Abbildung 2.9 sind die in dieser Arbeit verwendeten Liganden dargestellt.



Abbildung 2.9: Übersicht der verwendeten Liganden Ölsäure (1), CTD (2), TOP (3) und Lithiumchlorid (4).

Zur weiteren Beschreibung der Bindung von Liganden an Metallionen kann das HSAB-Konzept (*hard and soft acids and bases*) herangezogen werden, welches die Ionen nach Ladungsdichte und Polarisierbarkeit der Elektronenhülle in harte und weiche Säuren und Basen unterteilt.<sup>63</sup> Dabei werden Ionen mit hoher Ladungsdichte bei geringer Polarisierbarkeit den harten Säuren oder Basen zugeschrieben und jene mit geringer Ladungsdichte aber hoher Polarisierbarkeit den weichen Säuren und Basen. Ladungsdichte und Polarisierbarkeit der Elektronenhülle hängen neben der Ladung maßgeblich von der Ionengröße ab, sodass sich häufig kleine harte Säuren und Basen und große weiche Säuren und Basen ergeben. Allgemein gilt, dass gleiche Arten (hart-hart und weich-weich) von Lewis-Säuren und Lewis-Basen stärker miteinander wechselwirken, da die Atomorbitale besser überlappen. Die Bindung ist bei hart-hart eher ionischer Natur, während weich-weich einen höheren kovalenten Anteil besitzt. Am Beispiel von Blei(II)-Kationen gehören diese zu den weichen Lewis-Säuren und wechselwirken daher mit den weicheren Halogeniden (ausgenommen Fluorid) und Schwefel besonders gut. Kleinere harte Basen wie Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen binden dagegen eher schwach.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der oberflächenaktiven Liganden ist die mögliche Bildung von mizellularen Phasen und deren strukturgebenden Eigenschaften bei der Synthese von Nanostrukturen. In Kombination mit kontrollierten Keimbildungs- und Wachstumsprozessen ergeben sich Werkzeuge zur gezielten Synthese von nanostrukturierten Materialien. Die Bildung von Mizellen verfolgt allgemein die Minimierung von Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen, in der Regel zwischen der wässrigen und organischen Phase. Im organischen Medium dienen die funktionellen Kopfgruppen der Liganden zur Koordination und Stabilisation der ionischen Vorläuferverbindungen und Monomere. Wird eine kritische Konzentrationsgrenze überschritten, bilden sich Mizellen aus, deren Inneres aus den polaren Kopfgruppen und Ionen besteht, während die Alkylreste diese vom organischen Medium abschirmen. Durch die Phasentrennung gewinnt das System an Energie, da die absolute Grenzfläche auf Kosten der Entropie verringert wird.<sup>19</sup>

Neben den klassischen sphärischen Mizellen können auch weitere Phasen wie lamellare Schichten, hexagonal angeordnete Röhren, isolierte wurmähnliche Röhren oder dreidimensionale Netzwerke (siehe Abbildung 2.10) gebildet werden.<sup>64</sup> In diesen flüssigkristallinen Phasen können

25

dann Keimbildung und Wachstum erfolgen, da die polaren, oft ionischen Vorläuferverbindungen in dem polaren Teil der Mizellen vorliegen. Durch den räumlich vorgegebenen Reaktionsraum in einer oder zwei Dimensionen können so anisotropes Wachstums, aber auch die Koaleszenz von ersten Partikeln in diesen Strukturen erfolgen und durch eine Modifizierung der Mizellen die Form kontrolliert werden.<sup>65</sup> Diese strukturgebenden Phasen werden in der Fachliteratur als *"soft template"* bezeichnet und repräsentieren gegenüber dem klassischen thermodynamischen Wachstum einen kinetischen Ansatz zur Formkontrolle.<sup>66</sup>



**Abbildung 2.10:** Verschiedene Formen von Mizellen im wässrigen Medium, abhängig vom kritischen Packungsparameter V/(a·l) und der hydrophil/lipophil Balance Zahl (HLB).<sup>64</sup> Copyright © 1994 Published by Elsevier B.V.

Die Anforderungen an die Liganden sind allgemein vielfältig, seien es die Anpassung der Reaktivität von Ionen, der Einfluss auf das Wachstum, die strukturgebenden Eigenschaften oder die Stabilisation der Kolloide im Medium. Da selten ein einzelner Ligand alle Ansprüche optimal abdecken kann, hat sich die Kombination von Liganden empfohlen, die jeweils einen Teil abdecken. So werden z.B. Ölsäure und Oleylamin kombiniert, um sowohl positive als auch negative Ladungen zu stabilisieren und durch präferierte Bindungen an der Oberfläche ein anisotropes Wachstum zu ermöglichen.<sup>67</sup> Häufig wird auch ein postsynthetischer Ligandenaustausch vorgenommen, da die zur Herstellung benötigten und etablierten Liganden zur anschließenden Weiterverarbeitung nicht optimal geeignet sind. So können zum Beispiel langkettige organische Liganden gegen kürzere, wasserlösliche, organische<sup>68</sup> oder auch anorganische Liganden<sup>69</sup> ausgetauscht werden, um so das Anwendungsspektrum der Nanokolloide zu erweitern.

Die unterschiedlich starke Bindung von Liganden an die Kristallfacetten kann auch zur Formkontrolle während der Wachstumsphase genutzt werden. Beispiele zur Formkontrolle von Nanopartikeln durch das Ligandensystem sind in der Fachliteratur weit verbreitet,<sup>70</sup> allerdings können dadurch auch komplexere Nanostrukturen hergestellt werden, wenn diese an anisotropen Strukturen angewandt werden. So können aus Eisenoxid-Zylindern durch Änderung der Liganden hohle Nanostrukturen bis hin zu Nanoringen erhalten werden.<sup>71</sup> Die Liganden dienen also nicht nur dazu, das Wachstum auf den Nanometermaßstab zu beschränken und stabile Kolloide zu erhalten, sie können auch maßgeblich zum Designen neuer und komplexer Nanostrukturen beitragen.

# 2.3 Halbleitermaterial Bleisulfid

Blei(II)sulfid tritt in großen Mengen in der Natur als Mineral mit dem Namen Galenit (engl.: *galena*) auf. Es ist ein schwarzer, geruchloser Feststoff, dessen Kristalle eine silbrig glänzende Oberfläche besitzen. Daher rührt auch der verbreitete Name "Bleiglanz". Es kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Steinsalz-Struktur mit der Raumgruppe Fm(-3)m, wobei Blei und Schwefel jeweils 6-fach koordiniert sind. PbS besitzt als IV-VI Halbleiter eine Bandlücke von 0.41 eV im nahen Infrarotbereich (Wellenlängenbereich bei ca. 3000 nm).<sup>72</sup> Der Exziton-Bohr-Radius beträgt 20 nm mit ähnlichen effektiven Massen für Elektronen und Löcher, sodass sich starke Quanteneffekte auf die elektronischen Eigenschaften auswirken, wenn mindestens eine Dimension die 20 nm unterschreitet.<sup>73</sup>

In Bleisulfid ergeben sich durch die periodische Anordnung der Blei- und Schwefelatome in der kubischen Kristallstruktur verschiedene kristallographische Facetten und Richtungen. Die bedeutendsten sind die niedrig-indexierten {100}, {110} und {111} Facetten. Am Beispiel eines gekappten Kuboktaeders sind diese Facetten und die Anordnung der Atome auf der Oberfläche in Abbildung 2.11 gezeigt.

**{111} S terminiert** neutrale Akzeptor Liganden Z-Typ: Pb(Oleat)<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub>



\_\_\_\_\_{{111} Pb terminiert geladene Donor Liganden X-Typ: Oleat, Halogenid, Hydroxid

{100} und {110} Neutrale Donor Liganden L-Typ: TOP, OA

Abbildung 2.11: PbS-Kristall mit {100}, {110} und {111} Facetten und deren unterschiedliche Passivierung mit Liganden des Typs X, L und Z.

Auf den {100}-Facetten, welche die Flächen eines Würfels bilden, sind die Atome im Schachbrettmuster angeordnet und von den sechs Koordinationspartnern pro Atom fehlt jeweils einer. Auf der {110}-Oberfläche, welche der abgeschnittenen Kante des Würfels entspricht, liegen abwechselnde Reihen derselben Atomsorte vor und den Oberflächenatomen fehlen zwei Koordinationspartner. Auf den {111}-Facetten, den abgeschnittenen Ecken des Würfels, liegen jeweils nur eine Sorte Atome vor, welche sich entlang der Raumdiagonalen im Würfel in Schichten abwechseln. Hier fehlen den Atomen je drei der sechs Koordinationspartner. Bei den {100}- und {110}-Facetten liegen durch die fehlenden Koordinationsbindungen Partialladungen vor, wobei durch die alternierende Anordnung im Schachbrett bzw. in Reihen die Oberfläche selbst neutral ist. Bei den {111}-Facetten dagegen liegen entweder nur Schwefel oder nur Bleiatome bzw. Ionen vor, sodass sich eine polare Oberfläche ergibt, deren Ladungsausgleich über die inneren Schichten erfolgt.<sup>74</sup> Zudem nehmen die Beträge der formalen Ladung an den Ionen durch die fehlenden Koordinationsbindungen von 1/3 zu 2/3 und 1 zu. Dies zeigt sich z.B. auch in der Bindungsstärke von Halogenid-Ionen auf den unterschiedlichen PbS-Kristallfacetten, welche durch Computersimulationen berechnet wurden. Diese Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

		F⁻ [eV]	Cl⁻ [eV]	Br⁻ [eV]	l⁻ [eV]	
	PbS {100}	4.46	3.08	2.72	2.51	
	PbS {110}	5.39	3.73	3.31	3.00	
	PbS {111} Pb- terminiert	6.28	4.49	4.06	3.70	
	PbS {111} S- terminiert	3.27	2.06	1.76	1.87	

 

 Tabelle 2: Berechnung der Bindungsenergien von Halogenid-Anionen auf den verschiedenen kristallographischen Facetten von PbS.

Für alle vier Liganden nimmt die Bindungsenergie von der S-terminierten {111}, über die {100}, {110} zur Pb-terminierten {111} Facette zu. Dieser Trend ergibt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Liganden und der zunehmend positiven Partialladungen der Bleiatome an der Oberfläche. Unter den Halogenid Liganden nimmt die Bindungsstärke zu den jeweiligen Facetten mit der Periode von Fluorid zu Iodid ab und kann durch

eine Zunahme der Ionenradien und schlechtere Überlappung der Orbitale nach dem HASB-Konzept erklärt werden. Die Ionenradien der relevanten Ionen sind:

Pb<sup>2+</sup> (119 pm) < F<sup>-</sup> (133 pm) < Cl<sup>-</sup> (181 pm) ≈ S<sup>2-</sup> (184 pm) < Br<sup>-</sup> (196 pm) < l<sup>-</sup> (220 pm).<sup>75</sup> Durch die fehlenden Koordinationsverbindungen verbleiben auf den Ionen der {111} Oberfläche Ladungen, welche zur Stabilisierung der Facette kompensiert werden müssen. Dies kann durch eine Rekonstruktion der Oberfläche zu anderen Facetten erfolgen oder aber durch die Passivierung mit Liganden in der kolloidalen Synthese.<sup>76</sup> Als X-Typ Ligand können sowohl die Carboxylate als auch die Halogenide die Restladung auf einer bleireichen {111}-Facette kompensieren. Damit diese allerdings auch stöchiometrisch erfolgen kann, also für jedes Blei-Atom auch ein Ligand zur Verfügung steht, sind kleine Liganden wie die Halogenid-Ionen oder andere kleine Anionen (z.B. Hydroxid, Oxid) notwendig. Ohne diese könnte beispielsweise das Oleat aufgrund des langkettigen Alkylrestes diese Facetten nicht stabilisieren.<sup>77</sup> Schwefelterminierte {111}-Facetten besitzen analog negative Ladungen, welche kompensiert werden müssen. Durch einen hohen Überschuss an Blei(II)oleat wird dieser Z-Typ Ligand diese Facetten stabilisieren. Dadurch werden die schwefelterminierten {111} Facetten ebenfalls bleiterminiert und durch Oleat bzw. Chlorid stabilisiert.

# 2.3.1 Synthese von PbS-Nanostrukturen

Die ersten Synthesen von PbS-Nanopartikeln gehen auf die späten 1980er Jahre zurück, bei denen im wässrigen Medium Blei(II)salze mit Natriumsulfid versetzt und durch die Verwendung von Polyethylenglycol als Ligand kolloidal stabilisiert wurden. Bei Größen im Bereich von 2-3 nm konnte der Einfluss der verringerten Größe auf das Absorptionsmaximum bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums festgestellt werden.<sup>78</sup> Ähnliche Synthesen in wässrigen Lösungen unter Einsatz von Polymeren als Liganden folgten in den nächsten Jahren<sup>79,80</sup>, bis Hines und Scholes im Jahr 2003 die ersten Nanopartikel nach der Hot-Injection-Methode im organischen Medium herstellten.<sup>81</sup> In Anlehnung an zuvor berichtete CdS/CdSe-Synthesen<sup>82,83</sup> wurden diese Nanopartikel mit Blei(II)oleat und Bis(trimethylsilyl)sulfid als Vorläuferverbindung und Tri-noctylphosphin (TOP) als Ligand in Octadec-1-en erhalten. Warner und Cao erweiterten diese Synthese um eine Kombination von drei Liganden (Oleylamin, Ölsäure und TOP) in welcher elementarer Schwefel (S) gelöst wird. Die Injektion der vorher hergestellten Blei(II)oleat-Lösung lieferte in Abhängigkeit der Ligandenverhältnisse Nanopartikel verschiedener Formen und 1D-Nanodrähte.<sup>84</sup> Ähnlich zu der zuvor von Lee u.a. publizierten Synthese von PbS-Nanopartikeln besteht die Möglichkeit, über die Ligandenkonzentration die Form der PbS-Nanopartikel zu kontrollieren. Der *Single-Source-Precursor*, welcher sowohl Blei(II) als auch die Schwefelquelle enthält, wurde dazu in eine heiße Lösung von Dodecanthiol als Ligand in Diphenylether injiziert. Über die Temperatur und Ligandenkonzentration konnte eine Entwicklung von verzweigten Stäbchen zu sternförmigen Partikeln, und von sphärischen über gekappte Oktaeder und schließlich zu würfelförmigen Partikeln beobachtet werden.<sup>85</sup>

Schliehe u.a. erweiterten die Synthese von monodispersen PbS-Nanopartikeln nach Nagel<sup>86</sup> um den Einsatz eines Halogenalkans und erhielten erstmals zweidimensionale PbS-Nanoblätter. Nach der Herstellung des Blei(II)oleat-Komplexes wurde das Halogenalkan (1,2-Dichlorethan) hinzugegeben und die Reaktion 20 °C über dem Siedepunkt des Halogenalkans durchgeführt. Die zunächst gebildeten Nanopartikel wachsen dabei nach dem *oriented attachment* Mechanismus zu zweidimensionalen PbS-Nanoblättern. Dabei werden zunächst kleine Nanopartikel gebildet, welche sich in Gegenwart eines Strukturgebers, in diesem Fall der Ölsäure, orientieren und anlagern.<sup>87</sup> Die Anlagerung in zwei Dimensionen wird durch die schichtbildenden Eigenschaften der Ölsäure dirigiert.<sup>88</sup> Die Partikel, als gekappte Kuboktaeder bestehend aus {100}-, {110}- und {111}-Facetten, orientieren sich dabei über die energiereichen {110}-Facetten in der Ebene, welche dann auch die Kanten bilden, während Ober- und Unterseite durch die energiearme {100}-Facette gebildet wird. Zusätzlich wird durch die Schichtbildung der Ölsäure, als Form der Kristallisation auf dieser Kristallfacette, Energie gewonnen, wodurch Ober- und Unterseite der Nanoblätter zusätzlich stabilisiert sind.<sup>40</sup>



**Abbildung 2.12:** Orientierte Anlagerung von Kuboktaeder-Nanopartikeln zu einer Eierschalen-Packung und anschließende Verschmelzung der Partikel zur zweidimensionalen Nanostruktur.

Die treibende Kraft hinter der orientierten Koaleszenz von ersten kleinen Partikeln anstelle eines klassischen Partikelwachstums ist die sehr schnelle Verringerung der Phasengrenze durch die Bildung von mikrometergroßen Partikeln in zumindest zwei Dimensionen. Durch eine Anpassung der Reaktivität des Bleioleats kann ein anschließendes Wachstum der gebildeten Nanoblätter in der Dicke kontrolliert werden.<sup>89</sup> Zudem zeigte sich die Austauschbarkeit des Halogenalkans in Hinsicht auf Kettenlänge, Anzahl der Halogenid-Ionen, Art des Halogenids bis hin zur Verwendung von Aminen zur Synthese von PbS-Nanoblättern.<sup>90</sup> Bielewicz u.a. untersuchten weiterhin die Grenzen der orientierten Anlagerung zu PbS-Nanostrukturen und zeigten eine Formkontrolle von Nanopartikeln über Nanostreifen zu Nanoblättern. Dabei wurden auch erstmals Nanoblätter mit einem dickeren Rand und stellenweisen Löchern hergestellt, welche die Grundlage der in dieser Arbeit untersuchten Synthese von PbS-Nanorahmen bilden.<sup>91</sup>

Neben den 0D-Nanopartikeln und 2D-Nanoblättern aus PbS wurde auch die kolloidale Synthese von 1D-Nanodrähten entwickelt.<sup>92–94</sup> So konnten 1.8 nm dünne Nanodrähte hergestellt und nach Anlagerung in Schichten zu Nanoblättern verschmolzen werden, während normalerweise die orientierte Anlagerung von OD-Nanopartikeln die Grundlage zur Synthese von kolloidalen 1D- und 2D-Nanostrukturen bildet.<sup>95</sup> Jang u.a. stellten 2010 drei verschiedene Methoden zur Herstellung von PbS-Nanodrähten vor, einen kolloidalen Syntheseansatz, einen über CVD und zuletzt durch Kationenaustausch von Cd zu Pb an CdS Nanodrähten.<sup>96</sup> Bei der kolloidalen Synthese wird die orientierte Anlagerung von PbS-Partikeln in eine Dimension beschränkt und die Wachstumsrichtung entlang der energiereichen Facetten durch die Liganden kontrolliert. Daraus gingen Nanodrähte sowohl mit Zickzack-Form als auch mit glatter Oberfläche hervor. Die orientierte Anlagerung von Partikeln zu 1D-Nanodrähten wurde zunächst an PbSe gezeigt und durch Dipol-Momente in den Partikeln und deren Wechselwirkung erklärt.<sup>49</sup> Dabei spielen insbesondere die polaren {111}-Facetten, welche blei- oder schwefelterminiert sein können, und deren Anordnung eine entscheidende Rolle. Anschließend wachsen die gebildeten Nanodrähte radial dicker, wobei durch die Wahl der Liganden eine zickzackförmige oder glatte Oberfläche erhalten werden kann. Ob die Liganden als Strukturgeber entscheidend sind, wurde in den Arbeiten nicht weiter thematisiert. Dies ist jedoch anzunehmen, da kristallographische Unterschiede in den Facettenenergien durch die hochsymmetrische kubische Kristallstruktur isotrop sind.

Als NIR Absorber kann das Absorptionsmaximum von PbS durch den Größenquantisierungseffekt bis an den höherwelligen Rand des sichtbaren Bereiches verschoben werden. Dabei ist mit Zunahme der eingeschränkten Dimensionen der Nanostrukturen auch eine stärkere Verschiebung in den höherenergetischen kurzwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu rechnen. 4.5 nm dünne Nanoblätter zeigen eine Absorptionskante bei ca. 2200 nm, während 1.2 nm dünne Nanoblätter eine Kante bei ca. 1500 nm aufweisen.<sup>97</sup> Kurze Nanodrähte mit einer Länge unter 20 nm weisen ähnlich wie Nanopartikel mit einer Größe von 4 nm eine stärkere Verschiebung des Absorptionsmaximums bis an den Rand des sichtbaren Bereiches auf.<sup>98,99</sup> Hier sind die Wellenfunktionen der Elektronen in alle drei Raumrichtungen eingeschränkt, sodass sich eine deutliche Zunahme der Bandlücke ergibt. Im Vergleich mit anderen Verbindungshalbleitern fällt der Bereich, in welchem die Bandlücke von PbS dirigiert werden kann, deutlich größer aus. Ursache sind zum einen der relativ große Exziton-Bohr-Radius von 20 nm, welcher zum Erreichen der Größenquantisierung in mindestens einer Dimension unterschritten werden muss. Zum anderen weisen andere Verbindungen mit großen Exziton-Bohr-Radien (z.B. InSb mit 54 nm) häufig auch deutlich schwerere Löcher auf, sodass sich für das Loch ein kleiner Bohr-Radius (z.B. InSb mit 2 nm) ergeben kann und die räumliche Einschränkung nur schwer erreicht wird. Hier bietet PbS den Vorteil von ähnlichen Massen/Radien für Elektron und Loch und damit starken Quantisierungseffekten im Bereich unter 5 nm.<sup>100</sup>

Bleisulfid-Nanomaterialien wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht, beginnend mit Nanopartikeln und deren Anwendung in der Photovoltaik durch Nutzung des NIR-Bereiches bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums.<sup>101–103</sup> PbS-Nanoblätter wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften den elektrischen Strom zu transportieren charakterisiert. So wurden durch die Ladungsträgerdichte eine Abnahme der Leitfähigkeit des Materials mit abnehmender Temperatur und eine Zunahme unter Lichtbestrahlung festgestellt. Zudem kann der elektrische Stromfluss durch eine Gate-Spannung reguliert werden, woraufhin Nanotransistoren aus einzelnen PbS-Nanoblättern gebaut wurden.<sup>104,105</sup> Die Eigenschaften dieser Nanostrukturen wurden durch die Erzeugung von Mehrfach-Exzitonen<sup>106</sup> und das Dotieren mit Halogeniden<sup>107</sup> weiter optimiert. Außerdem wurde der Spin-Transport durch Rashba-Spin-Orbit-Kopplung in PbS-

Nanostrukturen festgestellt. Dies macht das Material interessant für Anwendungen in neuartigen *spintronic devices*, in denen nicht Elektronen sondern der Elektronen-Spin transportiert wird.<sup>108</sup> In den elektrischen Messungen an PbS-Nanostrukturen sind entsprechend dem makroskopischen Material halbleitende Eigenschaften zu erwarten. Allerdings wurde bei den Blei(II)chalkogeniden auch eine Anomalie zu anderen Verbindungshalbleitern festgestellt, denn mit abnehmender Temperatur verringert sich die Bandlücke, wodurch Ladungsträger leichter in das Leitungsband angeregt werden können.<sup>109</sup>

Nanoringe

## 2.4 Nanoringe

Nachdem OD-, 1D- und 2D-Nanomaterialien in verschiedenen Größen und Formen hergestellt werden können, gilt das Interesse weiteren komplexeren Formen. Einen besonderen Platz nimmt dabei die Ringform ein. So wurden in Nanoringen Ringstromeffekte erwartet, die sich insbesondere auf die elektrischen Transporteigenschaften auswirken könnten. Bekanntestes Beispiel ist der Effekt nach Aharanov und Bohm (AB-Effekt)<sup>110</sup>, welcher einen Einfluss auf die Phase der Elektronenwellenfunktion in Abhängigkeit des Magnetfeldes beschreibt, auch wenn die Magnetfeldstärke null ist. Ursache ist ein von null verschiedenes Vektorpotential, das die Phase beeinflusst und so eine magnetfeldabhängige Oszillation im elektrischen Strom bewirkt.<sup>111,112</sup> Der experimentelle Aufbau, mit dem dieser Effekt veranschaulicht werden kann, entspricht schematisch einem modifizierten Doppelspaltexperiment. Das Grundprinzip ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Elektronen können Spalt 1 und 2 passieren und bilden ein Interferenzmuster auf dem Schirm. Wird ein räumlich begrenztes Magnetfeld (B) zwischen den Pfaden 1 und 2 angelegt, ändert sich das Interferenzmuster, abhängig davon ob das Magnetfeld ein- oder ausgeschaltet ist. Die Elektronen passieren nicht das Magnetfeld selbst, sondern erfahren durch das Vektorpotential, welches außerhalb der Begrenzung ungleich null sein kann, eine unterschiedliche Phasenverschiebung.



Abbildung 2.13: Veranschaulichung des AB-Effektes am Doppelspalt-Experiment mit Magnetfeld B.

Der Effekt nach Aharanov und Bohm kann generell in Nanostrukturen mit Ringgeometrie auftreten. Webb u.a. zeigten durch Oszillationen im magnetfeldabhängigen Widerstand bei Gold-Ringstrukturen den Effekt nach Aharanov und Bohm. Abhängig von der magnetischen Flussdichte zeigte sich eine Oszillation des elektrischen Widerstandes bei diesen Metallringen, ohne

komplexen Versuchsaufbau und supraleitende Materialien zur Abschirmung.<sup>113</sup> Um den Einfluss von magnetischen sowie elektrostatischen Potentialen auf die Interferenz nach Aharanov und Bohm genauer zu untersuchen, wurde die hohe Leitfähigkeit der Metalle durch eine Tunnelbarriere verringert.<sup>114</sup> Außerdem konnte eine Steuerung des Leitungspfades durch die Magnetfeldstärke gezeigt werden. Beim Eintritt in den Ring können die Elektronen, abhängig von der Magnetfeldstärke und -richtung, durch die auftretende Lorentz-Kraft in einen der beiden Pfade oder in beide gleichzeitig gelenkt werden.<sup>115</sup>

Neben dem Einfluss elektromagnetischer Potentiale auf die Phase einer Wellenfunktion nach Aharanov und Bohm, sind Nanoringe auch Gegenstand in Experimenten zur Manipulation des Elektronenspins. Dieser Effekt wird Aharanov-Casher Effekt (AC-Effekt) genannt. So wurde ein rein geometrieabhängiger Effekt zur Manipulation des Elektronenspins in InGaAs-Nanoringen mit einer Rashba-Spin-Orbit-Kopplung nachgewiesen. Dementsprechend sind Nanoringe auch interessant für die Entwicklung von *spintronic devices*, also elektronischen Bauteilen die die Information anhand des Elektronenspins verarbeiten.<sup>116</sup> Eine optische Variante des AB-Effektes in Halbleiter-Nanoringen<sup>117</sup> wurde ebenfalls vorgestellt und eine Reihe von Artikeln erschien in Bezug auf den AB-Effekt.<sup>118,119</sup> Experimentell wurden lithographisch hergestellte Nanoringe intensiv auf diese Effekte hin untersucht und theoretische Arbeiten zur Interpretation der Ergebnisse verfasst.<sup>120–124</sup>

Eine mögliche Anwendung von Halbleiter-Nanoringen als Bauteil in der Elektrotechnik könnte die Speicherung von Exzitonen darstellen. Halbleitermaterialien können unter der Erzeugung eines Exzitons Licht absorbieren. Die Rekombination des Exzitons unter Emission von Licht könnte durch eine Trennung von Elektron und Loch in einer Ringstruktur verzögert werden. Theoretische sowie experimentelle Arbeiten zu Exzitonen in einem Nanoring wurden hinsichtlich der Manipulation der Energie durch einen AB-Effekt<sup>125</sup>, des Einflusses polarisierten Lichts<sup>126</sup> und der Möglichkeit, die Lebenszeit der Exzitonen durch elektrische/magnetische Felder zu verlängern, durchgeführt.<sup>127</sup> Die Umsetzung scheint in experimenteller Hinsicht jedoch eine Herausforderung darzustellen. So sind geometrische Aspekte des Ringes und deren Einfluss auf Oberflächenzustände, welche bei Absorption/Emission eine wesentliche Rolle spielen, bei Ringstrukturen in Form der Krümmung der Oberfläche ebenfalls zu berücksichtigen. Daher ergeben sich bei der Herstellung sehr hohe Anforderungen an die Geometrie der Nanoringe.

36

# Nanoringe



**Abbildung 2.14:** Auswahl kolloidal hergestellter Nanoringe aus metallischen und halbleitenden Materialien. A: Gold-Nanoringe<sup>128</sup> (© 2019 Springer Nature); B: Pbl<sub>2</sub>-Nanoringe<sup>129</sup> (© 2018 Published by The Royal Society of Chemistry); C: CdSe-Nanoringe<sup>130</sup> (© 2016 American Chemical Society); D: Pd-Nanoringe<sup>131</sup> (© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Metallische Nanoringe wurden aus Silber<sup>132</sup>, Gold<sup>133–135</sup>, Nickel<sup>136</sup> und Kobalt<sup>137</sup> über lithographische Techniken hergestellt. Dabei werden Partikel als Template verwendet, das entsprechende Metall aufgedampft und durch anschließendes Argon-Ionen-Ätzen die Ringe hergestellt. Diese wurden dann auf deren optische Eigenschaften<sup>134,135</sup>, als Sensoren<sup>132,133</sup>, in der Katalyse<sup>138</sup> und als quantenmechanische Bauteile<sup>137</sup> untersucht. Kolloidal hergestellte Nanoringe sind in der Fachliteratur dagegen weniger verbreitet, da die Ringgeometrie keine thermodynamisch stabile

Form für Kristalle darstellt. Daher wurden verschiedene Ansätze entwickelt, um diese komplexe Geometrie in der kolloidalen Synthese von Nanostrukturen zu erhalten.

Den meisten Synthesestrategien liegt dabei der Ansatz zugrunde, eine bestehende Nanostruktur zu modifizieren und so eine Ringgeometrie zu erhalten. So wurden hohle Nanowürfel aus einer Gold-Silber-Legierung hergestellt, wenn entsprechenden Silber-Nanowürfel mit Goldsäure behandelt werden.<sup>139</sup> Ähnlich konnten Palladium Nanoringe durch einen kontrollierten Bromid-Ionen Ätzprozess aus Pd-Plättchen hergestellt werden.<sup>131</sup> Durch das Wachstum von Platin um diese Pd-Plättchen und anschließendes selektives Ätzen des Pd-Kerns konnten auch Platin-Nanoringe realisiert werden.<sup>140</sup> Bei den Nichtmetall-Nanostrukturen wurden auf ähnliche Weise Kern-Schale-Nanopartikel mit einem CdS-Kern und einer PbS-Schale selektiv geätzt, was zu hohlen PbS-Nanokugeln führte.<sup>141</sup> Einen anderen Ansatz verkörpert die Aggregation von Nanopartikeln zu hohlen Suprakristallen.<sup>142–144</sup> Allerdings weisen diese Strukturen, ähnlich dem Plasma-Schmelzen von aggregierten Gold-Nanopartikeln zu Nanoringen, eine geringe Kristallinität durch Korngrenzen auf.<sup>145</sup> Vielversprechender dagegen sind Ansätze, welche sich das anisotrope Wachstum zu 2D-Nanostrukturen zu Nutze machen um die Ringstruktur zu erhalten. So wurden durch den Kirkendall-Effekt CuInS2-Nanoringe und durch selektive Oxidation aus CuSe/CuS-Kern-Schale-Nanoplättchen entsprechende Mischkristall-Nanoringe hergestellt.<sup>146,147</sup> Am Beispiel von CdSe-Nanoplättchen konnten diese durch eine Umlagerung von Materie durch Ätz- und Wachstumsprozesse zu 10-20 nm großen ein-/zwei-/dreifach-Nanoringen<sup>130</sup> modifiziert werden, während PbSe-Nanoringe als Nebenprodukt in der Synthese von Nanodrähten auftauchten.<sup>49</sup> Bleiiodid Nanoringe mit Durchmessern im Mikrometerbereich konnten hergestellt werden, indem zuvor gebildete Nanoblätter mit TOP geätzt wurden. Dabei befinden sich durch die Besonderheit der Bildung dieser Blätter, mit einer einsetzenden Kristallisation von außen nach innen, kristallographische Defekte in der Mitte der Nanoblätter, an die das TOP angreift.<sup>129</sup> Ähnlich ist die Synthese von Gold-Nanoringen aus Gold-Nanorahmen im Mikrometerbereich durch einen stressinduzierten Ätzvorgang.<sup>128</sup> Diese Vorgehensweise ähnelt der im nachfolgenden Ergebnisteil vorgestellten Synthese von PbS-Nanoringen in der Hinsicht, dass Nanorahmen als Zwischenprodukt erhalten und durch einen Ätzvorgang zu Ringen verarbeitet werden. Allerdings basiert der Ansatz zur Herstellung der Rahmenstruktur auf zweidimensionalem PbS und nicht der Aggregation von größer werdenden Partikeln in Schichten.

Im folgenden Teil der Arbeit sollen die Ergebnisse der Untersuchung an PbS-Nanostrukturen diskutiert werden. Dabei wird zunächst die Synthese von PbS-Nanorahmen (Kapitel 3.1) erläutert und insbesondere auf die Entstehung dieser ungewöhnlichen Morphologie eingegangen. Dazu wird ein Bildungsprozess vorgestellt und der Einfluss ausgewählter Syntheseparameter auf diesen diskutiert. Anhand von abbildenden Charakterisierungsmethoden wurde die Veränderung der Nanostrukturen in lateraler (TEM) und vertikaler (AFM) Hinsicht ausgewertet.

Im darauf folgenden Kapitel 3.2 wird die weitere Modifikation dieser Nanostrukturen zu Nanoringen durch einen intensivierten Reifungsprozess beschrieben und anhand von Synthesebeispielen diskutiert. Der grundlegende Mechanismus, der nun zur Bildung von Ringstrukturen führt, entspricht dabei in den wesentlichen Bestandteilen dem der Rahmenbildung. Dabei wurden neben den abbildenden Methoden auch die Röntgen-Diffraktometrie zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der entstandenen Syntheseprodukte genutzt.

In Kapitel 3.3 wird die Synthese von PbS-Nanodrähten mit zwei unterschiedlichen Erscheinungsformen vorgestellt und diskutiert. Die Entstehung der Zickzack-Form gegenüber den glatten Nanodrähten wurde durch Variation der Syntheseparameter untersucht. Neben TEM-Aufnahmen zur Identifikation der Reaktionsprodukte wurden die Elektronenbeugung und hochauflösende TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Wachstumsrichtung der unterschiedlichen Nanodrähte ausgewertet.

#### 3.1 Synthese von PbS-Nanorahmen

Die Synthese von PbS-Nanorahmen als Zwischenschritt auf dem Weg zur Synthese von PbS-Nanoringen soll im Folgenden detailliert beschrieben werden. Dabei wird zunächst der Bildungsmechanismus ausgehend von PbS-Nanoblättern vorgestellt und im Kontext des heutigen Wissenstandes erläutert. Darüber hinaus werden Möglichkeiten einer Kontrolle dieser komplexen Abläufe durch die geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen vorgestellt.

Die ersten Nanorahmen aus Bleisulfid wurden bereits von Thomas Bielewicz im Zusammenhang mit der Verwendung von verschiedenen Halogenalkanen zur Synthese von PbS-Nanopartikeln, Nanostreifen und Nanoblättern publiziert.<sup>91</sup> Um die Frage zur Entstehung dieser ungewöhnlichen Morphologie zu beantworten, wurden zunächst die entscheidenden Reaktionsparameter identifiziert. Dies sind zum einen die Reaktionstemperatur und zum anderen die Verwendung eines Halogenalkans als zweitem Ligand. Aufgrund der relativ hohen Reaktionstemperatur von >200 °C wurden die Versuche mit 1-Chlortetradecan (CTD) durchgeführt, welches mit einem deutlich höheren Siedepunkt von 295 °C auch bei diesen Reaktionstemperaturen in der eingesetzten Konzentration im Reaktionskolben verbleibt. Eine Änderung der Wartezeit zwischen Injektion des CTD und der Schwefelquelle Thioacetamid (TAA) zeigte jedoch einen großen Einfluss auf die Synthese. Wurde diese Wartezeit von ungefähr 10 Minuten deutlich verkürzt, waren unregelmäßige, ansatzweise zweidimensionale Nanostrukturen das Ergebnis, welche auch dann auftraten, wenn kein Halogenalkan eingesetzt wird. Auf der anderen Seite führte eine Verlängerung auf 60 Minuten zur Ausfällung von Bleichlorid im Reaktionskolben. Aufgrund dieser Resultate wird eine Nebenreaktion angenommen, bei welcher Halogenid-Ionen von den entsprechenden Halogenalkanen abgespalten werden. Dies wurde bereits bei gleichzeitiger Verwendung von TOP gezeigt, wobei eben dieses Phosphin bei der Abspaltung der Ionen eine zentrale Rolle einnimmt.<sup>60,148</sup> Hier scheint allerdings die Reaktionstemperatur, bzw. das Vorhandensein von Metall-Kationen bereits eine Abspaltung, auch ohne TOP, zu bewirken. In welcher Form dabei eine nukleophile Substitutions- oder Eliminierungs-Reaktion abläuft ist für diese Arbeit nicht weiter relevant. Dies ergibt sich aus der ersten Beobachtung, welche auf die Rolle der Ionen zur Ausbildung der Randstruktur hinweist. Die Abspaltung der Chlorid-Ionen ohne TOP ist dabei relativ langsam, sodass erst nach einer gewissen Zeit genug Ionen vorliegen, um die PbS- Nanorahmen zu bilden. Diese Annahme wurde bestätigt, indem unter ansonsten gleichen Bedingungen eine Lösung von LiCl in DMF anstelle des CTD verwendet wird. Dabei konnten nach einer empirischen Anpassung sowohl die Nanorahmen bei 220 °C, als auch die bekannten Nanoblätter bei 130 °C hergestellt werden. Dies zeigt eindeutig, dass die elementare Rolle in der Bildung der 2D-Nanostrukturen den freigesetzten Halogenid-Ionen zukommt und nicht den eingesetzten Halogenalkanen selbst. Dies ist insofern von Relevanz, als dass Änderungen von Reaktionsparametern, um die Entstehung der Rahmenstruktur nachzuvollziehen, auch diese Abspaltung der Ionen beeinflussen können, wodurch eine Interpretation der Daten deutlich erschwert bzw. nicht möglich sein könnte. Aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Nanostrukturen mit den entsprechenden Halogenid-Salzen anstelle der Halogenalkane synthetisiert.

In Abbildung 3.1 sind exemplarisch eine TEM-Aufnahme und das zugehörige Beugungsmuster eines PbS-Nanorahmens dargestellt. Die Nanorahmen zeigen im Hellfeld-Kontrast einen dunkleren Bereich am Rand. Dieser kann neben einer anderen Elementzusammensetzung durch einen Unterschied in den Dicken der Nanostrukturen erklärt werden. Im Beugungsmuster können die einzelnen Beugungspunkte der Galenaphase zugeordnet werden. Ansonsten sind die Orientierung auf dem Substrat (Zonenachse in <100> Blickrichtung) und die Ausbildung der Kanten in <110> Richtung analog zu ähnlich synthetisierten Nanoblättern aus früheren Arbeiten.<sup>89,91</sup>



**Abbildung 3.1:** TEM-Aufnahme (A) und Elektronenbeugungsmuster (B) eines Nanorahmens. Zwischen Abbild und Beugungsbild besteht eine instrumentbedingte Rotationsabweichung von 27.6 °.

Zur weiteren Untersuchung der Nanorahmen wurde die HAADF-Messtechnik mit XEDS kombiniert, um ortsaufgelöst die Verteilung der Elemente Blei und Schwefel in einer Probe von Nanorahmen festzustellen. Diese Ergebnisse sind zusammen mit einer exemplarischen AFM-Aufnahme in Abbildung 3.2 zusammengefasst.



**Abbildung 3.2:** HAADF-XEDS Element Mapping an PbS-Nanorahmen (A) und AFM-Aufnahme von Nanorahmen mit Höhenprofil (B) entlang der Linie (1).

In der Dunkelfeld-Abbildung erzeugen Bereiche, die mit dem Elektronenstrahl wechselwirken einen helleren Kontrast. Anhand der XEDS-Daten kann die Verteilung der Elemente Blei und Schwefel in der Probe analysiert werden. Hier zeigen sich in der untersuchten Probe keine Auffälligkeiten und eine gleichmäßige Verteilung der grünen und roten Bereiche entsprechend der allgemeinen Intensitätsänderung aufgrund von Unterschieden in den Dicken.

Das Höhenprofil der Nanorahmen wurde in AFM-Aufnahmen genauer untersucht und ist exemplarisch in Abbildung 3.2B zusammen mit einem Höhenquerschnitt entlang der weißen Linie dargestellt. Das AFM-Profil bestätigt die Rahmenstruktur, wobei ein dickerer Randbereich und eine dünnere zentrale Region der 2D-Nanostrukturen festgestellt werden kann. Mit einer absoluten Höhe von ca. 12 nm am Rand und 6-7 nm in der dünneren Mitte ist eine absolute Interpretation der Daten schwierig. Unter geometrischen Aspekten würde der zentrale Bereich nur 1-2 nm dick sein, wenn die Differenz zum dickeren Rand auch für die Unterseite abgezogen wird. Aufgrund der Geometrie liegt die Vermutung nahe, dass die Nanorahmen sich durchbiegen und mit der zentralen Region direkt auf dem Substrat liegen. Hier ist noch das Abziehen der organischen Ligandenschicht von ca. 1.8 nm für Ölsäure notwendig, um die absolute Dicke des anorganischen PbS-Kerns zu bestimmen.<sup>8,89,97</sup> Auch wenn die absoluten Werte nicht ermittelt werden können, so kann die Rahmen-Morphologie bestätigt werden, sowohl in TEM, AFM und HAADF-XEDS. Die Entstehung der Nanorahmen soll im folgenden Abschnitt genauer erklärt und diskutiert werden.

# 3.1.1 Vorstellung eines Mechanismus zur Bildung der Rahmenstruktur

Die Entstehung von Nanorahmen als erstem Schritt auf dem Weg zur gezielten Synthese von Nanoringen aus Bleisulfid ist nicht trivial. Dabei sind die zugrundeliegenden Prozesse keineswegs exotisch und in ihrer einfachsten Form durchaus bekannt. Darin liegt auch der Charme in diesem Syntheseansatz, nämlich in der Möglichkeit, ein einfaches Kristallsystem durch das gezielte Ausnutzen von bekannten Bildungs- und Reifungsprozessen zu einer neuen Form von komplexen Nanostrukturen zu dirigieren.

Die Grundlage für die Synthese dieser Nanostrukturen ist zunächst die Bildung von PbS-Nanoblättern durch die orientierte Anlagerung. Dabei sind neben der orientierten Anlagerung die strukturgebenden Eigenschaften der Ölsäure als Ligand entscheidende Elemente. Der weitere Reaktionsverlauf ist in Abbildung 3.3 schematisch und am Beispiel von TEM-Aufnahmen dargestellt. Die PbS-Nanoblätter reifen in einem thermisch induzierten Prozess zu Nanorahmen, wenn Halogenid-Ionen in der Synthese vorhanden sind.



Abbildung 3.3: Entstehung der Nanorahmen aus PbS-Nanoblättern durch einen thermisch induzierten Reifungsprozess in Anwesenheit von Halogenid-Ionen.

Dies wurde durch entsprechende Kontrollexperimente bei 160 °C ohne Verwendung von Halogenid-Ionen oder Halogenalkanen nachvollzogen, welche in Abbildung 3.4 zusammengefasst sind. Mit Heptylamin als zweitem Ligand in der Synthese entstanden PbS-Nanoblätter (A), welche sich bei einer entsprechenden Temperaturerhöhung zu zersetzen begannen (B). Werden den Nanoblättern nach der Entstehung (Farbumschlag zu schwarz) Chlorid-Ionen in Form von 100 µl Lithiumchlorid-Lösung (31 mg LiCl in 5 ml DMF) hinzugefügt, entsteht ein dickerer Rand an den Nanostrukturen (C). Dies zeigt sich durch einen entsprechenden Kontrast im TEM-Bild und im Höhenprofil der AFM-Messungen (D).

## Synthese von PbS-Nanorahmen



**Abbildung 3.4:** TEM-Aufnahmen der Kontrollversuche mit Aminen ohne Chlorid-Ionen (A), nach zusätzlicher Temperaturerhöhung (B) und in Gegenwart von Chlorid-Ionen (C). (D) AFM-Bild der Nanorahmen.

Diese Versuchsreihe demonstriert die Notwendigkeit beider Voraussetzungen zur Entstehung der Nanorahmen. PbS-Nanoblätter reifen bei entsprechender Temperaturerhöhung und zeigen bei 220 °C bereits nach wenigen Minuten erste Zersetzungserscheinungen. Dies wird im zeitlichen Verlauf einer Synthese von Nanorahmen bei 220 °C (Abbildung 3.5) deutlich, welche nach ca. 30 Sekunden Nanorahmen mit definierter Form liefert, wohingegen nach 5 und 20 Minuten Reaktionszeit zunehmend deformierte Nanorahmen vorliegen. Selbiges Bild von zersetzten Nanoblättern wird auch nach mehreren Stunden des Rührens bei niedrigeren Temperaturen im Bereich um 160 °C erhalten (siehe Abbildung 3.6 A/B). Die Prozesse, die zu einer Umwandlung führen, laufen also durch eine erhöhte Temperatur bevorzugt ab, sind somit thermisch induziert.



**Abbildung 3.5:** TEM-Aufnahmen einer Nanostruktursynthese zu verschiedenen Zeitpunkten (30 s, 5 min und 20 min).

Der Einfluss der Halogenid-Ionen, speziell der Chlorid-Ionen in der Synthese, wird im entsprechenden Abschnitt der Liganden ausführlich diskutiert. Die erwähnten Kontrollexperimente belegen eine entscheidende Funktion der Chlorid-Ionen im Reifungsprozess, wonach bei einsetzender Zersetzung ein zusätzliches Höhenwachstum an den Rändern der Nanostrukturen ausgemacht werden kann. Der entscheidende Unterschied in den Eigenschaften als Ligand ist der geringe räumliche Anspruch von Chlorid-Ionen im Vergleich zu langkettigen Carbonsäuren oder Halogenalkanen und der Möglichkeit, bleiterminierte {111}-Facetten ausreichend zu stabilisieren.<sup>77</sup> Durch die geringere Koordination der Blei-Kationen durch den Kristall werden anionische Liganden elektrostatisch stärker an der {111}-Facette gebunden, wohingegen Liganden von der {100}-Facette leichter entfernt werden können.<sup>149</sup> Dieser Mangel an Bindungsstärke durch elektrostatische Wechselwirkungen an der {100}-Oberfläche wird jedoch durch die Bildung einer dichten Ölsäureschicht kompensiert. Diese dominiert in dem Ligandensystem nach wie vor und dirigiert die orientierte Anlagerung in zwei Dimensionen. Das Wachstum in die Höhe wird allerdings durch die Ölsäureschicht stark eingeschränkt und findet daher an Orten statt, an denen die Ausbildung dieser Schicht gestört ist. Dies sind in der Regel die Ecken und Kanten von Nanokristallen, welche neben einer anderen kristallographischen Facette auch einen zusätzlichen Mangel an Koordinationsverbindungen durch den Kristall aufweisen und dadurch eine andere Reaktivität besitzen. Die Bedeutung von Ölsäure und Chlorid-Ionen auf die Ausbildung des dickeren Randes der Nanorahmen wird auch am Beispiel einer erhöhten Ölsäuremenge (siehe Abschnitt 3.1.4) deutlich. Erst bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Chlorid-Menge entstehen Nanorahmen, da nun Ölsäure wieder an den Rändern der {100}-Oberfläche der Nanoblätter von Chlorid-Ionen verdrängt wird. Somit folgt, dass bei mehr Ölsäure auch mehr Chlorid vorhanden sein muss, um die Rahmenstruktur zu bilden (siehe Abbildung 3.6 C/D).



**Abbildung 3.6:** Beispiel der thermischen Zersetzung bei 130 °C nach 5 Minuten (A) und nach Erhöhung auf 160 °C für 4 Stunden (B), sowie Synthese mit 5 ml OA und 0.19 ml 1M Natronlauge damit das OA/Oleat-Verhältnis gleich bleibt (C) und bei gleichzeitiger Erhöhung der LiCl-Lösung um den Faktor 4 (D).

Neben der Passivierung durch Ölsäure und Chlorid-Ionen hat die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der Rahmenstruktur. Dies kann an der thermischen Energie und damit Vibrations- und Translationsenergie der Liganden, insbesondere der Ölsäureschicht, verdeutlicht werden. Während bei niedrigeren Temperaturen eine starre Ölsäureschicht vorliegt, Ölsäure kristallisiert in Schichten bei Raumtemperatur,<sup>88</sup> ist diese bei hohen Temperaturen zunehmend dynamischer. Dabei wird durch die Bewegungsenergie der Moleküle die intramolekulare Van-der-Waals Wechselwirkung der Alkylketten überwunden, sodass die treibende Kraft

der Energieminimierung zur Ausbildung von Schichten entfällt. Dies resultiert in einer weniger stabilisierten und dadurch zugänglicheren {100}-Oberfläche, die nun anfällig ist für Wachstumsaber auch Auflösungsprozesse.

Somit ergibt sich der empirisch ermittelte Trend, dass bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur weniger Halogenid-Ionen benötigt werden, um Nanorahmen herzustellen. Insgesamt muss eine Balance zwischen Halogenid und Ölsäure als Liganden gefunden werden, die wiederum stark von der Reaktionstemperatur abhängt.

Die treibende Kraft, die eine zuvor gebildete Nanostruktur dazu veranlasst ihre Morphologie zu verändern, ist dabei die Bildung des energetisch günstigsten Zustandes. Dieser wird mit der orientierten Anlagerung in zwei Dimensionen nicht erreicht, weswegen diese Nanoblätter auch als kinetisches Produkt bezeichnet werden. Das kinetisch gebildete Produkt stellt dabei einen schnell erreichten Zustand mit gewissem Energiegewinn dar, ist aber thermodynamisch instabil. Dies wird deutlich, wenn das System unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen gehalten wird, also hohen Temperaturen über einen längeren Zeitraum. So werden die hier vorgestellten Nanorahmen bei Temperaturen über 200 °C hergestellt, entstehen aber auch, wenn Nanoblätter über mehrere Stunden bei Temperaturen von 130-150 °C gerührt werden, vorausgesetzt Halogenid-Ionen bzw. Halogenalkane, welche diese dann abspalten, sind vorhanden. Dies führt zu der Annahme, dass zunächst die 2D-Blattstruktur gebildet wird, welche sich dann, im Fall der Nanorahmen sofort nach der Entstehung, in ihrer Form durch den thermisch eingeleiteten Reifungsprozess verändert.

## 3.1.2 Variation der Reaktionstemperatur

Die Temperatur beeinflusst gleich in mehrerer Hinsicht die Synthese von Nanostrukturen. Zunächst muss eine thermische Zersetzung des Thioacetamid (TAA) erfolgen, um die notwendigen Sulfid-Ionen zu erzeugen. Diese Zersetzung erfolgt mit zunehmender Temperatur schneller und führt im Bereich von mehr als 200 °C zu einer beinahe sofortigen Verfärbung der Reaktionslösung. Durch eine schnellere Zersetzung führt die rasche Zunahme der Sulfid-Ionen-Konzentration zu einer früheren Übersättigung an Monomeren und hat direkten Einfluss auf die Keimbildung. Neben der Keimbildung sind auch Wachstumsprozesse, die Bindung der Liganden an die Partikeloberfläche, die Mizellen-Bildung bis hin zur Änderung der Viskosität ebenfalls abhängig von der Reaktionstemperatur. Die Diskussion der Temperatureinflüsse an sich könnte ein Forscherdasein mit wissenschaftlicher Arbeit füllen, sei hier jedoch nur in Bezug auf den Reifungsprozess und dem Liganden-System ausführlicher thematisiert.

Die Reaktionstemperatur stellt einen elementaren Parameter in der Synthese von PbS-Nanorahmen und Nanoringen dar. Der zuvor diskutierte thermisch induzierte Reifungsprozess, welcher als treibende Kraft die Bildung der Rahmenstruktur einleitet, ist natürlich abhängig von der Reaktionstemperatur. Dabei gilt: je höher die verwendete Temperatur, desto schneller läuft der Reifungsprozess ab. Dies lässt sich an TEM-Aufnahmen der Temperaturreihe im Bereich von 220 – 250 °C, dargestellt in Abbildung 3.7, diskutieren.



**Abbildung 3.7:** TEM-Aufnahmen der Syntheseprodukte bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur: 250 °C (A), 240 °C (B); 230 °C (C), 220 °C (D).

Bei Temperaturen von 250 bis 210 °C entstehen Nanorahmen, welche den charakteristischen dunkleren Rand im TEM-Kontrast zeigen. Die laterale Größe der Nanorahmen nimmt dabei mit niedrigerer Reaktionstemperatur von A (250 °C; 200 - 300 nm) bis D (220 °C; 500 – 700 nm) zu. Die Dicke der Nanostrukturen kann über die Debye-Scherrer-Gleichung<sup>150</sup> aus den XRD-Daten abgeschätzt werden. Diese mag zwar nicht in absoluter Hinsicht akkurat sein, die Entwicklung der darüber ermittelten Kristalldicken in Folge einer Parameteränderung ist jedoch repräsentativ. Wird die Reaktionstemperatur weiter verringert, entstehen zunehmend größere Nanorahmen, wobei unterhalb von 200 °C mikrometergroße Nanoblätter mit nur noch teilweise dickeren Randbereichen gebildet werden (Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.8:** TEM-Aufnahmen der Syntheseprodukte bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur: 210 °C (A); 200 °C (B); 185 °C (C); 170 °C (D).

Unterhalb von 170 °C ändert sich das Erscheinungsbild der Syntheseprodukte unter ansonsten gleichen Bedingungen nicht mehr deutlich. Das Auftreten der dickeren Wulst an den Rändern kann bei deutlich verlängerten Reaktionszeiten beobachtet werden, nur führt die allgemein ein-

tretende Zersetzung der Nanoblätter in diesen Fällen nur noch zu Fragmenten der einst gebildeten Nanoblätter.

Die XRD-Daten der Synthesen sind in Abbildung 3.9 zusammengefasst. Die Diffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Nanostrukturen zeigen nur Reflexe der <100>-Richtung, da sich die Nanorahmen, ähnlich den Nanoblättern, längsorientiert auf dem Substrat anordnen. Dadurch ist die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Netzebenen, deren Normalvektor senkrecht zum Substrat verläuft, deutlich intensiver, während andere Netzebenen nicht mehr erfasst werden. Außerdem zeigen die Reflexe eine durch die räumliche Einschränkung des Kristalls im Nanometerbereich bedingte Verbreiterung. Die Halbwertsbreite der Reflexe kann nach der Debye-Scherrer-Gleichung zur Abschätzung der Kristallitgröße und in unserem Fall durch den Textureffekt der Höhe der 2D-Nanostrukturen benutzt werden.



Abbildung 3.9: XRD-Reflexe der Nanorahmen, hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 170 °C bis 250 °C.

Die Zunahme der Dicke der Nanorahmen mit zunehmender Temperatur kann durch die erhöhte Reaktivität der Vorläuferverbindungen mit einem schnelleren Wachstum in die Höhe erklärt werden. Während bei niedrigeren Temperaturen eine langsame Zersetzung zu eher kleineren Keimen führt, wachsen diese bei höheren Temperaturen und höherer Monomer-Konzentration schneller zu größeren Partikeln, welche sich dann zu der 2D-Struktur orientiert anlagern und verschmelzen. Die Unterschiede in der Dicke der Nanostrukturen wurden durch AFM-

Messungen untersucht, welche exemplarisch für die Temperaturen 240 °C, 220 °C und 200 °C in Abbildung 3.10 zusammen mit einem Höhenprofil über den Randbereich der Nanorahmen dargestellt sind.



Abbildung 3.10: AFM-Aufnahmen von Nanorahmen bei unterschiedlicher Temperatur: 240 °C (A), 220 °C (B) und 200 °C (C).

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse zur Höhenbestimmung der Nanorahmen enthält Tabelle **3**. Dabei zeigt sich ein Unterschied zwischen den ermittelten Werten aus den XRD-Daten und aus den AFM-Bildern. Der kristalline Anteil der Nanorahmen trägt zur Reflexverbreiterung im XRD bei, wobei sich der Reflex am Ende aus einer Überlagerung vieler Kristallite ergibt. Eine statistische Verteilung der Höhe der Nanorahmen, sowie der Höhenunterschied innerhalb einzelner Rahmen tragen zur Form des über die gesamte Probe gemittelten Signals bei. Im Gegensatz dazu werden im AFM einzelne Nanorahmen und deren Höhenprofil abgebildet, wobei die Höhenauflösung im Subnanometerbereich liegt, die laterale Auflösung allerdings deutlich geringer ist. So ist eine Abbildung der Kanten und des dickeren Randes in lateraler Hinsicht weniger aussagekräftig. Darüber hinaus wird im Regelfall neben dem anorganischen Nanorahmen auch die organische Ligandenhülle im AFM erfasst. Diese wird für eine Schicht aus Ölsäure mit einer Dicke von 1.8 nm angegeben und wird in der Literatur von der ermittelten Höhe im AFM für jede Seite abgezogen.<sup>40,89,97</sup> Allerdings scheint die Annahme zweier Liganden Schichten von jeweils 1.8 nm, welche zu subtrahieren sind, zu einer größeren Abweichung zu führen. Der Grund hierfür könnte in der verwendeten *"Tapping Mode"*-Messmethode liegen, bei der eine Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probe, insbesondere der Liganden, zu einer reduzierten Höhe führen kann.<sup>151</sup>

**Tabelle 3:** Aus XRD- und AFM-Daten ermittelte Höhe der Nanorahmen (in nm) bei unterschiedlicher Synthesetemperatur.

Temperatur	250 °C	240 °C	230 °C	220 °C	210 °C	200 °C	185 °C	170 °C
XRD	10.6	10.6	10.4	6.0	5.1	5.5	6.7	5.8
AFM (Rand)		12		10		8		
AFM (Mitte)		10		7		5		

Neben dem Aspekt der thermischen Zersetzung von TAA ist zudem eine Änderung in der organischen Phase durch den Temperaturanstieg wahrscheinlich. In Diphenylether bildet Ölsäure mit polarem Kopfteil ein Schichtsystem, welches die orientierte Anlagerung in die zweidimensionale Struktur dirigiert. Dem zugrunde liegt der Energiegewinn des Systems durch eine Phasentrennung in Form einer Minimierung der Grenzfläche zwischen polaren und unpolaren Bestandteilen. Wird dem System Energie in Form von Wärme hinzugefügt, bilden sich kleinere Mizellen aus, da diese zusätzliche Energie nun aufgebracht werden kann. Daraus resultieren mehr und dafür kleinere Mizellen/lamellare Phasen, welche als strukturgebendes Element in der Synthese dienen. Dies würde die Abnahme der lateralen Größe der Nanorahmen mit zunehmender Reaktionstemperatur erklären.

## 3.1.3 Halogenid-Ionen

Die ursprüngliche Synthese von PbS-Nanoblättern verwendet Halogenalkane, welche als zusätzlicher Ligand die orientierte Anlagerung zu Nanoblättern einleiten.<sup>40,90</sup> Dabei wird stets eine definierte Zeitspanne zwischen der Zugabe des Halogenalkans und der Schwefelverbindung abgewartet, in welcher die Reaktionslösung auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird, welche für das Gelingen der Synthese von entscheidender Bedeutung ist. Zum Beispiel führte eine Erhöhung dieser Zeitspanne auf eine Stunde zur Bildung von Nanopartikeln anstelle von Nanorah-

men, genauso entstanden Nanopartikel statt Nanoblätter, wenn die Reaktionslösung zwischenzeitig auf 240 °C erhitzt und dann wieder auf 180 °C abgekühlt wurde. Dies verdeutlicht, dass eine Nebenreaktion abläuft, welche von der Menge des Halogenalkans, Temperatur und Zeit abhängt und die Entstehung der PbS-Nanostrukturen erheblich beeinflusst. Die Abspaltung von Halogenid-Ionen aus den entsprechenden Halogenalkanen wurde in Gegenwart von TOP bereits gezeigt<sup>60,152,153</sup> und zur gezielten Herstellung nanoskaliger Bleihalogenide<sup>154</sup> genutzt. Die Vermutung, eine Abspaltung von Halogenid-Ionen aus den Halogenalkanen als Nebenreaktion laufe auch ohne TOP ab, bestätigte sich durch die direkte Verwendung von Halogenidsalzen in der Synthese von PbS-Nanoblättern und -rahmen bei Erhalt gleicher Nanostrukturen. Um den Einfluss einer gleichzeitig veränderten Halogenidfreisetzung infolge von Parameteränderungen zu vermeiden, wurden definierte Mengen an Halogenidsalzen verwendet. Eine Übersicht über die verschiedenen Salze zusätzlich zu LiCl ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Genauere Informationen zu den verwendeten Lösungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.
# Synthese von PbS-Nanorahmen



**Abbildung 3.11:** TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichen Halogenidsalzen: NH<sub>4</sub>Cl (A), NH<sub>4</sub>Br (B), LiBr (C), Lil (D), CTAC (E) und ohne Halogenidsalz (F).

Für die Entstehung der PbS-Nanorahmen spielt die Art des Halogenids nur eine untergeordnete Rolle. Neben Lithiumchlorid können Lithiumbromid und Lithiumiodid verwendet werden, wobei sich hier mit der zunehmenden Größe auch die Reaktivität der Halogenid-Ionen in Bezug zum Ätzprozess abzeichnet. Obwohl die Stoffmenge an Iodid-Ionen bereits um den Faktor 3 verringert wurde, ist eine deutliche Deformation der Nanorahmen, eine einsetzende Zersetzung und

Lochbildung in (D) festzustellen. Daher erhalten Chlorid-Ionen aufgrund einer geringen Ätzwirkung Vorzug bei der Synthese von Nanorahmen mit definierten Formen, auch wenn entsprechende LiBr-Lösungen ansonsten ähnliche Resultate liefern.

Die verwendeten Kationen in Form kleiner protischer Ammonium-Kationen (A+B) oder langkettiger quaternärer Cetyltrimethylammonium-Kationen (E) zeigen keinen Unterschied und Lithiumkationen (C+D) sind insofern zu bevorzugen, als dass die Löslichkeit der Halogenid-Salze in DMF gegenüber entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalzen deutlich höher ist.<sup>155</sup> So mussten beispielsweise zum Lösen von Ammoniumchlorid und NaCl in DMF kleine Mengen Wasser hinzugefügt werden, dessen Verbleib in der Reaktionslösung bei den hohen Reaktionstemperaturen zwar nicht zu erwarten war, aber auch nicht ausgeschlossen werden kann. Die Zugabe von Wasser ist insofern ungünstig, als dass Rückstände von Wasser in Form von Hydroxid-Ionen nachweislich eine entscheidende Rolle in der Stabilisation von Bleisulfid-Nanopartikeln spielen.<sup>77</sup>

	Volumen	Lösung	Stoffmenge	
NH₄Cl	50 μl	37 mg; 5 ml DMF +	6.4 umol	
		0.4 ml H <sub>2</sub> 0	ο.4 μποι	
NH <sub>4</sub> Br	50 μl	71 mg; 5 ml DMF	7.2 μmol	
LiCl	50 μl	31 mg; 5 ml DMF	7.3 μmol	
LiBr	50 µl	80 mg; 5 ml DMF	9.2 μmol	
Lil	20 µl	100 mg; 5 ml DMF	2.9 µmol	
CTAC	300 µl	73 mg; 10 ml DMF	6.8 µmol	

**Tabelle 4:** Übersicht über die verwendeten Halogenidsalz-Lösungen, deren verwendete Volumen und die entsprechende Stoffmenge an Halogenid-Ionen.

Die Stoffmenge an Halogenidsalzen wurde im Bereich um 7 µmol gehalten, ausgenommen Lil mit ca. 3 µl aufgrund der deutlich gesteigerten Reaktivität. Eine Kontrollsynthese ohne weitere Salzzugabe zeigte zumindest ansatzweise 2D-Nanostrukturen (Abbildung 3.11 F) als Produkt. Daher schlossen sich weitere Untersuchungen an, in denen die Menge an Chlorid-Ionen in der Synthese variiert wurde. Die TEM-Aufnahmen der Syntheseprodukte mit unterschiedlicher Chlo-

rid-Menge sind in Abbildung 3.12 zusammengestellt. Dabei sind zwei Trends auszumachen, welche auf die beiden Rollen der Chlorid-Ionen in der Synthese zurückzuführen sind. Zunächst sind Chlorid-Ionen als zweiter Ligand in der Synthese zum Auslösen der orientierten Anlagerung in die zweidimensionale Struktur notwendig (A-E) und blockieren bei zu hoher Konzentration diese Anlagerung, was zu undefinierten Formen und vermehrter Bildung von Nanopartikeln führt (F). Darüber hinaus zeigt sich die zuvor diskutierte Rolle der Chlorid-Ionen in dem Reifungsprozess zu Nanorahmen, in dem das Wachstum in die Höhe an den Rändern der ursprünglichen Nanoblätter bevorzugt abläuft. Dies zeigt sich im Vergleich der in (A) und (B) dargestellten Synthesen. Ein Halbieren der Konzentration an Chlorid-Ionen bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen führt zum Ausbleiben der Randbildung in (A), wobei die Konzentration ausreicht, um die orientierte Anlagerung auszulösen. Zusätzlich zeigt sich in (E) die einsetzende Reifung und Zersetzung der Nanorahmen in Gegenwart von Halogenid-Ionen, welche im späteren Abschnitt zum kontrollierten Ätzen genutzt wird, und der Trend bei größeren lateralen Ausmaßen undefinierte Kanten auszubilden. Die Erhöhung der LiCl Menge in der Synthese liefert ähnliche Ergebnisse wie die Verringerung der Reaktionstemperatur, was auf eine verringerte Blei-Reaktivität hinweisen könnte.



**Abbildung 3.12:** TEM-Aufnahmen der Nanorahmen, synthetisiert mit unterschiedlichen Volumina von LiCl-DMF-Lösungen: 50  $\mu$ l (A) und 100  $\mu$ l (B) einer stärker verdünnten Lösung (9.4 mg LiCl in 6 ml DMF gelöst) und 25  $\mu$ l (C), 50  $\mu$ l (D), 200  $\mu$ l (E) und 350  $\mu$ l (F) der Standardlösung (31 mg LiCl in 5 ml DMF).

Die XRD-Daten zu diesen Synthesen (Abbildung 3.13) bestätigen die Ergebnisse bei variierten Chlorid-Konzentrationen. Während bei hohen Chlorid-Konzentrationen vermehrt Nanopartikel entstehen, liegen diese auf dem Substrat nicht in der gleichen Orientierung wie die Nanorahmen oder Nanoblätter vor, sodass weitere Reflexe neben (200) detektiert werden. Dennoch sind im XRD keine weiteren Reflexe zu erkennen, welche nicht der PbS-Galena-Phase zugeordnet werden können. Eine deutlichere Erhöhung der Halogenid-Ionen-Konzentration führt zum Ausfallen von Blei(II)halogeniden, welche dann auch im XRD identifiziert werden können.



**Abbildung 3.13:** XRD-Daten der Synthesen mit zunehmender Chlorid-Konzentration im Bereich von umgerechnet 12.5 µl bis 350 µl der Lösung mit 31 mg LiCl in 5 ml DMF. 50 µl (schwarz) und 100 µl (rot) einer stärker verdünnten Lösung (9.4 mg LiCl in 6 ml DMF gelöst) und 25 µl (grün), 50 µl (blau), 200 µl (türkis) und 350 µl (violett) der Standardlösung (31 mg LiCl in 5 ml DMF).

Die Halogenid-Ionen stellen einen kritischen Parameter zur Ausbildung der Rahmenstruktur dar, wobei diese zusätzlich die orientierte Anlagerung auslösen. Dennoch bleibt zu erwähnen, dass unter den beschriebenen Bedingungen stets zweidimensionale Nanostrukturen entstanden sind, auch wenn keine Halogenid-Salze hinzugefügt wurden. Die 2D-Grundstruktur wird dabei maßgeblich durch den Liganden Ölsäure bestimmt, welche im nachfolgenden Abschnitt diskutiert wird.

# 3.1.4 Variation Ölsäure

Die Ölsäure übernimmt in der Synthese der PbS-Nanostrukturen die Rolle des strukturgebenden Templates ein. Darüber hinaus ist die neutrale Ölsäure, aber auch das Oleat-Anion als oberflächenaktiver Ligand mit langer Alkylkette, entscheidend an der Stabilisation der Nanostrukturen im organischen Medium beteiligt. Die Variation der Ölsäure im Bereich von 2.5 ml bis 10.5 ml ist

anhand von TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.14 zusammengestellt, während die XRD-Daten in Abbildung 3.15 zusammengefasst sind.

Die Rolle der Ölsäure als Ligand in der PbS-Synthese, welche Blei(II)oleat als Vorläuferverbindung verwendet, ist vielseitig. Zunächst wird immer ein Teil der Ölsäure in Blei(II)oleate umgewandelt, indem entsprechend Protonen an die Acetat-Anionen abgegeben und diese als Essigsäure aus der Reaktionslösung im Vakuum-Schritt entfernt werden. Bei den Standardbedingungen von 860 mg Blei(II)acetat als Trihydrat in der Synthese werden so 4.6 mmol der Ölsäure zu Blei(II)oleate umgewandelt. Der Überschuss bei 3.5 ml (11 mmol) Ölsäure beträgt somit 5.4 mmol freie Ölsäure. Eine Änderung des Volumens an Ölsäure im Bereich von 2-5 ml erscheint auf den ersten Blick nicht weiter dramatisch, stellt allerdings eine Umkehrung der Verhältnisse von deprotonierter und protonierter Ölsäure dar. Dies wird in nachfolgender Tabelle 5 zusammengefasst, welche je nach eingesetztem Volumen an Ölsäure die Stoffmenge, den Überschuss nach Umwandlung des Bleiacetats zu Bleioleat und das Verhältnis von überschüssiger Ölsäure und gebildetem Oleat darstellt.

**Tabelle 5:** Volumen der verwendeten Ölsäure, ermittelte Stoffmenge, Überschuss an Ölsäure nach Abzug des Anteils, der zur Umwandlung zum Blei(II)oleat benötigt wird, und Verhältnis des Überschusses an Ölsäure bezogen auf das deprotonierte Oleat.

	Volumen OA [ml]					
	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00	4.50
Stoffmenge OA [mmol]	6.37	7.91	9.50	11.1	12.7	14.3
Überschuss OA [mmol]	1.77	3.31	4.90	6.49	8.07	9.66
Überschuss OA/4.6 mml Oleate	0.38	0.72	1.06	1.41	1.75	2.10

Die Änderung des Ölsäurevolumens von 2.5 auf 3.5 ml bewirkt eine Umkehrung des Verhältnisses von 0.7 auf 1.4 und unter dem Aspekt der strukturgebenden Eigenschaften der Ölsäurephase stellt dies eine weitaus dramatischere Änderung dar, als eine einfache Erhöhung des Überschusses im Bereich von 4.5 ml und mehr Ölsäure. Von 3.5 ml zu 2.5 ml Ölsäure ändert sich das Erscheinungsbild der entstandenen Nanorahmen und ähnelt jenen bei erhöhter Reaktionstemperatur (240 °C), also bei einer weniger guten Passivierung und erhöhten Reaktivität.



Abbildung 3.14: Übersicht der TEM-Aufnahmen bei verändertem Ölsäurevolumen in der Synthese: 2.5 ml OA (A), 3.5 ml OA (B), 4.5 ml OA (C), 6.0 ml OA (D), 7.0 ml OA (E) und 10.5 ml OA (F).

Eine Mengenerhöhung der Ölsäure auf 4.5 ml führt dagegen zu dünneren Nanorahmen mit höheren lateralen Ausmaßen, wobei die definierten, dickeren Kanten erhalten bleiben (C), wie es zuvor auch für eine Verringerung der Temperatur gefunden wurde. Eine weitere Erhöhung der OA auf ein Volumen von 6.0 ml dagegen zeigt bereits einen weniger starken Kontrast im TEM

und dann ab 7.0 ml (E) die Bildung von einheitlich dicken Nanoblättern, bzw. Nanopartikeln, wenn das Volumen auf 10.5 ml erhöht wird. Die XRD-Daten der Synthesen sind in Abbildung 3.15 zusammengefasst und zeigen entsprechend der Dicke eine unterschiedliche Halbwertsbreite der Reflexe bei 30°. Die Zunahme der Dicke von Nanoblättern mit steigendem OA-Volumen wurde für PbS-Nanoblätter bereits diskutiert<sup>89</sup>, ungewöhnlich ist jedoch die Abnahme der Dicke bei 2.5 ml auf 3.5 ml und 4.5 ml, welche auf die drastische Änderung des Verhältnisses von Ölsäure zu Oleat zurückzuführen sein könnte.



**Abbildung 3.15:** XRD-Daten der Synthesen mit zunehmender Ölsäuremenge von 2.5 ml bis 10.5 ml. Die Dicken aus der Halbwertsbreite ergeben sich zu: 12.7 nm (2.5 ml OA), 6.0 nm (3.5 ml OA), 7.7 nm (4.5 ml OA), 9.2 nm (6.0 ml OA), 14.4 nm (7.0 ml OA).

Ein Kriterium zur Bildung der Rahmenstruktur ist die strukturgebende Eigenschaft der Ölsäure, die als lamellare Schichtphase die orientierte Anlagerung in zwei Dimensionen beschränkt.<sup>87</sup> Neben der Passivierung von kristallographischen Facetten kann die mizellulare Phase durch die Protonierung/Deprotonierung der Ölsäure verändert werden. Janke u.a. haben die Änderung der gebildeten Mizellen von Ölsäure in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert simuliert und dabei toroidale und fadenähnliche Mizellen erhalten.<sup>156</sup> Durch die Änderung des pH-Wertes ändert sich das Verhältnis von Oleat und Ölsäure, wobei die Ionen sich an der Grenzfläche zur wässrigen Phase anlagern, während die hydrophoben Alkylketten das Innere der Mizelle bilden. Durch die experimentell bereits belegte Übertragbarkeit des Verhaltens der Ölsäure vom wässrigen in ein unpolares Medium im Fall der Nanoblätter, ist eine Änderung der mizellularen Phase von lamellaren Schichten hin zu Toroiden und Fäden ebenfalls sehr wahrscheinlich.

Nachdem eine Erhöhung der Menge an Ölsäure auch immer eine Veränderung im Verhältnis von Oleat zu Ölsäure mit sich zieht, wurde daher auch die Zugabe von Natriumoleat zur Synthese untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass deutlich dünnere Nanorahmen mit schmalen Rändern entstehen, welche in lateraler Hinsicht keine Änderung zeigten. Dies ist insofern interessant, als dass anteilig mehr Oleat als Ligand in der Synthese vorhanden ist und dieser als stärker bindender Ligand gilt. Eine deutliche Erhöhung der Menge an Natriumoleat dagegen zeigt den gleichen Trend wie eine Erhöhung der Ölsäure, was vermutlich auf die absolute Menge an Liganden zurückgeführt werden kann. Es entstehen dann auch keine Nanorahmen mehr, sondern Nanoblätter, wobei die Ausbildung des dickeren Randes durch eine gleichzeitige Erhöhung der Chlorid-Konzentration erreicht werden kann. Die Randbildung benötigt also stets eine Balance zwischen Ölsäure/Oleat auf der einen und den Halogenid-Ionen auf der anderen Seite.

## 3.1.5 Weitere Ansätze

Die Synthese von Nanorahmen wurde auch mit TOP als zusätzlichen Ligand durchgeführt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Abbildung 8.1 (im Anhang) zusammengefasst und beinhaltet neben den TEM-Bildern auch die XRD-Daten. Die Zugabe von TOP zur Synthese zeigte im untersuchten Bereich keinen großen Einfluss auf die Ausbildung der Nanorahmen. Lediglich bei 2 ml TOP scheinen der Kontrast und damit der Unterschied in den Dicken zwischen Rand und Innerem des Nanorahmens geringer zu sein. Der Versuch, die Reaktivität der Blei(II)-Ionen durch TOP soweit zu verringern, dass ein verzögerter und langsamer Farbumschlag die Entnahme von Proben zum Entstehungszeitpunkt ermöglicht, war nicht erfolgreich. Unabhängig davon, ob 50 µl oder 5 ml TOP verwendet wurden, erfolgte der Farbumschlag sofort nach der Injektion der Schwefelquelle. Eine zusätzlich ätzende Wirkung von TOP, wie bei der gezielten Synthese von Nanoringen aus Bleiiodid berichtet, konnte hier ebenfalls nicht bestätigt werden.<sup>129</sup>

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Verhältnis von Blei zu Schwefel verändert, indem das Volumen der injizierten TAA-DMF-Lösung variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Reihe sind anhand exemplarischer TEM-Aufnahmen und der XRD-Daten in Abbildung 3.16 dargestellt. Eine Erhöhung des Schwefelvorläufers führt unter ansonsten gleichen Bedingungen zu kleineren und dickeren Nanorahmen, welche in dieser Größenkategorie zu einer runden Form tendieren. Dies deckt sich mit den Ergebnissen bei einer Temperaturerhöhung, wodurch in beiden Fällen ein bevorzugtes Wachstum in der Höhe durch eine erhöhte Monomer-Konzentration angenommen werden kann.

## Synthese von PbS-Nanorahmen



**Abbildung 3.16:** Syntheseprodukte bei variiertem Pb/S-Verhältnis im Bereich von 550:1 bis 35:1, sowie XRD-Daten (F) der Synthesen: 50  $\mu$ l (A), 100  $\mu$ l (B), 200  $\mu$ l (C), 400  $\mu$ l (D) und 800  $\mu$ l (E) einer Lösung mit 40 mg TAA gelöst in 6.5 ml DMF.

Das Verhältnis von Blei zu Schwefel wurde dabei stets im Bereich eines Bleiüberschusses gehalten. In weiteren Experimenten, bei denen die Bleiacetatmenge verändert wurde, bewirkte das gleichzeitige Ändern der Verhältnisse vom gebildeten Blei(II)oleat zum Ölsäureüberschuss sowie die veränderte Gesamtkonzentration an Blei(II)oleat eine drastische Änderung des Systems in

Bezug auf die strukturgebenden Eigenschaften, sodass nur Nanopartikel gebildet wurden. Eine Diskussion dieser Ergebnisse ist insofern schwierig, als dass dabei gleichzeitig mehrere Aspekte der Synthese, welche sich in den vorherigen Abschnitten als wichtig erwiesen haben, mit verändert werden. Die Variation der TAA-DMF-Lösung bietet daher die bessere Möglichkeit eine Änderung des Pb/S-Verhältnisses zu untersuchen.

### 3.1.6 Zusammenfassung Nanorahmen

Es wurde eine Synthesevariante entwickelt, die PbS-Nanorahmen basierend auf einer Synthese für Nanoblätter als Produkt liefert. Die Entstehung dieser Nanorahmen wurde am Beispiel verschiedener Experimente untersucht und ein Bildungsmechanismus vorgeschlagen. Am Rande dieser Untersuchungen stellten sich vorhandene Halogenid-Ionen und eine hohe Reaktionstemperatur als wichtigste Parameter eines ablaufenden Reifungsprozesses heraus. Dieser führt, in Folge einer Änderung der Oberflächenpassivierung und Reifung zum thermodynamisch bevorzugten Produkt, zur Bildung eines dickeren Randes dieser Nanostrukturen. Die Form dieser Strukturen wurde durch TEM und AFM untersucht und das Produkt durch Pulver-XRD als Bleisulfid identifiziert.

Der Einfluss der Reaktionsparameter auf die Bildung dieser Nanorahmen wurde am Beispiel der Reaktionstemperatur, der Halogenid-Ionen und der Ölsäure ausführlich untersucht und diskutiert. Hinsichtlich der Reaktionstemperatur wurde ein Optimum bei 220 °C gefunden, bei der das normalerweise auftretende Stapeln der 2D-Nanostrukturen weniger ausgeprägt ist. Höhere Temperaturen führen dagegen zu kleineren und dickeren Nanorahmen, welche nur schwer zu Ringen weiterverarbeitet werden können. Im Fall der Halogenid-Ionen zeigte sich ein optimaler Wert bei 50 µl der verwendeten Lösung, da geringere Konzentrationen keine Randbildung, höhere allerdings weniger definierte Formen, insbesondere der Kanten, zur Folge hatten. Durch die Variation der Ölsäure im Bereich von 2.5-4.5 ml konnten laterale Größen der Nanorahmen im Bereich unter 500 nm und im Bereich 500-1000 nm erhalten werden. Diese Nanorahmen bilden die direkte Vorlage der im nächsten Abschnitt beschriebenen Synthese von PbS-Nanoringen, wodurch sich besondere Anforderungen an die kontrollierte Herstellung dieser Nanorahmen ergaben.

# 3.2 Synthese von PbS-Nanoringen

Die Synthese von PbS-Nanorahmen wurde im vorherigen Abschnitt detailliert untersucht, um die idealen Parameter für eine Weiterverarbeitung der Nanorahmen zu Nanoringen zu ermöglichen. Bei der Bewertung der Eigenschaften als Template zur Weiterverarbeitung zu Nanoringen wurde auf folgende Punkte besonderer Wert gelegt:

- 1. Einheitliche Oberfläche, insbesondere in Hinblick auf die Ausbildung des dickeren Rahmens
- 2. Höhenunterschied zwischen Rand und zentraler Region der Nanorahmen
- 3. Definierte Form und Kanten in den lateraler Hinsicht
- 4. Größenverteilung der lateralen Ausmaße der Rahmen

Eine einheitliche Oberfläche der Nanorahmen und die einheitliche Ausbildung von dickeren Rändern sind insofern wichtig, als dass diese die Grundstruktur der späteren Nanoringe liefern. Daher sollten auch die Kanten der Nanorahmen in ihrer Form möglichst einheitlich sein. Darüber hinaus ist bei der Synthese der Nanorahmen eine engere Verteilung der lateralen Größen erstrebenswert, um einheitlich große Nanoringe zu erhalten. Hier spielt zusätzlich die Dicke der Nanorahmen eine wichtige Rolle im weiteren Reifungsprozess, sodass ein gewisser Höhenunterschied für das spätere Ätzen zu Nanoringen vorteilhaft ist. Auf die einzelnen Punkte wird in den folgenden Abschnitten zur Synthese von Nanoringen an den entsprechenden Stellen noch genauer eingegangen.

Aus diesen Gründen wurde die Weiterverarbeitung der Nanorahmen zu Nanoringen anhand von Proben untersucht, welche mit unterschiedlichem Volumen an Ölsäure hergestellt wurden. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.17 noch einmal die vielversprechendsten Ansätze aus dem vorherigen Kapitel zusammengefasst.



**Abbildung 3.17:** TEM-Aufnahmen der Synthesen mit einem Ölsäurevolumen von 2.5, 3.5 und 4.5 ml und Temperaturen von 200 °C, 220 °C und 240 °C.

Im Temperaturbereich um 220 °C herum neigen die Nanorahmen weniger zur Stapelung und besitzen bei 3.5 und 4.5 ml Ölsäure definierte Formen und Kanten, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen uneinheitliche Formen und bei höheren Temperaturen deutlich dickere Nanostrukturen entstehen. Um auch den Einfluss der Dicke der Nanorahmen auf den Ätzvorgang zu untersuchen, wurden bei 220 °C hergestellte Nanorahmen mit verwendeten OA-Volumen von 2.5, 3.5 und 4.5 ml intensiver untersucht. TEM-Aufnahmen der Nanorahmen vor und Nanoringe nach dem Ätzen sind in Abbildung 3.18, sowie AFM-Aufnahmen in Abbildung 3.19 zusammengefasst.



**Abbildung 3.18:** TEM-Aufnahmen von Nanorahmen (A) mit unterschiedlichen Volumen an Ölsäure synthetisiert und resultierende Nanoringe (B) aus diesen Nanorahmen.

Nach der Bildung der Nanorahmen wurden bei einer Temperatur von 220 °C zum weiteren Ätzen 100 µl 1-Bromtetradecan (BTD) hinzugegeben. Dabei zeigte sich bei der Synthese mit 2.5 ml OA nur eine geringe Ätzwirkung. Das beste Ergebnis wurde bei 3.5 ml OA erzielt, während bei 4.5 ml OA bereits vermehrt Fragmente auftraten. Daher wird ein entscheidender Einfluss der Differenz zwischen dem dickeren Rand und der zentralen Region der Nanorahmen vermutet, welcher insofern plausibel erscheint, als dass bei insgesamt dünneren Nanorahmen auch weniger Material aus der Mitte herausgelöst werden muss.



Abbildung 3.19: AFM-Aufnahmen von Nanorahmen (A) und entsprechenden Nanoringen (B) sowie zugehörigen Höhenprofilen.

Dies kann genauer an den exemplarisch dargestellten AFM-Aufnahmen und insbesondere an den eingezeichneten Höhenprofilen, entlang der eingezeichneten weißen Linie, erkannt werden. Mit mehr Ölsäure werden die Nanorahmen zunächst dünner, wobei der Höhenunterschied vom Rand zum Zentrum der Nanorahmen bei 2.5 ml am geringsten ist. Beim Ätzen mit BTD werden die besten Ergebnisse der hier vorgestellten Nanoringe bei 3.5 ml Ölsäure erhalten. Die größeren geätzten Nanorahmen bei 4.5 ml Ölsäure zeigen häufiger Verzweigungen und bereits erste Anzeichen durchs Ätzen in kleinere Fragmente zu zerbrechen. Dabei ist zu erwähnen, dass stets eine Zunahme der Höhe an den Rändern im Laufe des Ätzprozesses auf ca. 30 nm festgestellt wurde, wobei die Breite der Ringe im Bereich von 50-100 nm liegt. Der Querschnitt dieser Strukturen ist somit eher oval als kreisförmig.

## 3.2.1 Vorstellung eines Mechanismus zur Synthese von Nanoringen

Die Entstehung der Nanoringe aus den Nanorahmen basiert auf einer Weiterführung des Reifungsprozesses bei einer deutlich erhöhten Halogenid-Konzentration in der Reaktionslösung. Dabei wird ein Materietransfer aus der dünneren zentralen Region der Nanorahmen zu deren bereits dickeren Rändern festgestellt, sodass sich Nanoringe, bzw. hohle Nanorahmen bilden. In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse zur Entstehung der Nanoringe zusammengefasst. Der Verlauf des Ätzprozesses ist anhand von TEM-Aufnahmen und einem PbS-Kristallmodell exemplarisch in Abbildung 3.20 dargestellt.

Zur Aufklärung der ablaufenden Prozesse, die zur Bildung dieser Ringstrukturen führen, wurden diverse Experimente durchgeführt. Ähnlich dem zuvor bereits diskutierten Reifungsprozess sind eine gewisse Temperatur und die Anwesenheit von Halogenid-Ionen notwendig, um über diesen Ansatz von 2D-Nanoblättern zu Nanorahmen und schließlich zu Nanoringen zu gelangen.

Ein alleiniger Temperatureinfluss zur Synthese der Nanoringe konnte dahingehend ausgeschlossen werden, dass Nanorahmen bei entsprechender verlängerter Reaktionszeit zwar weiterhin ihre Form ändern, da der thermisch induzierte Reifungsprozess weiterhin abläuft, dieser aber nicht zur Bildung von Ringstrukturen führt. Die hohe Reaktionstemperatur an sich, bei einer Halogenid-Konzentration, die zur Rahmenbildung ausreichte, ist demnach nicht das entscheidende Kriterium.



**Abbildung 3.20:** Modifizierung der Nanorahmen zu Nanoringen unter Weiterführung des thermischen Reifungsprozesses bei erhöhten Halogenid-Konzentrationen.

Daraufhin wurde die Rolle des Halogenids in Abwesenheit entsprechend hoher Temperaturen untersucht. Isolierte Nanorahmen wurden nach dem Waschen mit Toluol in einer Blei(II)oleat-DPE-Lösung mit Halogenid-Ionen versetzt, um ein nachträgliches Ätzen zu Nanoringen zu untersuchen. Dabei zeigte sich eine allgemeine Auflösung der Nanostrukturen sowohl in der Mitte, als auch an den dickeren Rändern der Nanorahmen. Dieser Vorgang ist allein auf die Löslichkeit von PbS in der Lösung zurückzuführen und führt bei entsprechender Verlängerung des Vorgangs, höheren Temperaturen und höherer Halogenid-Konzentration zur vollständigen Auflösung der PbS-Nanostrukturen. Entscheidend bei der Synthese der Nanoringe aus den Nanorahmen ist die Kontrolle des thermischen Reifungsprozesses, welcher unter drastischen Bedingungen als Ätzen zu Nanoringen aufgefasst werden kann. Allerdings ist neben der Auflösung der zentralen Region der Nanorahmen das gleichzeitige Wachstum der bereits dickeren Ränder in der Höhe entscheidend. Dies erfolgt durch den Reifungsprozess, bei dem ein Materietransfer zum Rand der Nanostrukturen festgestellt wurde. Dieser Vorgang kann als eine Art Ostwald-Reifung aufgefasst werden, wobei dickere Bereiche der Nanorahmen auf Kosten der dünneren Bereiche weiterwachsen, welche sich dann auflösen.

Der wichtigste Parameter für das erfolgreiche Ätzen der Nanorahmen zu Nanoringen ist das Halogenid-Ion. Eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 10, bezogen auf die Menge zur Bildung der Nanorahmen, führte innerhalb von 10 Minuten zu Nanoringen. Dabei ist davon auszugehen, dass die Halogenid-Ionen auf der {100} Ober- und Unterseite der Nanorahmen die Ölsäureschicht zusätzlich destabilisieren, indem die schwach bindende Ölsäure als Ligand verdrängt wird. Darüber hinaus ist eine stärkere Passivierung der {110} und insbesondere der {111}-Facetten durch die Halogenid-Ionen zu erwarten, sodass diese gegenüber dem Zersetzungsprozess stabilisiert sind, bzw. weiterwachsen. Durch die Zugabe der Halogenid-Ionen wird allgemein die Löslichkeit von PbS in der Reaktionslösung erhöht, indem Blei(II)-Kationen als negativer [Pb(Hal)4]<sup>2-</sup>-Komplex gelöst werden, analog zur Löslichkeit von PbS in konzentrierter Salzsäure. Wesentlicher Unterschied ist in diesem Fall jedoch das gleichzeitige Wachstum der dickeren Randbereiche in der Höhe.

Eine andere Betrachtung der Situation liefern die Ergebnisse der Computersimulationen von Janke u.a. zur Ausbildung von Mizellen und deren Formen, wenn Ölsäure in wässriger Lösung unterschiedlichen pH-Werten ausgesetzt ist.<sup>157</sup> Während eine Änderung des pH-Wertes in erster Linie in einem anderen Verhältnis von Oleat und Ölsäure resultiert, hat diese Änderung weitreichende Folgen für die Mizellenbildung. So entstehen abhängig von der allgemeinen Konzentration und dem Verhältnis dieser beiden Moleküle lamellare Phasen, toroidale Mizellen und letztendlich auch wurmähnliche Mizellen. Diese beschreiben den Verlauf der Synthese von 2D-Nanoblättern über Nanorahmen hin zu Nanoringen, bzw. Fragmenten oder kurzen Nanodrähten in einer gewissen Ähnlichkeit, auch wenn die äußeren Bedingungen deutlicher abweichen. So werden eine im Grunde unpolare Umgebung und ein deutlich komplexeres System durch weite-

re Salze und Verbindungen und nicht zuletzt auch deutlich erhöhte Temperaturen nicht in den Simulationen berücksichtigt. Dennoch weisen die simulierten und experimentell gefundenen Formen von PbS gewisse Parallelen auf, sodass eine Änderung in der Form der Mizellen hin zu den wurmähnlichen Mizellen auch ein elementarer Schritt in der Entstehung dieser Strukturen sein kann.

# 3.2.2 Wahl der Ätzsubstanz, Temperatur, Dauer

Zur weiteren Optimierung und einer gezielten Synthese von PbS-Nanoringen wurde der Ätzprozess genauer untersucht. Dazu wurde der zeitliche Verlauf des Ätzens durch die Entnahme von mehreren Proben verfolgt. Die zugehörigen TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 3.21 und AFM-Aufnahmen in Abbildung 3.22 zusammengestellt.



**Abbildung 3.21:** TEM-Aufnahmen einer Nanoringsynthese zu verschiedenen Zeitpunkten, bei 3.5 ml OA und 100 µl BTD als Ätzsubstanz.

Anhand der TEM- und AFM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass Nanoringe im Bereich von 3-5 Minuten gebildet werden, während eine Verlängerung auf 10 Minuten und mehr bereits zu einer Zersetzung der Nanostrukturen führt. Nach 15 Minuten sind erste Hinweise auf eine zunehmende Konzentration an Bromid-Ionen zu erkennen, welche aus dem 1-Bromtetradecan freigesetzt werden. Dies führt zur Bildung von Bleibromid, welches als größere Klumpen oder kleine Teilchen an den und um die Nanostrukturen zu erkennen ist.



Abbildung 3.22: AFM-Aufnahmen einer Nanoringsynthese zu verschiedenen Zeitpunkten.

Bei der Entstehung der Nanorahmen wurde die Temperatur als kritischer Parameter identifiziert, wenn Halogenid-Ionen vorhanden sind. Beim Ätzprozess verhält es sich ähnlich, wobei eine Verlängerung der Reaktionszeit oder eine Temperaturerhöhung nicht automatisch zu einem Ätzen zu Nanoringen führt (vgl. 3.1.1 und 3.1.2). Entscheidend ist hier eine Erhöhung der Halogenid-Ionenkonzentration, wobei die Art des Halogenids die Reaktivität bestimmt.

Unterschiedliche Halogenid-Salze wurden neben dem 1-Bromtetradecan zum Ätzen der Nanorahmen zu Nanoringen untersucht. TEM-Aufnahmen dieser Synthesen, sowie zum Vergleich auch eine Synthese ohne die Zugabe weiterer Halogenide unter ansonsten gleichen Bedingungen, sind zusammen mit den XRD-Daten in Abbildung 3.23 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich der zuvor auch bei der Bildung der Nanorahmen festgestellte Trend einer Reaktivitätszunahme von Chlorid zu Bromid und letztendlich Iodid Ionen (B-D).



**Abbildung 3.23:** PbS-Nanorahmen ohne Ätzsubstanz (A), mit 0.5 ml LiCl (B), 0.5 ml LiBr (C), 0.1 ml Lil (D) und 0.1 ml BTD geätzte Nanoringe, sowie deren XRD-Daten (F).

Das beste Ergebnis im Ätzprozess liefert zwar die Verwendung von 1-Bromtetradecan bei einer Temperatur von 220 °C und einer Reaktionszeit von einigen Minuten, interessanterweise können aber auch entsprechende Lithiumhalogenid-Lösungen verwendet werden. Hier muss eine Balance zwischen Reaktivität und Menge der Ätzsubstanz empirisch ermittelt werden, aber die reaktive Spezies ist das Halogenid-Ion selbst und nicht das Halogenalkan BTD. Während die Verwendung von Halogenalkanen zur Bildung der Nanorahmen vermieden wird, zeigen sich die besten Resultate des Ätzvorgangs zu Nanoringen bei der Verwendung von BTD. Durch die Abspaltung von Bromid-Ionen, mit einer moderaten Reaktivität bei den bevorzugten Temperaturen, führt der Ätzprozess im Bereich um 5 Minuten Reaktionszeit zu einem hohen Anteil an Nanoringen bei gleichzeitig nur wenigen Fragmenten. Durch die moderate Reaktivität kann der Ätzvorgang durch die Regulierung der Zeit gut kontrolliert werden. Hier ermöglicht die lange Alkylkette eine erleichterte Diffusion durch die Ölsäureschicht und damit einen leichteren Zugang zur Oberfläche der Nanorahmen. Außerdem kann durch die fortschreitende Nebenreaktion, bei welcher sich kontinuierlich Bromid-Ionen abspalten, der Konzentrationsanstieg für die positiven Resultate verantwortlich sein. Gleichzeitig mit dem Ätzen zu Nanoringen nimmt die Höhe der dickeren Rahmen zu, sodass am Ende Nanoringe mit einer Dicke von >30 nm resultieren. Dieser Umstand belegt ein komplexes Zusammenspiel von Auflösungs- und Wachstumsprozessen an verschiedenen Orten derselben Nanostruktur, infolge derer sich die Ringgeometrie bildet. Auf der anderen Seite ergibt sich dadurch auch die Schwierigkeit einer präzisen Kontrolle aller ablaufenden Prozesse. Zur Veranschaulichung kann das Prinzip der Ostwald-Reifung unter Berücksichtigung der kritischen Partikelgröße gewählt werden. Hier ist die kritische Größe, ab welcher ein Nanokristall stabil ist und weiterwächst, während kleinere instabil sind und sich wieder auflösen, auf die Dicke bezogen. Die kritische Dicke liegt im Fall eines erfolgreichen Ätzvorganges zwischen dem dünnen Rahmeninneren und dem dickeren Rand. Die dünnere Mitte löst sich dann zugunsten des bereits dickeren Randes auf, welcher dadurch weiter in die Höhe wächst. Auf der anderen Seite kann durch äußere Parameter, allem voran die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration durch den Reifungsprozess, die kritische Dicke außerhalb dieses Bereiches liegen. Somit ergibt sich bei einer kleineren kritischen Dicke ein Höhenwachstum der gesamten Struktur oder eben eine komplette Zersetzung der Nanostrukturen.

### 3.2.3 Nanoringe mit Zickzack-Form

Die Synthese von PbS-Nanoringen wurde in einigen Experimenten weiter modifiziert, indem weitere Monomere bei niedrigeren Temperaturen erzeugt wurden. Dies geschah durch eine zusätzliche Injektion von 0.2 ml der TAA-DMF-Lösung bei einer Temperatur von 130 °C während

des Abkühlvorgangs nach dem Ätzprozess. Anschließend wurde die Reaktionslösung 10 Minuten bei 130 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt und wie im Experimentellen Teil beschrieben aufgearbeitet. Durch das erneute Wachstum sollte der Innendurchmesser der Nanoringe verkleinert und die Breite und Höhe der Nanoringe kontrolliert werden. Die Zersetzung des TAA ist bei 130 °C vergleichsweise langsam (Farbumschlag für gewöhnlich bei 3-5 Minuten bei der Nanoblattsynthese), sodass eine stete Zunahme der Monomere zu einem weiteren Wachstum vorhandener Nanostrukturen führt, ohne dabei den Bereich einer Übersättigung und erneuten Keimbildung zu erreichen. Dies wurde durch entsprechende Vergleichssynthesen bei diesen Bedingungen bestätigt. Die Synthese lieferte jedoch auch eine neue Form von Nanoringen, welche ähnlich der Nanodrähte, welche im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden, eine Zickzack-Form aufweisen. Diese sind exemplarisch durch TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.24 dargestellt. Zickzack-Nanoringe können sowohl aus den kleinen Nanoringen (A) als auch mit den größeren Nanoringen (B) hergestellt werden und demonstrieren, dass die eingesetzten Nanoringe die Grundlage bilden und durch weiteres Wachstum die Zickzack-Form erhalten. Dies wird auch bei der entnommenen Probe (C) deutlich, die bei einem stärkeren Ätzvorgang bereits zersetzte Rahmen und kurze Drähte zeigt, welche dann nach TAA Zugabe zu den entsprechenden Zickzack-Nanostrukturen wachsen (D). Hier wird auch eine Zunahme der Breite/Dicke der Nanostrukturen deutlich, die für eine reine Wachstumsphase spricht. Es werden trotzdem auch neue kleine Nanopartikel gebildet, welche dann im Reaktionsprodukt mit auftauchen.

Synthese von PbS-Nanoringen



Abbildung 3.24: Zickzack-Nanoringe mit 2.5 ml Ölsäure (A) und 3.5 ml Ölsäure (B) hergestellt und Verlauf einer einzelnen Synthese von geätzten Nanorahmen (C) zu Zickzack-Nanorahmen (D).

Die Entstehung der Zickzack-Form dieser Nanoringe ist dabei durch eine zusätzliche Wachstumsphase in Gegenwart einer hohen Halogenid-Ionen-Konzentration begründet. Die Rolle kleiner Halogenid-Ionen zur Ausbildung der {111}-Facetten wurde bereits diskutiert und konnte durch entsprechende Kontrollexperimente bestätigt werden. Diese zeigten, dass ohne entsprechende Halogenid-Ionen Konzentration einfach nur ein Wachstum der Nanorahmen in der Dicke auftritt, da bei geringeren Konzentrationen auch kein Ätzen zu Nanoringen erfolgt. Demnach handelt es sich um eine zusätzliche Wachstumsphase infolge einer Monomererhöhung und nicht um ein Wachstum durch den zuvor diskutierten Reifungsprozess.

#### 3.2.4 Zusammenfassung Nanoringe

Die Synthese von PbS-Nanoringen erfolgt aus zunächst gebildeten Nanorahmen, welche in einem thermisch induzierten Reifungsprozess in Gegenwart hoher Halogenid-Konzentrationen zu Nanoringen reifen. Dabei wurden an den Nanorahmen sowohl Auflösungs- als auch Wachstumsprozesse festgestellt. Diese führen zum Wegätzen der dünneren Mitte der Strukturen und gleichzeitig zu einem weiteren Wachstum der dickeren Ränder in der Höhe. Die Vorlage der Ringstrukturen bilden die zwischenzeitlich gebildeten Nanorahmen, welche durch die in dem ersten Abschnitt beschriebenen Möglichkeiten in ihrer Form kontrolliert werden können. Für den Auflösungsprozess erwies sich die Höhendifferenz zwischen dickerem Rand und dünnerer Mitte der Nanorahmen als wichtiger Faktor. Ist die Differenz gering, z.B. bei allgemein eher dickeren Nanorahmen, ist auch bei entsprechend hoher Halogenid-Ionen-Zugabe kein Ätzen der Mitte zu erkennen. Die Vorgänge laufen dabei in einem kleinen Maßstab bis 500 nm halbwegs homogen an einzelnen Strukturen ab, sodass Nanoringe entstehen. Bei größeren Strukturen dagegen liegt eine größere Varianz an verschiedenen Orten der Strukturen vor, sodass die selbe Nanostruktur teilweise schon zu stark zu Fragmenten von Nanodrähten zersetzt ist, während andere Bereiche noch nicht aufgelöst wurden. Die Möglichkeiten, die Nanoringe nach Belieben einzustellen, sind zum einen in der Dicke begrenzt, da diese stets weiterwachsen und nie im Bereich der räumlichen Einschränkung der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern liegen und zum anderen in der lateralen Größe der Nanoringe. Die besten Ergebnisse wurden für Nanoringe im Bereich von 200-500 nm gefunden, wobei kleinere Nanostrukturen keine ausreichende Höhendifferenz zwischen Rand und Mitte mehr aufweisen und die größeren Nanostrukturen nicht einheitlich zu Ringen zersetzt werden. Im Gegensatz zur Reifung zu Nanorahmen sind beim Ätzen zu Nanoringen die Halogenalkane, insbesondere das BTD, zu bevorzugen. Hier kann, neben der moderaten Reaktivität der Bromid-Ionen, die zunehmende Konzentration durch die Freisetzung, eine entscheidende Rolle spielen und führt somit zu den besten Resultaten.

## 3.3 Synthese von PbS-Nanodrähten

In diesem Kapitel soll die Synthese von PbS-Nanodrähten beschrieben werden. Ziel dieser Untersuchungen ist die Synthese von zickzack-förmigen PbS-Nanodrähten, welche in der elektrischen Charakterisierung des Materials untypische metallische Eigenschaften zeigten. Diese wurden zuerst von Angelique Rieckmann im Rahmen ihrer Masterarbeit untersucht. Die elektrischen Transport-Messungen wurden von Mehdi Ramin vorbereitet und durchgeführt und sind Bestandteil seiner Dissertation.<sup>158</sup> Mein Beitrag in diesem Projekt bezieht sich auf die systematische Untersuchung der Syntheseparameter und deren schrittweise Optimierung. Neben der unzureichenden Reproduzierbarkeit der Synthese sollte insbesondere das Produktverhältnis von Zickzack- zu glatten Nanodrähten erhöht sowie der Bildungsmechanismus nachvollzogen werden, um auch den Ursprung der ungewöhnlichen elektrischen Eigenschaften zu ergründen. Hierzu wurden neben der allgemeinen Charakterisierung der Nanostrukturen in TEM, AFM und XRD hochauflösende TEM-Aufnahmen und Elektronenbeugungsmuster zur Bestimmung der Wachstumsrichtung und der Oberflächenfacetten ausgewertet. Weiterführende Charakterisierungen der Zickzack-Nanodrähte wurden anhand von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und EDX durchgeführt.

### 3.3.1 Unterschiedliche Formen der Nanodrähte und deren Eigenschaften

Die Synthese von PbS-Nanodrähten liefert neben den zu erwartenden glatten weitere zickzackförmige Nanodrähte. Deren Entstehung kann prinzipiell auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Die erste Möglichkeit ist das anisotrope Wachstum durch das gezielte Blockieren von kristallographischen Facetten, sodass vorzugsweise ein Wachstum in eine Raumrichtung stattfindet. Bei der isotropen Galena-Phase muss dazu noch ein Template das Wachstum in eine Dimension einschränken. Gleiches gilt für die zweite Möglichkeit, der orientierten Anlagerung von ersten kleinen Partikeln. Diese können sich über reaktive Facetten anlagern und verschmelzen und so einkristalline Nanostrukturen erzeugen. Damit diese Anlagerung auf eine bzw. zwei Dimensionen beschränkt erfolgt, ist ebenfalls ein strukturgebendes Template notwendig. Als Template dienen in der Synthese von 2D-Nanoblättern und 1D-Nanodrähten aus PbS die Vorläuferverbindung Blei(II)oleat und der Ligand Ölsäure, welche in dem unpolaren Medium Diphe-

nylether Mizellen bilden. Dementsprechend haben Änderungen der Volumina und die Verhältnisse zueinander auch einen großen Einfluss auf die Syntheseprodukte, welcher im nachfolgenden Abschnitt 3.3.4 detailliert erläutert wird.

Zunächst soll jedoch auf die elementaren Unterschiede zwischen den beiden Typen von Nanodrähten und die damit einhergehenden veränderten Eigenschaften eingegangen werden. Dazu wurden HR-TEM-Aufnahmen der jeweiligen Typen von Nanodrähten angefertigt, um im hochaufgelösten Bild die Netzebenen-Abstände der unterschiedlichen kristallographischen Richtungen zu bestimmen. Anhand dieser Zuordnung der Richtungen kann die Wachstumsrichtung (Längsrichtung) der Nanodrähte bestimmt werden. HR-TEM-Aufnahmen und eingezeichnete Netzebenen im vergrößerten Bereich sind für glatte und Zickzack-Nanodrähte in Abbildung 3.25 dargestellt.

Synthese von PbS-Nanodrähten



**Abbildung 3.25:** HR-TEM-Aufnahmen von glatten (A) und Zickzack-Nanodrähten (B), sowie vergrößerter Bereich mit eingezeichneten Netzebenen zur Bestimmung der Wachstumsrichtung.

Zusammen mit den Ergebnissen von Elektronenbeugungsexperimenten konnten die Wachstumsrichtungen anhand der kristallographischen Facetten bestimmt werden. Diese unterscheiden sich bei glatten und Zickzack-Nanodrähten, wobei ein weiterer Typ glatter bzw. welliger Nanodrähte gefunden wurde. Die Elektronenbeugung einzelner Nanodrähte ist für die jeweiligen Arten von hergestellten Nanodrähten in Abbildung 3.26 dargestellt.



Abbildung 3.26: Elektronen-Beugungsmuster der Zickzack-(A)-, glatten (B) und welligen (C) Nanodrähte.

Aufgrund der hohen Kristallinität der Nanodrähte zeigen die Beugungsmuster ein definiertes Punktmuster. Dieses unterscheidet sich abhängig von der Zonenachse, also jener kristallographischen Blickrichtung senkrecht auf den Kristall. Mit höheren Indizes, also kürzerem Netzebenenabstand, befinden sich die entsprechenden Beugungspunkte weiter vom ungebeugten Hauptstrahl entfernt im Beugungsbild. Anhand der Kameralänge, einem gerätespezifischen Wert, können die Beugungspunkte identifiziert und einer Familie von kristallographischen Netzebenen zugeordnet werden. Diese sind für die drei Typen von Nanodrähten exemplarisch angegeben. Anhand der Information, welche Beugungspunkte zu erkennen sind, welche im Beugungsmuster fehlen und welche Winkel zwischen den Richtungen liegen, kann die Zonenachse, also die Blickrichtung entlang des Elektronenstrahls, bestimmt werden. Anhand der Orientierung des Nanodrahtes und der Korrektur um eine gerätespezifische Rotationsabweichung von Abbild und Beugungsbild (27.6°) kann zudem die Wachstumsrichtung der Nanodrähte identifiziert werden. Die Ergebnisse der Bestimmung von Wachstumsrichtung, Zonenachse und resultierenden Kanten der drei verschiedenen Arten von PbS-Nanodrähten, die in dieser Arbeit diskutiert werden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

	Typ Nanodraht				
	Zickzack (A)	Glatt (B)	Wellig (C)		
Zonenachse	{110}	{111}	{100}		
Wachstumsrichtung	{100}	{112}	{100}		
Kanten	{110}	{110}	{100}		

**Tabelle 6:** Übersicht über die verschiedenen Typen von Nanodrähten, deren Wachstumsrichtung, Zo-nenachse und resultierenden Kanten.

Während die Nanodrähte mit Zickzack- und glatter Oberfläche in allen Synthesen festgestellt werden können und sich nur in den Anteilen unterscheiden, stellen die welligen Nanodrähte einen anderen Fall dar. Mit der identischen {100} Wachstumsrichtung der zickzack-förmigen Nanodrähte und deren Auftreten bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen liegt die Vermutung nahe, dass sich diese aus den Zickzack-Nanodrähten bilden. Dabei wird ein thermischer Reifungsprozess angenommen, der bei ähnlichen Temperaturen wie während der Bildung der Nanorahmen (siehe Kapitel 3.1) die zunächst stabilisierten {111}-Facetten der Zickzack-Nanodrähte auflöst und zu einem glatten, bzw. welligen Nanodraht mit geringerer Oberfläche führt. Dabei kippen die Nanodrähte entlang der ausgeprägten Längsachse um 45 °, sodass die kristallographische Blickrichtung im Beugungsbild der <100> Richtung entspricht.

Die Unterschiede zwischen den glatten Nanodrähten und den Zickzack-Nanodrähten dagegen sind elementarer und resultieren in einer deutlicheren Abweichung der elektrischen Transporteigenschaften. Mit der Wachstumsrichtung {112} ist die Zonenachse der glatten Nanodrähte die <111>-Blickrichtung und führt durch den Textureffekt im XRD zu einem intensiven {111}-Reflex, dennoch muss die Oberfläche nicht zwingend aus {111}-Facetten aufgebaut sein. Für PbSe Nanopartikel wurde eine Oberflächenrekonstruktion der polaren {111}-Facetten zu Nanodomänen mit {100}-Facetten festgestellt, welche in einem deutlichen energetischen Vorteil in der Oberflächenenergie resultiert.<sup>159</sup> Aufgrund der kristallographischen Ähnlichkeiten zwischen PbS und PbSe ist eine ähnliche Oberflächenrekonstruktion bei den Nanodrähten wahrscheinlich. Im Allgemeinen kann das Wachstum zu unterschiedlichen Nanodrähten unter unterschiedlichen Bedingungen ablaufen. Unter kinetisch kontrollierten Bedingungen bildet sich das unter molekulardynamischen Aspekten bevorzugte Produkt, welches nicht dem thermodynamischen, also unter energetischen Aspekten bevorzugten Produkt, entsprechen muss. Bei Reaktionen, die über einen längeren Zeitraum bei allgemein höheren Temperaturen ablaufen, wird in der Regel das thermodynamisch günstigste Produkt gebildet. In unserem Fall entspricht dies dem Reifungsprozess der Zickzack-Nanodrähte, dem kinetisch gebildeten Produkt, zu welligen Nanodrähten mit {100} Wachstumsrichtung und Kanten, mit energetisch günstigsten Kristallfacetten. Daher sind die Zickzack-Nanodrähte einem kinetisch kontrollierten Bildungsprozess zuzuordnen, welcher weniger auf anisotropes Wachstum als auf der orientierten Anlagerung basiert.<sup>160</sup> Bei den Zickzack-Nanodrähten ist eine {111}-facettierte Oberfläche anhand der HR-TEM-Aufnahmen belegbar, wobei eine {100}-Wachstumsrichtung mit der {110}-Zonenachse eine mögliche Anreihung von Oktaedern im Entstehungsprozess, der orientierten Anlagerung, vermuten lässt. Ein Schema zur Entstehung der Zickzack-Nanodrähte ist in Abbildung 3.27 dargestellt und beinhaltet die verschiedenen Phasen von Partikelbildung, Orientierung dieser entlang der Wachstumsrichtung, Verschmelzung und anschließendem Wachstum im Durchmesser.

### Synthese von PbS-Nanodrähten



Abbildung 3.27: Schema zur Entstehung der Nanodrähte durch orientierte Anlagerung der zunächst gebildeten Nanopartikel zu dünnen Nanodrähten, welche anschließend im Durchmesser weiterwachsen.

Die ausgeprägten {111}-Facetten, welche aufgrund des deutlichen Blei-Überschusses in der Synthese als bleiterminiert betrachtet werden können, stellen die Grundlage einer Erklärung für das abnormale Verhalten in den elektrischen Transporteigenschaften dar.<sup>161</sup> DFT-Simulationen der Bandstruktur von Bleisulfid, abhängig von den kristallographischen Facetten, zeigen für einen in <111>-Richtung endenden Kristall durchgehende Zustände und damit keine für Halbleiter charakteristische Bandlücke. Dies wurde auch von Ko u.a. in DFT-Simulationen gezeigt und auf freie Elektronen von formal in der Oxidationsstufe 0 vorliegendem Blei zurückgeführt.<sup>162</sup> Werden dagegen Liganden in Form von Essigsäure/Acetate oder Chlorid-Ionen der {111}-Oberfläche hinzugefügt, zeigt sich die zu erwartende energetische Lücke in der Verteilung der Zustandsdichte und repräsentiert die Bandlücke.<sup>163</sup>

Da es sich um kolloidale Lösungen handelt, ist eine Betrachtung der Bandstruktur ohne Berücksichtigung der Liganden zwar in ihren Kernaussagen interessant, aber nicht übertragbar.<sup>76</sup> Es sind also Erklärungsansätze notwendig, warum in unserem Fall die bleiterminierten {111}-Facetten zu Blei der Oxidationsstufe 0 reduziert vorliegen und so dem simulierten Fall entsprechen. Als Erstes sei hier auf die reduzierende Wirkung von TOP verwiesen, welches bei Temperaturen von >140 °C zur Reduktion von Blei<sup>2+</sup> zu Blei<sup>0</sup> genutzt wurde.<sup>164</sup> Da dies nur die Oberflächenatome betrifft und in einer monolagigen Bleischicht resultiert, erscheinen keine Reflexe im

XRD für eine metallische Bleiphase. Dafür ist die Periodizität nicht ausreichend, um mit der Röntgenstrahlung zu interferieren und aufgrund der bevorzugten Orientierung auf dem Substrat wird die {111}-Facette nicht detektiert.

EELS Daten, dargestellt in Abbildung 3.28, zeigen für einen Abschnitt mit Zickzack-Nanodrähten einen gleichförmigen Anstieg/Abfall der Intensität für Blei, welcher dem Höhenprofil des Nanodrahtes entlang der roten Linie entspricht. Darüber hinaus zeigen sich keine Anzeichen für eine zusätzlich vorhandene Bleischicht an den Kanten der Nanodrähte.



Abbildung 3.28: EELS-Linienscan an Zickzack-Nanodrähten an unterschiedlichen Stellen (A-C) mit den zugehörigen Signalintensitäten für Blei darunter.

In Abbildung 3.29 sind die Ergebnisse von EDX-Messungen an einer Probe von Zickzack-Nanodrähten zusammengefasst, welche in den ersten Sekunden der Produktbildung aus der Reaktionslösung entnommen wurden. Dabei weisen die Zickzack-Nanodrähte ein Pb/S-Verhältnis von 60/40 auf, während die kleinen Partikel in der Wolke um die Nanodrähte herum ein Verhältnis von 90/10 aufweisen. Dies könnte ein Hinweis auf sehr kleine Blei-Nanopartikel sein, die aufgrund mangelnder Kristallinität und Streuintensität keine Reflexe im XRD zeigen. Allerdings liegt es auch nahe, dass die Wolke aus organischen Rückständen und so zum größten Teil aus Ölsäure und Blei(II)oleat besteht, und dadurch den Bleigehalt, welcher über den gesamten dargestellten Bereich gemessen wird, höher erscheinen lässt.

# Synthese von PbS-Nanodrähten



**Abbildung 3.29:** Hellfeld Abbildung der Zickzack-PbS-Nanodrähte mit eingezeichneten Bereichen der EDX-Messungen an Nanodrähten (B) und den gebildeten Partikeln (C).

XPS Messungen an Proben, die reich an glatten oder Zickzack-Nanodrähten sind, wurden durchgeführt, um einerseits allgemeine Unterschiede in den Bindungsverhältnissen, andererseits auch Hinweise auf eine metallische Bleischicht zu untersuchen. Allerdings konnten keine Hinweise auf eine metallische Bleischicht erhalten werden.<sup>158</sup> (Siehe Anhang: Abbildung 8.2)

Die HAADF-Messmethode wurde mit der XEDS gekoppelt um die Elemente Blei und Schwefel ortsaufgelöst darzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.30 zusammengefasst und zeigen für Zickzack- sowie die glatten Nanodrähte eine homogene Verteilung der Elemente Blei und Schwefel. Insbesondere bei den Zickzack-Nanodrähten wäre eine intensivere Rotfärbung an den Kanten zu erwarten, falls eine Bleischicht vorläge. Allerdings kann hier die Sensitivität der Messmethode unzureichend sein, da eine Monolage Blei auf der Oberfläche nur einen geringen Teil des Nanodrahtes ausmacht. Die Ergebnisse belegen weder das Vorhandensein einer Bleischicht auf der Oberfläche der Nanodrähte, noch widerlegen sie es.



Abbildung 3.30: HAADF-XEDS an Zickzack- (A) und glatten (B) PbS-Nanodrähten.

Eine alternative Erklärung der festgestellten metallischen Transporteigenschaften könnte in einem hochdotierten Halbleiter begründet sein. Dies wurde bereits für Bleisulfid und das Dotieren mit Halogenid-Ionen gezeigt.<sup>103,165</sup> Die in Form des Lithiumhalogenids hinzugefügten Lithium
#### Synthese von PbS-Nanodrähten

Kationen spielen in diesem Fall allerdings keine Rolle, da metallische Nanodrähte auch bei der Verwendung von Halogenalkanen, die Halogenide abspalten<sup>60</sup>, erhalten werden, und dort keine weiteren Kationen neben Blei vorliegen. Da Dotierung nicht zur Ausbildung einer eigenen Phase führt, sind keine kristallographischen Änderungen zu erwarten, welche im XRD oder anderen Strukturuntersuchungen erkannt werden könnten. Das Dotieren mit Chlorid als Ursache der metallischen Eigenschaften kann somit nicht restlos ausgeschlossen werden. Allerdings ist anzunehmen, dass die Dotierung sowohl in Zickzack- als auch glatten Nanodrähte eine Rolle spielt. Unter Berücksichtigung der Zickzack-Nanoringe, welche in einer Umgebung mit deutlich mehr Halogeniden zunächst als Ringe halbleitend und erst durch die spätere Oberflächenmodifikation zu Zickzack-Nanoringen metallisch wurden (vgl. 3.2.3), scheint die Hauptursache der metallischen Eigenschaften in der {111} Oberfläche an sich zu liegen.

### 3.3.2 Reaktionszeit

Ein wichtiger Reaktionsparameter bei der Synthese von PbS-Nanodrähten ist die Reaktionszeit. In Abbildung 3.31 sind die hergestellten Nanodrähte nach Reaktionszeiten von (A) 15 Sekunden, (B) 90 Sekunden, (C) 10 Minuten und (D) 50 Minuten dargestellt. Dabei ist in den beiden ersten Synthesen die zickzack-förmige Struktur der Nanodrähte zu erkennen, während diese ab mehreren Minuten Reaktionszeit nicht mehr in der Synthese auszumachen sind. Vielmehr sind neben den normalen glatten Nanodrähten jene mit einer welligen Oberfläche zu erkennen. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist die Veränderung der Zickzack-förmigen Drähte hin zu den welligen. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als dass die gezackte Oberfläche mit scharfen definierten Kanten eine höhere Oberfläche bei gleichem Volumen bedeutet, verglichen mit einer glatten Oberfläche. Insofern sind Mechanismen, die zu einer Minimierung der Oberfläche zu Gunsten eines energetisch vorteilhafteren Zustandes führen, auch in diesem Fall zu erwarten. Es liegt somit nahe, die Reaktionszeiten möglichst kurz zu halten, und so die Zickzack-förmigen Zwischenprodukte zu isolieren.



**Abbildung 3.31:** PbS-Nanodrähte nach Reaktionszeiten von 15 s (A), 90 s (B), 10 Minuten (C) und 50 Minuten (D). Bei längeren Reaktionszeiten unter ansonsten identischen Bedingungen zeigen Nanodrähte eine eher wellige anstelle der Zickzack-förmigen Oberfläche.

Der Durchmesser der Nanodrähte nimmt von 15 s Reaktionszeit mit ca. 25 nm auf ca. 30 nm bei 90 s Reaktionszeit zu. Nach 10 Minuten beträgt der Durchmesser etwa 35 nm und nimmt bis 50 Minuten Reaktionszeit auf 39 nm zu.

Elektronenbeugungsexperimente an den verschiedenen Syntheseprodukten bestätigen die zuvor formulierte Vermutung insofern, als dass die welligen Nanodrähte dieselbe Wachstumsrichtung aufweisen wie die Zickzack-Nanodrähte. Deutlich wird dies auch bei der Röntgendiffraktometrie, bei der eine Abnahme der intensiven (220)-Reflexe bei gleichzeitiger Zunahme des (200)-Reflexes mit zunehmender Reaktionszeit zu beobachten ist (Abbildung 3.32). Ausgehend von den unterschiedlichen Wachstumsrichtungen und Zonenachsen der drei Typen von Drähten scheinen sich die Zickzack-Drähte in den Typ II der glatten (bzw. welligen) Nanodrähte umzuwandeln, bei gleicher Wachstumsrichtung aber anderer Zonenachse (vgl. HR-TEM in Abschnitt 3.3.1) und damit Intensität der Röntgenreflexe durch den Textureffekt.

#### Synthese von PbS-Nanodrähten



**Abbildung 3.32**: Röntgendiffraktogramme der Synthesen mit zunehmender Reaktionszeit zeigen eine Abnahme des (220) Reflexes bei gleichzeitigem Anstieg des (200) Reflexes.

Mit 15 Sekunden Reaktionszeit ist das praktisch umsetzbare Minimum der Synthese erreicht. Der Farbumschlag erfolgt bei der Synthese etwa 10-15 Sekunden nach der Thiourea-Injektion und verläuft dabei vergleichsweise langsam, sodass ein früheres Abbrechen der Reaktion zu kaum reproduzierbaren Ergebnissen führte. Während der frühen Phase des Abkühlens auf Raumtemperatur befindet sich das System immer noch in einem reaktiven Zustand, da Thiourea weiter zersetzt wird und so neue Monomere generiert. Die Konzentration an Monomeren ändert sich daher durch deren Verbrauch bei Keimbildung und Wachstumsprozessen und die Bereitstellung neuer Monomere durch die thermische Zersetzung der Vorläuferverbindung und dem thermischen Reifungsprozess. Neben der Reaktionszeit hat die Reaktionstemperatur eine große Bedeutung bei der Entstehung der Nanodrähte und wird im folgenden Abschnitt thematisiert.

## 3.3.3 Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur stellt ganz allgemein einen wichtigen Reaktionsparameter dar. Bei der Synthese von PbS-Nanodrähten wird die Schwefelquelle thermisch zersetzt und beeinflusst so abhängig von der Reaktionstemperatur die Konzentration an Monomeren. Auf die Bedeutung der Monomer-Konzentration in der Synthese von Nanostrukturen wurde im Theorieteil anhand des LaMer-Modells ausführlich eingegangen. Neben der thermischen Zersetzung können auch

thermisch induzierte Reifungsprozesse ablaufen, welche die Dynamik von Adsorption und Desorptionsvorgängen und dabei den Austausch von Monomeren zwischen dem Reaktionsmedium und der entstandenen festen Phase (den Nanostrukturen) beschreiben. Allgemein wirkt eine Temperaturerhöhung dem exothermen Kristallisationsprozess entgegen und erhöht die Löslichkeit von Verbindungen in einem Medium. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Nanodraht-Synthese ist durch TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.33 veranschaulicht.



Abbildung 3.33: Syntheseprodukte bei unterschiedlichen Temperaturen von 175 °C (A), 190 °C (B) und 205 °C (C).

Bei einer 15 °C tieferen Temperatur entstehen ebenfalls Zickzack- und glatte Drähte, wobei die Produktausbeute der Synthese deutlich geringer ausfällt, während eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 15 °C ähnlich wellige Drähte liefert, wie eine deutliche Erhöhung der Reaktionszeit bei 190 °C (vgl. Abbildung 3.31). Der Durchmesser der Nanodrähte nimmt von 30 nm (175 °C) auf 35 nm (190 °C) zu und dann bei 205 °C auf unter 30 nm wieder ab. Ein signifikanter Unterschied in der Produktzusammensetzung von Zickzack- (bzw. welligen) und glatten Nanodrähten ist bei der Temperatur und auch den Versuchsreihen zur Reaktionszeit nicht auszumachen. In Bezug auf die Ausbeute und die definierte Zickzack-Form wurde in weiteren Versuchsreihen stets mit 30-90 s Reaktionszeit bei einer Reaktionstemperatur von 190 °C gearbeitet. Dabei wurden weitere Reaktionsparameter auf die Möglichkeit untersucht, gezielt einen Typ der Nanodrähte zu synthetisieren. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den nachfolgenden Abschnitten zusammengefasst.

## 3.3.4 Liganden in der Synthese

Nachdem die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur in den vorherigen Abschnitten diskutiert wurden, soll als nächstes die Rolle der Liganden in der Synthese von PbS-Nanodrähten erläutert werden. Neben Ölsäure, beziehungsweise dem Oleat, und Chlorid-Ionen als Lithiumsalz ist TOP als weiterer Oberflächenligand in der Synthese vorhanden. Halogenid-Ionen können zum Einstellen der Dimensionen der Nanostrukturen genutzt werden. Während eine deutliche Erhöhung der Chlorid-Ionenkonzentration hauptsächlich zu Nanopartikeln und wenigen glatten Nanodrähten führt, bewirkt eine Senkung derselben die Entstehung von zweidimensionalen Nanoblättern. TEM-Aufnahmen dieser Synthesen sind in Abbildung 3.34 zusammengefasst.



**Abbildung 3.34:** PbS-Nanodrähte bei Verwendung von 50 μl LiCl-Lösung (A), 100 μl LiCl-Lösung (B), 200 μl LiCl-Lösung (C), 300 μl LiCl-Lösung (D), 400 μl LiCl-Lösung (E), 600 μl LiCl-Lösung (F), 200 μl LiBr-Lösung (G) oder 200 μl Lil-Lösung (H).

Der Übergang von 2D-PbS-Nanoblättern zu 1D-Nanodrähten und letztendlich 0D-Nanopartikeln wurde bereits bei der Verwendung von Halogenalkane als Ligand gezeigt.<sup>91</sup> Dementsprechend ist diese Beobachtung bei der Verwendung von Lithiumchlorid anstelle der Halogenalkane nicht unerwartet. Ähnlich wie bei der Synthese von Nanoblättern spielt es nur eine untergeordnete Rolle, welches Halogenid eingesetzt wird. Mit Lithiumbromid und Lithiumiodid entstehen ebenfalls Nanodrähte, sowohl glatte als auch zickzack-förmige, wobei die mit lodid-lonen hergestellten bereits deutliche Anzeichen einer einsetzenden Transformation zu welligen Nanodrähten zeigen. Die thermisch eingeleitete Reifung, normalerweise erst nach längerer Reaktionszeit und höherer Reaktionstemperatur zu beobachten, scheint hier durch die lodid-lonen begünstigt zu werden. Eine zunehmende Reaktivität in der Gruppe der Halogene wurde auch bei den Halogenalkanen gefunden, wobei die thermische Zersetzung der Halogenalkane und dadurch Freisetzung der Halogenid-Anionen aus dem Molekül nicht genauer diskutiert wurde.<sup>90</sup> Das Halogenatom beeinflusst die nukleophile Eliminierung oder Substitution insofern, als dass mit zunehmender Größe eine schlechtere Überlappung der Orbitale und damit eine schwächere Bindung zum Kohlenstoff vorliegt. Entsprechend stellen die Halogenid-Anionen in ihrer Reihe von F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br < l eine bessere Abgangsgruppe dar, welche dann durch Kationen im Lösungsmittel stabilisiert sind, wobei die Größe auch hier durch die Delokalisation der Ladung die Stabilität der lonen begünstigt. Während die zunehmende Reaktivität bei den Halogenalkanen also auch auf eine unterschiedliche Abspaltung und damit höhere Konzentration an Ionen in Lösung zurückzuführen sein könnte, belegen die Ergebnisse bei direkter Verwendung der Salze eine zunehmende Reaktivität der Ionen bei abnehmenden Konzentrationen. Die verwendete Lithiumchlorid-Lösung besitzt eine Konzentration von 0.29 mmol/ml, die Lithiumbromid-Lösung 0.18 mmol/ml und die Lithiumiodid-Lösung 0.15 mmol/ml.



Abbildung 3.35: XRD-Daten der Synthesen mit unterschiedlichem Volumen der Lithiumchlorid-Lösung als Ligand.

In den XRD-Daten zur Variation des Volumens der Lithiumchlorid-Lösung (Abbildung 3.35) zeigt sich ein Bereich, in welchem bevorzugt Zickzack-Nanodrähte mit einem intensiven (220) Reflex, aber auch glatte Drähte mit einem intensiven (111) Reflex, gebildet werden (grün). Eine Erhöhung oder Verringerung führt im Reaktionsprodukt zu jeweils höheren Anteilen von Nanopartikeln, 2D-Nanostrukturen oder welligen Nanodrähten. Diese bewirken im XRD einen intensiveren (200) Reflex. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den TEM-Bildern.

In Abbildung 3.36 sind die Ergebnisse zur Untersuchung des TOP als Ligand in der Nanodraht-Synthese zusammengestellt. TOP erwies sich dabei für die Bildung von Nanodrähten als essentiell, wobei eine Menge von mindestens 20  $\mu$ l zur Synthese gegeben werden muss, ansonsten entstehen nur Nanopartikel. Eine Erhöhung des TOP-Volumens führt in dem Bereich bis 2 ml zu Nanodrähten, wobei deren Durchmesser zunimmt und auch zunehmend Nanopartikel als Nebenprodukte festgestellt werden. Während bei 20  $\mu$ l TOP die Drähte durchschnittlich einen Durchmesser von 35 nm haben, nimmt dieser bei 100  $\mu$ l TOP auf 38 nm, bei 500  $\mu$ l auf 43 nm und bei 2 ml auf 60 nm zu. Die Wiederholungsrate der Zacken ändert sich beim Vergleich der vier Synthesen kaum merklich von eher 20/500 nm bei < 100  $\mu$ l TOP auf 25/500 nm bei > 500  $\mu$ l TOP. Eine Interpretation dieser Daten ist insofern schwierig, als dass im TEM eine Projektion der Nanodrähte in einer 2D-Ebene dargestellt wird. Dadurch kann das Zackenmuster an den Kanten allein durch Abhängigkeit von der Rotation entlang der Längsachse und Wölbung aus der Projektionsebene anders erscheinen.



**Abbildung 3.36:** Synthesen mit unterschiedlichen Mengen an TOP als Ligand. Das Volumen an TOP nimmt von 20  $\mu$ l (A), über 100  $\mu$ l (B) zu 500  $\mu$ l (C) und letztendlich 2 ml (D) zu.

Die genaue Rolle von TOP in der Synthese bleibt ungeklärt, wobei die Ergebnisse zumindest einige Rückschlüsse erlauben. Zunächst einmal ist die Reaktivität des Blei(II)oleats durch TOP als Elektronen lieferndem Liganden, der an positive Ladungen koordiniert, verringert, wobei die Abspaltung von Sulfid-Ionen aus dem TAA durch die reduzierende Wirkung des TOP beschleunigt wird. Darüber hinaus kann es als Ligand positive Ladungen stabilisieren und tritt daher in Konkurrenz zu Oleat und Chlorid-Ionen, wobei TOP durch die drei Alkylreste am zentralen Phosphoratom einen sterisch anspruchsvolleren Liganden darstellt. Die Stoffmengen der Liganden in der Standardsynthese sind 6.4 mmol Ölsäure, 4.6 mmol Oleat koordiniert an Blei(II)-Kationen, 224 µmol TOP und 58 µmol Lithiumchlorid. Nebenreaktionen, wie die Anhydrid-Bildung der Carbonsäure durch die Oxophilie des Phosphors im TOP, können nicht ausgeschlossen werden,

scheinen aber nicht so bedeutend zu sein wie bei der Freisetzung von Ionen aus Halogenalkanen.<sup>154</sup> Vielmehr kann TOP als einzige Quelle einer möglichen Reduktion der Oberfläche und damit der Metallisierung der Nanodrähte dienen. Zahlreiche Berichte in der Fachliteratur verweisen auf die reduzierende Wirkung von TOP, welche die Grundlage der Verwendung als Lösungsmittel und Reagenz in der Herstellung von Vorläuferverbindungen der Chalkogenide bildet. Dabei reduziert und koordiniert TOP elementaren Schwefel, Selen oder Tellur zu den entsprechenden Anionen, welche dann in Gegenwart von Metallsalzen die entsprechende Metallchalkogeniden bilden. Diese Reduktion läuft bei der Synthese von Nanodrähten aus Bleisulfid nicht quantitativ ab, sodass eine durchgehende metallische Oberfläche aus elementarem Blei vorliegen könnte, allerdings ist eine teilweise Metallierung der Oberfläche wahrscheinlich. Die reduzierende Wirkung von TOP wird dabei auf "Verunreinigungen" in der Chemikalie, dem DOP (Dioctylphosphin), zurückgeführt, welches bei Temperaturen über 140 °C Blei(II)oleat zu Blei<sup>0</sup> reduzieren kann.<sup>164</sup> Diese Reaktion dauert zwar vergleichsweise lange (mehrere Stunden), kann aber bei entsprechend erhöhten Temperaturen wie in unserem Fall bereits bei kürzeren Reaktionszeiten ablaufen. Dabei könnten insbesondere die bleiterminierten {111}-Facetten, welche aufgrund der verbliebenen positiven Partialladung formal als Pb1+-Ionen vorliegen und durch Anionen koordiniert sind, durch das DOP zu Blei<sup>0</sup> reduziert werden.

Zur genaueren Untersuchung der Rolle des Phosphins in der Synthese wurde diese mit TOP in unterschiedlicher Reinheit (90 und 97 %), Tributylphosphin (TBP) und Triphenylphosphin (TPP) durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen sind in der Abbildung 3.37 dargestellt und zeigen in allen vier Fällen Nanodrähte, sowohl glatte als auch Zickzack-förmige, als Syntheseprodukt. Die Verwendung von Trioctylphosphinoxid (TOPO) anstelle des Phosphins resultierte in der Bildung von Nanopartikeln ohne ein- oder zweidimensionale Nanostrukturen und schließt somit die Ursache einer teilweisen Oxidation des TOP zu TOPO als mögliche Ursache von glatten oder Zickzack-Nanodrähten aus.

## Synthese von PbS-Nanodrähten





Die Reaktivität des Phosphins ist aufgrund der Abschirmung des zentralen Phosphoratoms und dessen freien Elektronenpaars als reaktives Zentrum durch den Raumanspruch der Alkyl- bzw. Aryl-Ketten abhängig. Dabei gilt, dass die Reaktivität mit zunehmender Alkylierung (R) am Phosphin abnimmt:

$$\mathsf{PH}_3 > \mathsf{RPH}_2 > \mathsf{R}_2\mathsf{PH} > \mathsf{R}_3\mathsf{P}.$$

Alle drei verwendeten Phosphine sind dreifach alkyliert, daher unterscheidet sich die Reaktivität hauptsächlich durch den Raumanspruch der Alkylreste, wobei die Butylreste des TBP weniger Raum beanspruchen als die Octylreste, und diese weniger als die Phenylreste:

## TBP < TOP < TPP.

Somit ergeben sich der Zugang zum freien Elektronenpaar am Phosphoratom und damit die Reaktivität des Phosphins in sterischer Hinsicht in genau umgekehrter Reihenfolge.

Zickzack- und glatte Nanodrähte wurden mit äquivalenten Stoffmengen an TOP, TBP und TPP erhalten. Die Versuchsreihe zeigt, dass ein sterisch anspruchsvoller Ligand wie die dreifachalky-

lierten Phosphine eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Nanodrähte spielen, jedoch nicht in welcher Form genau. Hier könnten Untersuchungen mit einfach oder zweifach alkylierten Phosphinen Aufschluss geben, da das Phosphinoxid keine Nanodrähte lieferte. Dieses ist in sterischer Hinsicht dem TOP sehr ähnlich, sodass dies als alleiniger Grund rausfällt, dagegen sind die Unterschiede in der Funktionalität und Reaktivität zum TOP deutlich größer.

Die besondere Rolle der Ölsäure in der Synthese von PbS-Nanostrukturen wurde bereits im Abschnitt der Nanorahmen erläutert (siehe 3.1.4), wobei die Tabelle 5 auf Seite 60 bei der Synthese von PbS-Nanodrähten ebenfalls von Relevanz ist. Die Änderung im Verhältnis von freier Ölsäure und Oleat zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Synthese von PbS-Nanodrähten. Dies ist an den resultierenden Nanodrähten bei einer Erhöhung der Ölsäure im Bereich von 2.0 zu 10.5 ml zu erkennen, die im Folgenden diskutiert werden sollen und deren TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.38 dargestellt sind. Unterhalb von 3.5 ml Ölsäure (A-C) entstehen überwiegend glatte Nanodrähte, welche allerdings auch Anzeichen für eine wellige Oberfläche zeigen. Entsprechend der zuvor diskutierten Ergebnisse resultiert dies voraussichtlich aus dem einsetzenden Reifungsprozess oder einer nicht ausgeprägten Facettenbildung. Im XRD weisen die Nanodrähte mit 2 ml Ölsäure den intensivsten Reflex bei 30 ° auf, welcher mit der <200>-Zonenachse für den Typ II der glatten Nanodrähte repräsentativ ist. Darüber hinaus fällt auf, dass die Nanodrähte vergleichsweise dünn sind. Dies spiegelt sich in der Reflexverbreiterung im XRD wieder (Abbildung 3.39) und ist auch in den TEM-Aufnahmen zu erkennen.

# Synthese von PbS-Nanodrähten



**Abbildung 3.38:** TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichen Ölsäure Volumina (2.0 ml (A); 2.5 ml (B); 3.0 ml (C); 3.5 ml (D); 4.0 ml (E), 5.0 ml (F); 7.0 ml (G) und 10.5 ml (H)).

Mit zunehmender Ölsäure in der Synthese nimmt das Auftreten der Zickzack-förmigen Oberfläche und der Durchmesser der Nanodrähte zu. Mit Zunahme der Ölsäure nimmt auch der Zeitraum zwischen Injektion der Schwefelquelle und dem Farbumschlag zu schwarz, welcher die Bildung von Bleisulfid anzeigt, in der Synthese zu. Während bei 2 ml Ölsäure ein rascher Farbumschlag nach 10 s zu verzeichnen war, nahm dieser bei 3.5 ml auf ca. 45 s zu und konnte bei 10.5 ml nicht genau bestimmt werden, da die Lösung sich nur sehr langsam dunkler färbte. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die beeinflusste Reaktivität der Ausgangsverbindungen, wobei die thermische Zersetzung des Thioureas weniger davon beeinflusst sein sollte. Vielmehr scheint die Reaktivität der Blei(II)-Kationen verringert zu sein. Davon ausgehend, dass das Blei(II)oleat in der mizellularen Ölsäure-Phase verteilt ist, erscheint dies wahrscheinlich, da die effektive Konzentration in dem strukturgebenden Template verringert ist. Die Zusammenlagerung von Monomeren und ersten gebildeten Bleisulfid-Keimen, welche noch keine Absorption des Lichts zeigen, ist daher kinetisch gehemmt. Dies erklärt auch die längere Verfügbarkeit von Monomeren und die damit einhergehende länger anhaltende Wachstumsphase zu insgesamt weniger aber dafür dickeren Nanodrähten.



**Abbildung 3.39:** XRD-Daten der Syntheseprodukte bei Verwendung von unterschiedlichen Volumina an Ölsäure im Bereich von 2-10 ml. Neben den Galena-Reflexen bei 25.8°, 30.0°, 43.0°, 50.9°, 53.4°, 62.4°, 68.8° und 71.0° liegen bei mehr als 3.5 ml Ölsäure weitere Reflexe bei 16.8°, 20.2° und 41.1° vor.

#### Synthese von PbS-Nanodrähten

Der Umstand, dass ab einem Volumen von 3.5 ml Ölsäure (D-H) zickzack-förmige Nanodrähte entstanden und diese bei fortschreitendem Wachstums zu dickeren Drähten auch ihre {111} facettierte Oberfläche beinhalten, lässt darauf schließen, dass die Verfügbarkeit von Monomeren in der Reaktionslösung einen entscheidenden Einfluss auf den thermischen Reifungsprozess und die Bildung der Zickzack-Nanodrähte hat. Die Vermutung liegt nahe, dass abhängig von der Konzentration an Monomeren in der Reaktionslösung eine Reifung in Form von Auflösung der {111}-Facetten, wie bei längerer Reaktionszeit und höheren Temperaturen bereits diskutiert, oder durch Wachstum ein Ausbilden eben dieser Facetten stattfindet. {111}-Facetten wären dabei durch die Chlorid-Liganden in allen Fällen hinreichend stabilisiert.

Das Fehlen der zickzack-förmigen Nanodrähte bei geringeren Ölsäure-Mengen könnte somit auf den Umstand zurückgeführt werden, dass schnell viele Nanodrähte gebildet werden und nicht genug Monomere zum anschließenden Wachstum und Ausbilden der Zickzack-Form vorhanden sind. Dementsprechend sind Untersuchungen zur Konzentration und Verfügbarkeit der Monomere als auch zur weiteren Optimierung der Synthese hinsichtlich der Ausbeute an zickzackförmigen Nanodrähten interessant. In Abbildung 3.40 sind TEM-Aufnahmen von Proben dargestellt, die während der Reaktion entnommen wurden. Die Entstehung der Zickzack-Form kann in der frühen Phase der Reaktion durch die Entnahme einer Probe zum Zeitpunkt des Farbumschlags zu schwarz (A) beobachtet werden. Eine weitere Probenentnahme nach ca. 30 Sekunden (B) zeigt dagegen die Veränderung mit der Zeit, insbesondere im Durchmesser der Nanodrähte.



**Abbildung 3.40:** TEM-Aufnahmen der entnommenen Proben zum Zeitpunkt des Farbumschlags (A) und 30 Sekunden danach (D). Elektronen-Beugungsbild (C) der in (B) dargestellten Position der Probe (A).

Neben der Zunahme des Durchmessers von ca. 5 nm auf ca. 30 nm zeigt die erste Probe kürzere Fragmente von Nanodrähten, während nach 30 Sekunden Reaktionszeit bereits die mikrometerlangen Nanodrähte gebildet sind. Die Anlagerung der Nanodrahtfragmente in (A) in Reihen kann ein Hinweis auf ein organisches Template sein, welches das anisotrope Wachstum oder die orientierte Anlagerung in röhren- oder wurmähnlichen Mizellen zum Nanodraht dirigiert. Anisotropes Wachstum selbst, also ein einzelnes Partikel das aufgrund der unterschiedlichen Facetten-Energie durch Passivierung in die Kristallrichtung unterschiedlich schnell wächst, kann dagegen fast ausgeschlossen werden. Es wird zwar mit der Zeit korreliert eine Längenänderung beobachtet, allerdings müsste der "ältere" Bereich des Nanodrahtes im Durchmesser zunehmen, da hier mehr Zeit zum Wachstum zur Verfügung stand als an dem "jüngeren" Ende des Drahtes. Dies wurde jedoch nie für die hier beschriebenen PbS-Nanodrähte gefunden, wodurch ein nicht klassisches Wachstum durch Aggregation angenommen wird, wobei die entstandenen Nanodrähte dann im weiteren Reaktionsverlauf in der Dicke wachsen.

Die dunkle Wolke in Abbildung 3.40 D bestätigt zu diesem Zeitpunkt vorliegende Monomere oder kleine Partikel, welche die Ausbildung und das Wachstum der {111}-Facetten ermöglichen. Das Beugungsbild (C) des in (B) dargestellten Bereiches zeigt zudem ein Punktmuster. Die drei Nanodrähte besitzen die gleiche kristallographische Orientierung mit der {110}-Zonenachse und {100}-Wachstumsrichtung wie die des Zickzack-Typs. Die Wolken aus kleinen Punkten um die Nanodrähte in (A) und (D) sind ein Hinweis darauf, dass diese sehr kleinen Partikel als Monomere dienen könnten und sich im Wachstumsprozess an die Nanodrähte anlagern. Dabei bewirken diese kein Ringmuster in der Elektronenbeugung, wie für willkürlich angeordnete Nanopartikel zu erwarten ist. Als Ursache könnte eine unzureichende Kristallinität in diesen kleinen Partikeln oder eine präferierte Orientierung entsprechend der Zickzack-Nanodrähte sein. Hierzu müsste neben derselben Zonenachse auch die absolute Orientierung in der Ebene gleich sein, was statistisch gesehen sehr unwahrscheinlich ist. Es ist daher anzunehmen, dass diese Wolken amorphes Bleisulfid enthalten, welches als Reservoir für weiteres Wachstum der Nanodrähte dient. Ob dabei kleine Partikel bzw. Keime an der Oberfläche der Nanodrähte verschmelzen oder diese sich auflösen und gebildete Monomere an die Oberfläche der Nanodrähte diffundieren ist dabei nicht abschließend geklärt.

#### 3.3.5 Konzentrationen

Anhand der Ergebnisse zur Ölsäureänderung ist eine mögliche Ursache der Bildung von Zickzackund glatten Nanodrähten, dass sich zunächst Nanodrähte bei hoher Monomer-Konzentration bilden und dann die Facetten der Zickzack-Nanodrähte wachsen. Dabei bleibt die Ursache der Ausbildung von zwei unterschiedlichen Typen von Nanodrähten mit unterschiedlichen Wachstumsrichtungen jedoch ungeklärt. Hier könnte eine Abhängigkeit zu der vorherrschenden Monomer-Konzentration vorliegen, sodass bei niedriger bzw. hoher Konzentration die {112} für glatte oder {200} für die Zickzack-Wachstumsrichtung bevorzugt wird.

Um sich diesen Fragestellungen zu widmen, wurde die Reaktionslösung verdünnt und das Nachinjizieren des Schwefelvorläufers zur nachträglichen Erhöhung der Monomer-Konzentration untersucht. Zunächst wurde eine allgemeine Änderung aller Konzentrationen durchgeführt, indem das Lösungsmittel DPE im Vergleich zur Standard-Synthese mit 10 ml DPE verringert bzw. erhöht wurde. Die TEM-Aufnahmen der entsprechenden Synthesen sind in der Abbildung 3.41 zusammengefasst. Die zugehörigen XRD-Daten der Verdünnungsreihe sind zur Veranschaulichung in Abbildung 3.42 zusammen aufgetragen.

## Synthese von PbS-Nanodrähten



Abbildung 3.41: TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichen Lösungsmittelvolumina und damit der Konzentrationen aller Komponenten. Im Vergleich zur Standard-Synthese mit 10 ml DPE (C) wurde das Volumen auf 3.5 ml (A) und 6.5 ml (B) verringert und auf 13.5 ml (D), 17 ml (E) und 23.5 ml (F) erhöht.

Im Bereich von 3.5 ml bis 13.5 ml DPE (Abbildung 3.41 A-D) ist durch eine stete Verringerung des Lösungsmittels und damit Erhöhung der Konzentrationen kein signifikanter Unterschied in den TEM-Bildern auszumachen, bezogen auf das Auftreten von glatten oder Zickzack-Nanodrähten. Die XRD-Daten dagegen lassen eine Abnahme der glatten Nanodrähte vermuten,

was einen weniger intensiven {111}-Reflex bei 26 ° erklären könnte. Außerdem zeigen die hohen Konzentrationen, ähnlich wie eine Erhöhung des Ölsäurevolumens, zusätzliche Reflexe bei 17, 20 und 41 °. Die Ursache dieser Reflexe scheint also in der Ölsäure begründet zu sein.

Eine Verdünnung der Synthese um den Faktor 2 auf insgesamt 27 ml Reaktionsvolumen durch die Zugabe von insgesamt 23.5 ml DPE (Abbildung 3.41 F) lieferte jedoch zunehmend wellige Nanodrähte. Dies spiegelt sich auch in den intensiveren {200}-Reflex im XRD wider.



**Abbildung 3.42:** XRD-Daten der Synthesereihe mit unterschiedlichen DPE-Volumina, von unten nach oben von 3.5 ml auf 23.5 ml zunehmend.

Der Trend, mit zunehmender Verdünnung eher wellige Nanodrähte zu erhalten, könnte ähnlich gelagert sein, wie die allgemeine Reifung der zickzack-förmigen Nanodrähte zu eher welligen. Die Umstände, die zu einer 1D-Produktbildung mit sowohl glatten als auch Zickzack- bzw. welligen Nanodrähten führen, bleiben im betrachteten Konzentrationsbereich von Änderungen unbeeinflusst. Durch die Verdünnung erhöht sich allerdings die Löslichkeit des Materials in der heißen Reaktionslösung, sodass eine schnellere thermische Reifung zu erwarten ist. Diese führt bei zunehmender Verdünnung zu einem Anstieg des Anteils an welligen Nanodrähten. Der Anteil an glatten Nanodrähte zu den zickzack-förmigen scheint im Bereich von 13.5 zu 3.5 ml abzunehmen und die Ursache in der Konzentrierung der Ölsäure zu liegen, ohne dabei das Verhältnis von Ölsäure und Blei(II)oleat zu verändern, wie normalerweise bei der Änderung des OA-

Volumens. Der Durchmesser der Nanodrähte scheint durch die Konzentrationsänderung nicht sonderlich beeinflusst, wobei die 3.5 ml DPE-Synthese als einzige dickere Nanodrähte lieferte. Dies deckt sich ebenfalls mit dem experimentellen Fund einer Erhöhung der Ölsäure in der Synthese.

Mit zunehmender Verdünnung konnte eine längere Zeitspanne bis zum Farbumschlag festgestellt werden, ähnlich der Erhöhung des Ölsäurevolumens. Diese nahm von 10 s bei 3.5 ml bis 20 s bei 10 ml und letztendlich 40 s bei 23.5 ml zu. Eine hohe Konzentration an Monomeren begünstigt normalerweise eine schnellere Keimbildung und schnelleres Wachstum. Wie im Fall der Ölsäure würde daher eine Verdünnung zur kinetischen Hemmung führen und damit zu einem langsameren Wachstum zu insgesamt dickeren Nanodrähten. Hier dagegen nimmt der Durchmesser ab, wodurch eine differenzierte Betrachtung notwendig wird. Während das Oleat/Ölsäure-Verhältnis die Art und Zusammensetzung des mizellularen Template beeinflusst, ändern diese sich bei der Verdünnung mit DPE kaum merklich. Die Umgebung der tubulären Mizellen an sich, die bei einer geringen Verdünnung zusammengelagerte hexagonale Überstrukturen bilden und bei entsprechendem Verdünnungsgrad voneinander isoliert vorliegen, ist dagegen wesentlich durch das Lösungsmittel beeinflusst. Eine Verdünnung begünstigt daher den Austausch der Oberfläche der Nanodrähte mit dem Reaktionsmedium in Form der Ad- und Desorption von Monomeren und Liganden im Rahmen der zuvor diskutierten thermischen Reifung von zickzack-förmigen Nanodrähten zu jenen mit einer wellenartigen Oberfläche.

Neben der Verdünnung der Reaktionslösung wurde das Verhältnis von Blei zu Schwefel in der Synthese variiert, indem die Menge an Thiourea verändert wurde. Die TEM-Aufnahmen dieser Synthesereihe sind in der Abbildung 3.43 dargestellt. Die Änderung der Ausgangmenge an Blei(II)acetat bewirkt, wie im Abschnitt zur Ölsäure bereits diskutiert, auch gleichzeitig eine Änderung der Oleat-Menge und frei vorliegenden Ölsäure. Daher wurde dieser Parameter stets konstant gehalten und das Volumen der TU-DMF-Lösung variiert. DMF als Lösungsmittel hat dabei keinen feststellbaren Einfluss auf die Synthese und verdampft in den geringen Volumina zügig. Die Veränderung des Blei/Schwefel-Verhältnisses wurde stets im Bereich eines deutlichen Bleiüberschusses gehalten und reicht von 550:1 bis 34:1.



**Abbildung 3.43:** TEM-Aufnahmen der Synthesen mit unterschiedlichem Pb/S Verhältnis, in dem das Volumen der TU-DMF Lösung von 50  $\mu$ l (A), auf 100  $\mu$ l (B), 200  $\mu$ l (C), 300  $\mu$ l (D), 500  $\mu$ l (E) und 800  $\mu$ l (F) erhöht wurde.

Im Bereich von 500 und 800 µl der TU-DMF Lösung (E und F) entstehen überwiegend Nanopartikel mit vereinzelten glatten Nanodrähten dazwischen. Dies entspricht in den Grundzügen den experimentellen Befunden der Untersuchungen an PbS-Nanoblättern. Dabei stehen den zunächst gebildeten Nukleationskeimen genügend Monomere zum anschließenden thermodynamischen Wachstum zu facettierten Nanopartikeln zur Verfügung, sodass der kinetisch bevorzugte Reaktionspfad über die orientierte Anlagerung nicht eingeschlagen wird. Im Bereich von 200-300 µl TU-DMF Lösung entstehen die gewohnten Nanodrähte mit einem hohen Anteil der zickzack-förmigen Nanodrähte. Wird das Volumen an TU-DMF Lösung auf 100 und 50 µl verringert sind zunehmend dünne und glatte Nanodrähte auszumachen. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in den XRD-Daten wieder (Abbildung 3.44) und deckt sich mit der Verringerung der Ölsäure und der Hemmung einer anschließenden Wachstumsphase zu dickeren aber auch facettierten Nanodrähten. Allerdings liegt die Ursache in diesem Fall im Mangel an Monomeren, die zum weiteren Wachstum benötigt werden.



**Abbildung 3.44:** XRD-Daten im Bereich von 10 – 90° der Synthesen mit variiertem Pb/S Verhältnis, indem das Volumen der TU-DMF-Lösung im Bereich von 0.05 ml bis 0.8 ml verändert wurde.

#### 3.3.6 Zusammenfassung Nanodrähte

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde die Synthese von mikrometerlangen 1D-PbS-Nanodrähten beschrieben, wobei stets zwei Typen, einmal glatte und einmal zickzack-förmige Nanodrähte, erhalten wurden. Die Untersuchungen zu einzelnen Reaktionsparametern und deren Einfluss auf die Produktbildung wurden anhand bereits bekannter Entstehungsprozesse diskutiert. Demnach erfolgt zunächst eine Bildung von dünnen Nanodrähten nach der orientierten Anlagerung in einer Dimension, wobei diese dann abhängig vom Ligandensystem im Durchmesser wachsen und Facetten ausbilden. Halogenid-Ionen sind dabei maßgeblich an der Produktbildung beteiligt und können zum Einstellen der Dimensionen von kolloidalem PbS genutzt werden, wie bereits für deren Analogon, die Halogenalkane, gezeigt.<sup>91</sup> Phosphine in Form von TOP sind essentiell in der Synthese der Nanodrähte und könnten als sterisch anspruchsvoller Ligand die Ausbildung der tubularen Mizellen als strukturgebendes Template beeinflussen. Der Vergleich mit anderen Phosphinen zeigte aber auch, dass die Reaktivität des Phosphins entscheidend ist und weitere Untersuchungen in diese Richtung folgen könnten. Eine wichtige Rolle wird der Ölsäure als strukturgebendem Template zur Mizellenbildung zugeschrieben. Dabei wirken sich Änderungen aufgrund der komplexeren Verhältnisse von Ölsäure und dessen Carboxylat auch auf das weitere Wachstum der Nanodrähte aus. Dieses Wachstum von zunächst sehr dünnen (< 10 nm) Nanodrähten zu zickzack-förmigen ist in der Aufklärung der unterschiedlichen Eigenschaften zu glatten Nanodrähten von elementarer Bedeutung. Denn dieses Wachstum der Drähte, bei Abwesenheit von metallischen Blei-Bindungen oder erhöhten Bleigehalten an der Oberfläche bzw. den Kanten (EELS, XEDS und XPS), beweist, dass nur die Strukturierung der Oberfläche mit bleiterminierten {111}-Facetten als einzig mögliche Erklärung übrigbleibt. Diese führen laut Computersimulationen zu metallischen Zuständen im halbleitenden PbS.

In dieser Arbeit wurden PbS-Nanostrukturen vorgestellt, die durch die Wahl der Reaktionsbedingungen in ihrer Form kontrolliert werden können. Im ersten Abschnitt wurde die gezielte Synthese von 2D-Nanorahmen untersucht, welche bereits als Nebenprodukte in früheren Arbeiten auftauchten. Dabei wurde zunächst ein thermischer Reifungsprozess identifiziert, welcher bei 2D-Nanoblättern zur Ausbildung eines dickeren Randes führt. Die Entstehung dieser Nanorahmen wurde anhand verschiedener Reaktionsbedingungen untersucht und optimiert. Da die Nanorahmen die direkte Vorlage der späteren Nanoringe darstellen, wurden diese hinsichtlich der Form, der Kanten, des Höhenprofils und der Größe über empirisch ermittelte Reaktionsparameter optimiert. Bei der ursprünglichen Verwendung von Halogenalkanen konnte eine Nebenreaktion identifiziert werden, welche abhängig von der Konzentration, Zeit und Temperatur Halogenid-Ionen liefert. Diese wurden anschließend als maßgebliche Parameter für den ablaufenden Reifungsprozess zu Nanorahmen festgestellt. Die Komplexität der Nanorahmen im Höhenprofil spiegelt sich dabei auch in der Synthesevorschrift selbst wider. Diese ist in ihrer Durchführung durch die direkte Verwendung von Halogenidsalzen einfach gehalten, jedoch bilden die einzelnen Komponenten ein komplexes und labiles System, wie der Reifungsprozess von zunächst kinetisch gebildeten Nanoblättern zu Nanorahmen und zuletzt sogar Nanoringen zeigt. Dabei spielten zunächst eine orientierte Anlagerung in zwei Dimensionen die entscheidende Rolle, um die 2D-Nanoblätter/Nanorahmen zu erhalten. Hier wurde die Ölsäure als wichtiger Parameter gefunden, wobei die Rolle des Halogenalkans als weiteren Liganden in der Synthese auch von Halogenid-Ionen bzw. Aminen übernommen werden kann. Bei der thermischen Reifung spielt dagegen die Kombination von Ölsäure und Chlorid-Ionen die entscheidende Rolle, wie bei der Verwendung von Aminen deutlich wurde. Der Ätzprozess der Nanorahmen zu Nanoringen kann dann als intensivierter Reifungsprozess aufgefasst werden, wobei durch die Manipulation des Ligandensystems das dünnere Zentrum der Rahmen aufgelöst wird, während die dickeren Randbereiche weiterwachsen. Hier erwies sich neben der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und der Reaktivität der notwendigen Halogenid-Ionen ein gewisser Höhenunterschied zwischen dickerem Rand und dem mittleren Bereich der Nanorahmen als besonders wichtig. Sind die Nanorahmen insgesamt dicker und die Höhendifferenz gering, so ist das Ätzen

zu Nanoringen kaum realisierbar. Auf der anderen Seite bieten lateral größere Nanorahmen den Nachteil, dass die Zersetzung nicht einheitlich an einem großen Nanorahmen abläuft und keine klar definierten Produkte liefert. Die Bedingungen eines erfolgreichen Ätzens zu Nanoringen sind stark von den eingesetzten Nanorahmen abhängig und bedürfen empirisch angepasster Reaktionsparameter.

Im zweiten Abschnitt wurde die Synthese von PbS-Nanodrähten genauer untersucht. Diese lieferte zwei Typen von Nanodrähten, die glatten und die Zickzack-Nanodrähte. Die Entstehung dieser Nanodrähte wurde systematisch anhand verschiedener Reaktionsparameter untersucht, um die unterschiedlichen Eigenschaften im elektrischen Transport dieser Nanodrähte zu erklären. PbS-Zickzack-Nanodrähte zeigten im Gegensatz zu den glatten, und für das Material PbS untypische, metallische Transporteigenschaften. Daher wurden die Nanodrähte zunächst auf metallische Bleiphasen untersucht, wobei keinerlei Anzeichen einer solchen Schicht gefunden wurden. Hier besteht nach wie vor die Möglichkeit, dass die Sensitivität der Methoden nicht ausreicht, um eine atomare metallische Bleischicht zu detektieren.

Die Entstehung der Nanodrähte konnte anhand von TEM-Proben untersucht werden und legt ein Wachstum von zunächst dünnen, über orientierte Anlagerung gebildeten Nanodrähten zu dickeren Drähten, welche aufgrund des Ligandensystems eine {111}-Facettierung aufweisen, nahe. Auch hier sind Ölsäure und Halogenid-Ionen wesentlich an der orientierten Anlagerung und weiteren Wachstumsprozessen beteiligt. Die Rolle des Phosphins (TOP), welches erheblichen Einfluss auf die Entstehung der Nanodrähte hat, konnte nicht im Detail geklärt werden, jedoch lassen die Untersuchungen sowohl eine Regulierung der Reaktivität von Blei und Schwefel als auch einen Einfluss in der Strukturgebung als soft template vermuten.

Es konnten bei 1D-Nanodrähten und 2D-Nanoblättern entsprechende Zickzack-Oberflächen erhalten werden, welche einen großen Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften des Materials hatten und in beiden Fällen zu metallischen Eigenschaften führten. Die Ansätze zur Synthese der unterschiedlichen PbS-Nanostrukturen sind sich sehr ähnlich, was sich auch in den Parallelen der Synthesevorschrift wiederspiegelt. So basieren die Zickzack-Strukturen auf einem strukturgebenden Template, welches die Dimensionen der Nanostrukturen auf eine oder zwei beschränkt, gefolgt von einer orientierten Anlagerung zu ersten Nanostrukturen (2D-Nanoblätter oder 1D-Nanodrähte). Diese werden im Fall von Nanoringen durch eine thermische

116

Reifung in ihrer Morphologie verändert, gefolgt von einem Ligand-kontrollierten Wachstum zur Zickzack-Struktur. Die Zwischenprodukte, ohne entsprechende {111}-Facetten, können im Fall der Ringe isoliert und durch entsprechende Probennahme auch bei Nanodrähten gefunden werden. Die Auswirkungen der Zickzack-Oberfläche sind in beiden Strukturen eine Änderung der elektrischen Transporteigenschaften von den zu erwartenden halbleitenden zu metallischen Eigenschaften. Dabei lassen die Unterschiede in der Synthese dieser Strukturen nur noch die Oberfläche als mögliche Ursache zu.

Die Synthese von 1D- und 2D-Nanostrukturen aus einer kubischen isotropen PbS-Kristallphase und die Möglichkeit einer Formkontrolle stellt zudem ein bedeutendes Ergebnis dar. So bietet die in dieser Arbeit vorgestellte Syntheseroute von Nanoblättern über Nanorahmen zu Nanoringen die Möglichkeit, auch auf andere Materialien mit kubischem Kristallsystem übertragen zu werden.

Conclusion

# 5 Conclusion

This thesis examines the synthesis of PbS nanostructures and the means to control both their shape and dimensionality. The first section deals with the synthesis of 2D nanoframes, which were found as a byproduct of PbS nanosheet synthesis. A thermally induced ripening process was identified as leading to thicker edges on previously formed nanosheets. The formation of nanoframes was investigated and optimized by changing the reaction conditions of those frames being the direct template for later etched nanorings. Therefore, they had to fulfill the requirements of a defined shape, size and surface. In the original approach a halogenated hydrocarbon was used, but by varying the temperature, time and concentration a halide ion release was found. These ions are crucial for the thermal-induced ripening process. The presented synthesis became easy to handle when halide salts were used directly, but the system remains quite complex, unstable and unpredictable, as can be seen in the transition from kinetically formed sheets to frames and finally rings. First, there is the formation of kinetically formed 2D nanostructures, where oleic acid as a ligand is important. The oriented attachment itself can be triggered by halogenated hydrocarbons, halide ions or even amines. The thermal-induced ripening (as the second process) strongly depends on the relation between oleic acid and halide ions and the temperature. The subsequent etching into nanorings can be regarded as an intensified ripening, while manipulation of the ligand system leads to dissolution of the prone center and growth of the already thicker edges at the same time. All these processes can be addressed by the common synthesis parameters like temperature, time and the ligand system. Therefore, parameters have to be adjusted empirically and carefully to obtain PbS nanorings. Thus, the difference in height between the center of the frame and its thicker edges was found to be important for a successful etching attempt. The etching of thick nanoframes with only a small height difference could not be realized so far. On the other hand, when nanoframes possess large lateral dimensions the etching is inhomogeneous on a large scale resulting in undefined nanostructures. Therefore, the etching conditions are directly related to the nanoframes' geometry and have to be adjusted empirically.

The second section deals with the synthesis of 1D nanowires, which occur as flat shaped wires and zigzag shaped wires in a single synthesis. The formation of these two types was investigated

119

#### Conclusion

in detail to clarify why the latter show abnormal metallic behavior in electrical transport measurements. Accordingly the synthesized nanowires were characterized in terms of an existing metallic lead shell. Since there were no hints for a metallic lead shell, the results of nanowire characterization suggest the lead-terminated {111} facets of PbS nanowires to be responsible for the observed metallicity. The formation was followed by TEM. Thin nanowires, formed by oriented attachment, grew thicker while developing the aforementioned zigzag shape as time passed. For all nanowire syntheses the ligands are oleic acid and halide ions, but TOP was found to be essential as well. Here it remains unclear why exactly TOP has to be introduced, but a regulation of Pb and S reactivity and change in micellar phase are expected to play a role.

In addition to the zigzag nanowires, nanorings were modified in this process to acquire a zigzag shape. In general, both synthesis approaches show strong similarities. In both cases a template directs the oriented attachment into either one or two dimensions, followed by a ligand-mediated growth of {111} facets. Nanorings with a zigzag shape show metallic transport characteristics in first measurements, supporting the stated hypothesis of shape determining the metallicity. The additional growth phase was added after etching to nanorings with a higher halide ion concentration. Conclusively, it was not unexpected to find {111} facets occurring at the nanoring surface, since the synthesis parameters are similar to the zigzag nanowires synthesis.

The synthesis of 1D and 2D nanostructures of isotropic cubic phase PbS, together with the opportunity to adjust their shape and transport behavior is an important result for the nanoscience community. The presented synthesis route from sheets to frames and rings should be applicable to other cubic phase systems, as the driving forces are not exotic. Nonetheless, the empirical adjustments of the reaction parameters is expected to be quite challenging.

# 6 Experimenteller Teil

Die allgemeine Vorgehensweis zur Synthese der in dieser Arbeit hergestellten PbS-Nanostrukturen ist nachfolgend dargestellt. Die synthesestrategischen Änderungen zur Untersuchung der Einflüsse einzelner Reaktionsparameter und die Kontrollversuche zu aufgestellten Theorien der ablaufenden Prozesse in der Entstehung sind in den Unterkapiteln der thematisierten Nanostrukturen mit angegeben, sofern diese von der Standardprozedur abweichen. Die Synthese von PbS-Nanostrukturen basiert auf der Arbeit von Thomas Bielewicz<sup>89–91</sup>, welcher intensiv an der von Constanze Schliehe<sup>40</sup> publizierten Synthese von PbS-Nanoblättern arbeitete.

## 6.1 Chemikalien

Liste der verwendeten Chemikalien, deren Reinheit und Bezugsquelle. Falls nicht anders angegeben, wurden diese unter Raumluft und Raumtemperatur gelagert.

1,1,2-Trichlorethan (97 %, Sigma-Aldrich), 1-Chlortetradecan (98 %, Sigma-Aldrich), 1-Bromtetradecan (97 %, Sigma-Aldrich), 1-Octadecen (90 %, Sigma-Aldrich), 2-Propanol (99.7 %, VWR), Aceton (>99 %, CHEMSOLUTE), Acetonitril (99.95 %, VWR), Ammoniumbromid (99 %, Sigma-Aldrich), Ammoniumchlorid (99 %, Prolabo), Blei(II)acetat-Trihydrat (>99.99 %, Sigma-Aldrich), Blei(II)chlorid (99.999 %, Chempur), Blei(II)oleat (eigene Herstellung), Blei(II)oxid (99.999 %, Sigma-Aldrich), Blei(II)sulfid (eigene Herstellung), Cetyltrimethylammoniumchlorid (98 %, Sigma-Aldrich), Chloroform (99 %, VWR), Diphenylether (99 %, Sigma-Aldrich), N,N-Dimethylformamid (99.8 %, Sigma-Aldrich, in Glovebox gelagert), Essigsäure (99.7 %, Sigma-Aldrich), Ethanol (96 %, VWR), Heptylamin (99 %, Sigma-Aldrich), Lithiumbromid (100 %, Merck), Lithiumchlorid (99 %, Sigma-Aldrich), Lithiumiodid (100 %, Merck), Natriumhydroxid (97 %, Grüssing), Natriumoleat (90 %, Carl Roth), Oleylamin (70 %, Sigma-Aldrich), Ölsäure (>90 %, Simga-Aldrich), Salzsäure (37 %, VWR), Schwefel (100 %, Sigma-Aldrich), Tetrachlorethylen (99 %, VWR), Thioacetamid (99 %, Acros), Thiourea (99 %, Alfa Aeser), Tributylphosphine (97 %, Sigma-Aldrich, in Glovebox gelagert), Trioctylphosphin (97 %, abcr; 90 %, Sigma-Aldrich, in Glovebox gelagert), Trioctylphosphinoxid (100 %, Merck), Triphenylphosphin (99 %, Acros), Toluol (99.5 %, VWR) wurden wie vom Hersteller erhalten verwendet.

Experimenteller Teil

# 6.2 Synthese von PbS-Nanostrukturen

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Ein Dreihalskolben (4) wird an einen Rückflusskühler (6) angebracht, der über ein Überdruckrückschlagventil an einen Stickstoff-Vakuum-Verteiler angeschlossen ist (7). Die weiteren Hälse des Kolbens werden mit einem Temperaturfühler (8) aus Glas und einem Septum (5) verschlossen. Über den Temperaturfühler misst das Heizelement (8) die Temperatur in der Reaktionslösung und regelt diese über einen Heizpilz (3). Unterhalb des Heizpilzes befindet sich ein Magnetrührer (2) auf einer Hebebühne (1). Der ganze Aufbau befindet sich in einer Metallwanne in einem Digestorium.



**Abbildung 6.1**: Versuchsaufbau mit Hebebühne (1), Magnetrührer (2), Heizpilz (3), Dreihalskolben mit Rührfisch und Septum (4), Septum mit Spritze (5), Rückflusskühler (6), Anschluss an Stickstoff-Vakuum-Verteiler und Überdruckrückschlagventil (7), sowie Temperaturfühler mit Heizregler (8).

In dem Dreihalskolben werden 860 mg (2.3 mmol) Bleiacetat-Trihydrat zusammen mit 3.5 ml (11 mmol) Ölsäure und 10 ml Diphenylether vermischt. Durch Rühren bei 70 °C entsteht eine klare Lösung, die anschließend unter Anlegen eines Vakuums von 0.1 – 0.5 mbar für mindestens 1.5 Stunden bei 70 °C weiter gerührt wird. Anschließend wird die Reaktionsapparatur unter Stickstoffatmosphäre gesetzt und die Reaktionstemperatur von 180-240 °C eingestellt. Bei Errei-

chen der gewünschten Reaktionstemperatur wird die gewünschte Menge des Lithiumhalogenids, gelöst in DMF, über das Septum injiziert. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Kanüle dabei in die Reaktionslösung taucht, damit keine Verpuffung der Lösung (Siedepunkt DMF 153 °C) zu Verlusten führt. Die schlagartige Injektion der Schwefelquelle, 0.2 ml einer 0.082 M TAA-DMF Lösung, erfolgte analog dazu. Die Synthese wird durch Entfernen des Heizpilzes beendet und die Reaktionslösung an der Raumluft auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Aufarbeitung der Synthese zur Reinigung der hergestellten Nanostrukturen erfolgte durch wiederholte Fällung durch Zentrifugation und anschließende Dispersion der Nanostrukturen in Toluol. Dabei wurde stets der Rückstand weiterverwendet und der Überstand verworfen. Im ersten Schritt wird die Reaktionslösung in ein verschließbares Zentrifugation-Röhrchen überführt und bei 2146 g für 3 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und das Präzipitat in 5 ml Toluol aufgeschlämmt. Dies wird weitere zwei Male wiederholt. Anschließend wird die Dispersion in ein Glasfläschchen überführt und gelagert.

### 6.2.1 Synthese von PbS-Nanorahmen

Die Synthese der Nanorahmen aus PbS wurde basierend auf der Synthesevorschrift für Nanoblätter (s. vorheriger Absatz) entwickelt. Dabei wurde, nachdem die Zersetzung der Halogenalkane und deren Freisetzung von Halogenid-Ionen als nicht vernachlässigbar erkannt wurden, insbesondere der gezielte Einsatz von Lithiumhalogeniden in der Synthese untersucht.

#### 6.2.2 Synthese von PbS-Nanoringen

Die Synthese von PbS-Nanoringen ist eine Weiterführung der Synthese von Nanorahmen mit einem anschließenden Ätz-Schritt. Das Ätzen zu Nanoringen ist dabei wesentlich auf Halogenidlonen zurückzuführen und wurde mit verschiedenen Halogenid-Salzen und Halogenalkanen durchgeführt. Diese wurden jeweils 15 s nach dem Farbumschlag in die Reaktionslösung injiziert. Die anschließende Reaktionszeit beträgt 5 Minuten, bis die Reaktionslösung an der Raumluft auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Die Modifikation zu zickzack-förmigen Nanoringen erforderte eine weitere Injektion von 200 μl der TAA-DMF Lösung während des Abkühlens bei 130 °C und anschließendem Rühren bei 130 °C für 10 Minuten, bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Experimenteller Teil

# 6.2.3 Synthese von PbS-Nanodrähten

PbS-Nanodrähte wurden nach der zuvor beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Abweichend wurden 0.1 ml (0.224 mmol) TOP nach dem Vakuum-Schritt hinzugefügt, 0,2 ml einer 0.3 M LiCl-DMF Lösung und 0.2 ml einer 0.09 M TU-DMF Lösung als Schwefelquelle verwendet. Die Reaktionszeit beträgt 90 s.

Die Aufarbeitung erfolgte insofern abweichend, als dass die Zentrifugation bei 6573 g für 5 Minuten durchgeführt wurde.

#### 6.3 Charakterisierungsmethoden

Der Fokus in dieser Arbeit lag in der Formkontrolle zu komplexeren Nanostrukturen. Daher wurden primär Methoden der Elektronenmikroskopie genutzt, um die Form und Größe der Nanostrukturen zu bestimmen. Ergänzt wurden diese Daten durch ein Höhenprofil aus den Messungen der Rasterkraftmikroskopie. Dagegen exemplarisch wurden spektroskopische Methoden eingesetzt, um spezielle Fragestellungen hinsichtlich des Bildungsmechanismus, der Oberflächenbeschaffenheit und der Materialidentifikation zu klären. Eine ausführlichere Beschreibung der elektrischen Charakterisierung der hergestellten Nanodrähte, insbesondere die Durchführung, befindet sich in der Dissertation von Mehdi Ramin.<sup>158</sup>

## 6.3.1 TEM

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem JEM-1011 der Firma JEOL aufgenommen, welches mit einem thermischen Emitter bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV arbeitet. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen (HRTEM), kombiniert mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX), wurden an einem Philips CM 300 UT mit einem thermischen Emitter bei 200 kV sowie einem EDAX DX-4 System angefertigt. Ebenfalls hochauflösende Bilder wurden am JEOL JEM 2200 FS, ausgestattet mit einem Feldemitter, CESCOR und CETCOR Korrektoren und einem JEOL JED-2300T EDX mit 50 mm2 Si(Li) Detektor, bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen, welches zusätzlich zur Analyse der Probe mittels Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) verwendet wurde.

### Verwendete Geräte:

JEOL JEM 1011 (LaB<sub>6</sub> mit 60 - 100 kV Beschleunigungsspannung; Probenhalter: Zweifachprobenhalter; SIS CCD Kamerasystem (1376x1032 Pixel))

**Philips CM 300 UT** (LaB<sub>6</sub> mit 200 - 300 kV Beschleunigungsspannung; EDX (SDD) für Elementzusammensetzung; Probenhalter: Doppelkipphalter / Low-Background Halter für Analytik; Gatan Multiscan CCD Kamera (1024x1024 Pixel))

JEOL JEM 2200 FS (FEG mit 80 - 200 kV Beschleunigungsspannung; zwei Cs-Korrektoren für STEM und TEM und damit eine Auflösung von 70 pm; in-column Filter (Omega Filter) für EFTEM

## Experimenteller Teil

und EELS mit einer Energieauflösung von 0.8 eV; EDX (Si(Li)) für Elementzusammensetzung und Verteilung; Probenhalter: Heizhalter für Hochtemperaturmessungen bis 1000°C, Kryohalter für Tieftemperaturmessungen bis ca. -180°C, Doppelkipphalter / Tomographiehalter mit Kippung bis +/- 80°, Low-Background Halter für Analytik)

# Probenpräparation:

Die gewaschenen Suspensionen von PbS-Nanostrukturen in Toluol wurden um den Faktor 3-5 mit Toluol verdünnt, sodass noch eine leichte Graufärbung der Lösung auszumachen war. Dann wurden 10 µl dieser Lösung auf ein Kupfernetz getropft, welches mit einem Kohlefilm überzogen ist. Mit einem Filterpapier wurde der Tropfen auf dem Kupfernetz aufgesogen und das an der Luft getrocknete Kupfernetz in einer Plastikschale bis zur Vermessung aufbewahrt.

# 6.3.2 AFM

AFM-Aufnahmen wurden am JPK Nanowizard System im Intermittent Contact Mode angefertigt.

## Verwendete Geräte:

**JPK Nanowizard III AFM** (Scanbereich 100 x 100 μm; Contact mode, Intermittent Contact mode) **JPK AFM NanoWizard** (Scanbereich 100 x 100 μm; Contact mode, Intermittent Contact mode)

# Probenpräparation:

Die gewaschenen Suspensionen von PbS-Nanostrukturen in Toluol wurden um den Faktor 3-5 mit Toluol verdünnt, sodass noch eine leichte Graufärbung der Lösung auszumachen war. Dann wurden 10 µl dieser Lösung auf Silizium-Substrat mit einer 300 nm Siliziumoxid-Schicht getropft und der Tropfen mit einem Filterpapier aufgesogen. Nach Trocknung an der Raumluft wurden ca. 2 ml Toluol auf das Substrat getropft und dieses anschließend mit Stickstoff trocken gepustet um überschüssige Organik abzuwaschen.

## 6.3.3 XRD

Es wurde ein Philips X'Pert PRO MPD Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie und Kupfer K- $\alpha$ -Strahlung mit einem K- $\alpha$ 2 zu K- $\alpha$ 1 Verhältnis von 0.5 und den zugehörigen Wellenlängen von 0.154056 nm (K- $\alpha$ 1) und 0.154439 nm (K- $\alpha$ 2) verwendet. Die Rohdaten wurden mit der

126
Software *PANalytical X'Pert HighscorePlus* ausgewertet, indem der Untergrund subtrahiert und die Reflexe mit Referenzkarten der ICCD-Datenbank verglichen wurden. Zur Abschätzung der Dicke der PbS-Nanostrukturen wurde die Scherrer-Gleichung verwendet.

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{HWB \cdot \cos \theta}$$

In der Scherrer-Gleichung sind D der Partikeldurchmesser, K ein Formfaktor (für sphärische Partikel  $\approx 0.9$ ),  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, 57.3 der Umrechnungsfaktor von grad in rad, HWB die Halbwertsbreite des Reflexes in Grad und  $\theta$  der halbe beobachtete Reflexwinkel 20.<sup>166,167</sup>

#### Probenpräparation:

Nach dem Waschen der Nanostrukturen setzen diese sich nach 1 Tag als Bodensatz im Probenfläschchen ab. Mit einer Glaspipette wurde ein Tropfen dieses Bodensatzes aufgenommen und auf einen Probenträger aus Silizium (in <911> oder <711>Richtung geschnitten) getropft.

#### 6.3.4 UV/VIS/IR

Absorptionsmessungen wurden an einem Cary 500 Spektrophotometer der Firma Varian im Wellenlängenbereich von 400-2500 nm (UV-Vis-NIR) unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel Lab Sphere DRA-CA-5500 durchgeführt. Die zu untersuchenden Nanostrukturen wurden in Tetrachlorethylen dispergiert und in Standard Quarzküvetten mit einem 10 mm Strahlengang vermessen.

#### 6.3.5 Computer Simulationen

Es wurden DFT Simulationen mit der ORCA-Software<sup>168</sup> durchgeführt, um die Adsorptionsenergie verschiedener Halogenide an unterschiedliche PbS-Facetten zu berechnen. Es wurden LDA-Austauschfunktionen, die VWN-5 Korrelationsfunktion<sup>169</sup>, das LANL(78) Kernpotential für Blei<sup>170</sup> und das def2-TZVP Basis Set<sup>171</sup> verwendet. Die Adsorptionsenergie wurde berechnet, indem die Gesamtenergie des Systems als Summe von PbS-Kristall und Ion als Einzelobjekte mit der Ge-

### Experimenteller Teil

samtenergie des Systems einer Kombination aus beiden verglichen wurde. Dabei wurden die Atome des Kristalls an ihren Positionen, mit den experimentellen Gitterkonstanten fixiert, während die Ionen die günstigste Position einnehmen konnten.

- (1) Erhardt, D. Not-so-New Technology. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (8), 509–510.
- (2) Woyke, A. "Nanotechnologie" Als Neue "Schlüsseltechnologie"?—Versuch Eines Historischen Und Systematischen Vergleichs Mit Anderen Technologien. J. Gen. Philos. Sci. 2007, 38 (2), 329–345.
- (3) Chen, G.; Seo, J.; Yang, C.; Prasad, P. N. Nanochemistry and Nanomaterials for Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (21), 8304.
- (4) Talapin, D. V.; Lee, J. S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* 2010, 110 (1), 389–458.
- (5) Khin, M. M.; Nair, A. S.; Babu, V. J.; Murugan, R.; Ramakrishna, S. A Review on Nanomaterials for Environmental Remediation. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (8), 8075.
- (6) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. Angew. Chemie Int. Ed. 2008, 47 (16), 2930–2946.
- (7) Tokonami, S.; Yamamoto, Y.; Shiigi, H.; Nagaoka, T. Synthesis and Bioanalytical Applications of Specific-Shaped Metallic Nanostructures: A Review. *Anal. Chim. Acta* 2012, 716, 76–91.
- Kovalenko, M. V.; Manna, L.; Cabot, A.; Hens, Z.; Talapin, D. V.; Kagan, C. R.; Klimov, V. I.;
  Rogach, A. L.; Reiss, P.; Milliron, D. J.; Guyot-Sionnnest, P.; Konstantatos, G.; Parak, W. J.;
  Hyeon, T.; Korgel, B. A.; Murray, C. B.; Heiss, W. Prospects of Nanoscience with
  Nanocrystals. ACS Nano 2015, 9 (2), 1012–1057.
- (9) Moore, G. E. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Electronics* 1965, 38
   (8), 114–117.
- (10) Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9* (1), 1050–1074.
- (11) Cedervall, T.; Hansson, L.-A.; Lard, M.; Frohm, B.; Linse, S. Food Chain Transport of Nanoparticles Affects Behaviour and Fat Metabolism in Fish. *PLoS One* **2012**, *7* (2),

e32254.

- (12) Mattsson, K.; Hansson, L.-A.; Cedervall, T. Nano-Plastics in the Aquatic Environment. Environ. Sci. Process. Impacts 2015, 17 (10), 1712–1721.
- (13) The Council of the European Union. Recommendation on the Definition of a Nanomaterial (2011/696/EU). Off. J. L 2011, No. 275 (2011), 38–40.
- (14) Aiken, J. D.; Finke, R. G. A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis. J. Mol. Catal. A Chem. 1999, 145 (1–2), 1–44.
- (15) Takagi, M. Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films. J. Phys. Soc. Japan 1954, 9 (3), 359–363.
- (16) Schmid, G.; Corain, B. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2003 (17), 3081–3098.
- (17) Canham, L. T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57* (10), 1046–1048.
- (18) Kittel, C. Introduction to Solid STate Physics, 8th ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- (19) Atkins, P.; De Paula, J. Atkins' PHYSICAL CHEMISTRY, 8th Editio.; Oxford University Press:
   Oxford, 2006.
- (20) Comparelli, R.; Zezza, F.; Striccoli, M.; Curri, M. L.; Tommasi, R.; Agostiano, A. Improved Optical Properties of CdS Quantum Dots by Ligand Exchange. *Mater. Sci. Eng. C* 2003, *23* (6–8), 1083–1086.
- (21) Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. Acc. Chem. Res. 2010, 43 (2), 190–200.
- (22) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 2012, *112* (4), 2373–2433.
- (23) Garnweitner, G.; Niederberger, M. Organic Chemistry in Inorganic Nanomaterials Synthesis. J. Mater. Chem. 2008, 18 (11), 1171–1182.
- (24) Li, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zhang, H. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS 2 and WSe 2 Nanosheets. *Acc. Chem. Res.* 2014, 47 (4), 1067–1075.
- (25) Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.;

130

Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.-Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grieveson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2011**, *331* (6017), 568–571.

- (26) Zeng, Z.; Yin, Z.; Huang, X.; Li, H.; He, Q.; Lu, G.; Boey, F.; Zhang, H. Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (47), 11093–11097.
- (27) Unger, E. Die Erzeugung Dünner Schichten. Das PECVD-Verfahren:
   Gasphasenabscheidung in Einem Plasma. *Chemie unserer Zeit* **1991**, *25* (3), 148–158.
- (28) Zhang, R.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Xie, H.; Qian, W.; Wei, F. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution. ACS Nano 2013, 7 (7), 6156–6161.
- (29) Fainer, N. I.; Kosinova, M. L.; Rumyantsev, Y. M.; Salman, E. G.; Kuznetsov, F. A. Growth of PbS and CdS Thin Films by Low-Pressure Chemical Vapour Deposition Using Dithiocarbamates. *Thin Solid Films* **1996**, *280* (1–2), 16–19.
- (30) Akhtar, J.; Afzaal, M.; Vincent, M. A.; Burton, N. A.; Hillier, I. H.; O'Brien, P. Low Temperature CVD Growth of PbS Films on Plastic Substrates. *Chem. Commun.* 2011, 47 (7), 1991.
- (31) Bierman, M. J.; Lau, Y. K. A.; Jin, S. Hyperbranched PbS and PbSe Nanowires and the Effect of Hydrogen Gas on Their Synthesis. *Nano Lett.* 2007, 7 (9), 2907–2912.
- (32) George, S. M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), *111–131*.
- (33) Vaz, C. A. F.; Hayward, T. J.; Llandro, J.; Schackert, F.; Morecroft, D.; Bland, J. A. C.; Kläui,
   M.; Laufenberg, M.; Backes, D.; Rüdiger, U.; Castaño, F. J.; Ross, C. A.; Heyderman, L. J.;
   Nolting, F.; Locatelli, A.; Faini, G.; Cherifi, S.; Wernsdorfer, W. Ferromagnetic Nanorings. *J. Phys. Condens. Matter* 2007, 19 (25), 255207.
- (34) Murph, S. E. H.; Larsen, G. K.; Editors, K. J. C. Anisotropic and Shape-Selective Nanomaterials; Hunyadi Murph, S. E., Larsen, G. K., Coopersmith, K. J., Lockwood, D. J., Eds.; Nanostructure Science and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2017.
- (35) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of

Monodispersed Hydrosols. J. Am. Chem. Soc. 1950, 72 (11), 4847–4854.

- (36) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Synthesis and the Organic–Inorganic Interface. *Nature* 2005, 437 (7059), 664–670.
- (37) Ostwald, W. Über Die Vermeintliche Isomerie Des Roten Und Gelben Quecksilberoxyds
   Und Die Oberflächenspannung Fester Körper. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 1900, 34 (1), 495.
- (38) Berends, A. C.; de Mello Donega, C. Ultrathin One- and Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Pushing Quantum Confinement to the Limit. J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8 (17), 4077–4090.
- Riedinger, A.; Ott, F. D.; Mule, A.; Mazzotti, S.; Knüsel, P. N.; Kress, S. J. P.; Prins, F.; Erwin,
   S. C.; Norris, D. J. An Intrinsic Growth Instability in Isotropic Materials Leads to Quasi-Two-Dimensional Nanoplatelets. *Nat. Mater.* 2017, *16* (7), 743–748.
- Schliehe, C.; Juarez, B. H.; Pelletier, M.; Jander, S.; Greshnykh, D.; Nagel, M.; Meyer, A.;
   Foerster, S.; Kornowski, A.; Klinke, C.; Weller, H. Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional
   Oriented Attachment. *Science* 2010, *329* (5991), 550–553.
- (41) Son, J. S.; Wen, X.-D.; Joo, J.; Chae, J.; Baek, S.; Park, K.; Kim, J. H.; An, K.; Yu, J. H.; Kwon, S. G.; Choi, S.-H.; Wang, Z.; Kim, Y.-W.; Kuk, Y.; Hoffmann, R.; Hyeon, T. Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 Nm Thick CdSe Nanosheets. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2009, *48* (37), 6861–6864.
- (42) Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* 2016, *116* (18), 10934–10982.
- (43) Ivanov, V. K.; Fedorov, P. P.; Baranchikov, A. Y.; Osiko, V. V. Oriented Attachment of Particles: 100 Years of Investigations of Non-Classical Crystal Growth. *Russ. Chem. Rev.* 2014, 83 (12), 1204–1222.
- (44) Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. Oriented Attachment Mechanism in Anisotropic Nanocrystals: A "Polymerization" Approach. *ChemPhysChem* 2006, 7 (3), 664– 670.
- (45) Cademartiri, L.; Guerin, G.; Bishop, K. J. M.; Winnik, M. A.; Ozin, G. A. Polymer-like Conformation and Growth Kinetics of Bi 2 S 3 Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134 (22), 9327–9334.

- (46) Zheng, H.; Smith, R. K.; Jun, Y. -w.; Kisielowski, C.; Dahmen, U.; Alivisatos, A. P.
   Observation of Single Colloidal Platinum Nanocrystal Growth Trajectories. *Science* 2009, 324 (5932), 1309–1312.
- Yuk, J. M.; Park, J.; Ercius, P.; Kim, K.; Hellebusch, D. J.; Crommie, M. F.; Lee, J. Y.; Zettl, A.;
   Alivisatos, A. P. High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells. *Science* 2012, *336* (6077), 61–64.
- (48) Li, D.; Nielsen, M. H.; Lee, J. R. I.; Frandsen, C.; Banfield, J. F.; De Yoreo, J. J. Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment. *Science* 2012, 336 (6084), 1014–1018.
- (49) Cho, K.-S.; Talapin, D. V.; Gaschler, W.; Murray, C. B. Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127* (19), 7140–7147.
- (50) Antonietti, M.; Breulmann, M.; Göltner, C. G.; Cölfen, H.; Wong, K. K. W.; Walsh, D.; Mann, S. Inorganic/Organic Mesostructures with Complex Architectures: Precipitation of Calcium Phosphate in the Presence of Double-Hydrophilic Block Copolymers. *Chem. - A Eur. J.* **1998**, *4* (12), 2493–2500.
- (51) Shaw, S.; Cademartiri, L. Nanowires and Nanostructures That Grow like Polymer Molecules. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (35), 4829–4844.
- (52) Boneschanscher, M. P.; Evers, W. H.; Geuchies, J. J.; Altantzis, T.; Goris, B.; Rabouw, F. T.; van Rossum, S. A. P.; van der Zant, H. S. J.; Siebbeles, L. D. A.; Van Tendeloo, G.; Swart, I.; Hilhorst, J.; Petukhov, A. V.; Bals, S.; Vanmaekelbergh, D. Long-Range Orientation and Atomic Attachment of Nanocrystals in 2D Honeycomb Superlattices. *Science* 2014, *344* (6190), 1377–1380.
- (53) Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V. The Surface Science of Nanocrystals. *Nat. Mater.* 2016, 15 (2), 141–153.
- (54) Bullen, C.; Mulvaney, P. The Effects of Chemisorption on the Luminescence of CdSe Quantum Dots. *Langmuir* **2006**, *22* (7), 3007–3013.
- (55) Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M.; Li, M.; Hopwood, J. D.; Ashley, A. J.; Mann, S. Formation of BaSO4 Fibres with Morphological Complexity in Aqueous Polymer Solutions. *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7* (16), 3526.

- (56) Xu, C.; Zeng, Y.; Rui, X.; Xiao, N.; Zhu, J.; Zhang, W.; Chen, J.; Liu, W.; Tan, H.; Hng, H. H.; Yan, Q. Controlled Soft-Template Synthesis of Ultrathin C@FeS Nanosheets with High-Li-Storage Performance. ACS Nano 2012, 6 (6), 4713–4721.
- (57) Bakshi, M. S. How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. *Crystal Growth and Design*. 2016, pp 1104–1133.
- (58) Boettcher, S. W.; Fan, J.; Tsung, C.-K.; Shi, Q.; Stucky, G. D. Harnessing the Sol–Gel Process for the Assembly of Non-Silicate Mesostructured Oxide Materials. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40 (9), 784–792.
- (59) Niederberger, M. Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. Acc. Chem.
   Res. 2007, 40 (9), 793–800.
- (60) Palencia, C.; Lauwaet, K.; De La Cueva, L.; Acebrón, M.; Conde, J. J.; Meyns, M.; Klinke, C.; Gallego, J. M.; Otero, R.; Juárez, B. H. Cl-Capped CdSe Nanocrystals via in Situ Generation of Chloride Anions. *Nanoscale* **2014**, *6* (12), 6812–6818.
- (61) Green, M. L. H. A New Approach to the Formal Classification of Covalent Compounds of the Elements. J. Organomet. Chem. 1995, 500 (1–2), 127–148.
- (62) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Fourth Edi.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2005.
- (63) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85 (22), 3533–3539.
- (64) Israelachvili, J. The Science and Applications of Emulsions an Overview. *Colloids* Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **1994**, *91*, 1–8.
- (65) Zhu, Y.; Guo, X.; Jin, J.; Shen, Y.; Guo, X.; Ding, W. Controllable Synthesis of CuS Nanotubes and Nanobelts Using Lyotropic Liquid Crystal Templates. J. Mater. Sci. 2007, 42 (3), 1042–1045.
- (66) Wang, Y.; He, J.; Liu, C.; Chong, W. H.; Chen, H. Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis. Angew. Chemie - Int. Ed. 2015, 54 (7), 2022–2051.
- (67) Kobylinski, M. M.; Ruhmlieb, C.; Kornowski, A.; Mews, A. Hexagonally Shaped Two-Dimensional Tin(II)Sulfide Nanosheets: Growth Model and Controlled Structure Formation. J. Phys. Chem. C 2018, 122 (10), 5784–5795.
- (68) Wu, H.; Zhu, H.; Zhuang, J.; Yang, S.; Liu, C.; Cao, Y. C. Water-Soluble Nanocrystals

134

Through Dual-Interaction Ligands. Angew. Chemie Int. Ed. 2008, 47 (20), 3730–3734.

- (69) Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Zaumseil, J.; Lee, J. S.; Talapin, D. V. Expanding the Chemical Versatility of Colloidal Nanocrystals Capped with Molecular Metal Chalcogenide Ligands. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132 (29), 10085–10092.
- (70) Wang, Y.; Tang, A.; Li, K.; Yang, C.; Wang, M.; Ye, H.; Hou, Y.; Teng, F. Shape-Controlled Synthesis of PbS Nanocrystals via a Simple One-Step Process. *Langmuir* **2012**, *28* (47), 16436–16443.
- Jia, C.; Sun, L.; Luo, F.; Han, X.; Heyderman, L. J.; Yan, Z.; Yan, C.; Zheng, K.; Ru, U.;
   Kasama, T.; Cervera-gontard, L.; Dunin-borkowski, R. E.; Tzvetkov, O. G. Large-Scale
   Synthesis of Single-Crystalline Iron Oxide Magnetic Nanorings. 2008, No. 2, 16968–16977.
- Machol, J. L.; Wise, F. W.; Patel, R. C.; Tanner, D. B. Vibronic Quantum Beats in PbS Microcrystallites. *Phys. Rev. B* 1993, *48* (4), 2819–2822.
- (73) Saran, R.; Curry, R. J. Lead Sulphide Nanocrystal Photodetector Technologies. *Nat. Photonics* 2016, *10* (2), 81–92.
- (74) Tasker, P. W. The Stability of Ionic Crystal Surfaces. J. Phys. C Solid State Phys. 1979, 12
  (22), 4977–4984.
- (75) Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009),
  89th Editi.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, Florida, 2009.
- (76) Deringer, V. L.; Dronskowski, R. From Atomistic Surface Chemistry to Nanocrystals of Functional Chalcogenides. Angewandte Chemie - International Edition. 2015, pp 15334– 15340.
- (77) Zherebetskyy, D.; Scheele, M.; Zhang, Y.; Bronstein, N.; Thompson, C.; Britt, D.; Salmeron,
   M.; Alivisatos, P.; Wang, L.-W. Hydroxylation of the Surface of PbS Nanocrystals
   Passivated with Oleic Acid. *Science*. 2014, *344* (6190), 1380–1384.
- (78) Nenadovic, M. T.; Rajh, T.; Micic, O. I. Size Quantization in Small Semiconductor Particles.
   *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (3), 397–399.
- (79) Wang, Y.; Suna, A.; Mahler, W.; Kasowski, R. PbS in Polymers. From Molecules to Bulk Solids. J. Chem. Phys. **1987**, 87 (12), 7315–7322.
- (80) Nenadovic, M. T.; Comor, M. I.; Vasic, V.; Micic, O. I. Transient Bleaching of Small Lead Sulfide Colloids: Influence of Surface Properties. J. Phys. Chem. 1990, 94 (16), 6390–6396.

- (81) Hines, M. A.; Scholes, G. D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. *Adv. Mater.* 2003, 15 (21), 1844–1849.
- (82) Murray, C. B.; Norris, D.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E= S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115 (4), 8706–8715.
- (83) Katari, J. E. B.; Colvin, V. L.; Alivisatos, A. P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface. J. Phys. Chem. 1994, 98 (15), 4109–4117.
- (84) Warner, J. H.; Cao, H. Shape Control of PbS Nanocrystals Using Multiple Surfactants. Nanotechnology 2008, 19 (30), 305605.
- Lee, S.-M.; Jun, Y.; Cho, S.-N.; Cheon, J. Single-Crystalline Star-Shaped Nanocrystals and Their Evolution: Programming the Geometry of Nano-Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124* (38), 11244–11245.
- (86) Nagel, M.; Hickey, S. G.; Frömsdorf, A.; Kornowski, A.; Weller, H. Synthesis of Monodisperse PbS Nanoparticles and Their Assembly into Highly Ordered 3D Colloidal Crystals. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 2007, 221 (3), 427–437.
- (87) Morrison, P. J.; Loomis, R. A.; Buhro, W. E. Synthesis and Growth Mechanism of Lead Sulfide Quantum Platelets in Lamellar Mesophase Templates. *Chem. Mater.* 2014, *26* (17), 5012–5019.
- (88) Kaneko, F.; Yamazaki, K.; Kitagawa, K.; Kikyo, T.; Kobayashi, M.; Kitagawa, Y.; Matsuura,
  Y.; Sato, K.; Suzuki, M. Structure and Crystallization Behavior of the β Phase of Oleic Acid. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (10), 1803–1809.
- (89) Bielewicz, T.; Dogan, S.; Klinke, C. Tailoring the Height of Ultrathin PbS Nanosheets and Their Application as Field-Effect Transistors. *Small* **2015**, *11* (7), 826–833.
- Bielewicz, T.; Klein, E.; Klinke, C. New Ways to Synthesize Lead Sulfide Nanosheets—
   Substituted Alkanes Direct the Growth of 2D Nanostructures. *Nanotechnology* 2016, 27 (35), 355602.
- Bielewicz, T.; Ramin Moayed, M. M.; Lebedeva, V.; Strelow, C.; Rieckmann, A.; Klinke, C.From Dots to Stripes to Sheets: Shape Control of Lead Sulfide Nanostructures. *Chem.*

Mater. 2015, 27 (24), 8248–8254.

- (92) Yu, D.; Wang, D.; Meng, Z.; Lu, J.; Qian, Y. Synthesis of Closed PbS Nanowires with Regular Geometric Morphologies. J. Mater. Chem. 2002, 12 (3), 403–405.
- (93) Wang, S.; Yang, S. Preparation and Characterization of Oriented PbS Crystalline Nanorods in Polymer Films. *Langmuir* **2000**, *16* (2), 389–397.
- (94) Loc, W. S.; Quan, Z.; Lin, C.; Pan, J.; Wang, Y.; Yang, K.; Jian, W.-B.; Zhao, B.; Wang, H.; Fang, J. Facet-Controlled Facilitation of PbS Nanoarchitectures by Understanding Nanocrystal Growth. *Nanoscale* **2015**, *7* (45), 19047–19052.
- (95) Patla, I.; Acharya, S.; Zeiri, L.; Israelachvili, J.; Efrima, S.; Golan, Y. Synthesis, Two-Dimensional Assembly, and Surface Pressure-Induced Coalescence of Ultranarrow PbS Nanowires. *Nano Lett.* **2007**, *7* (6), 1459–1462.
- (96) Jang, S. Y.; Song, Y. M.; Kim, H. S.; Cho, Y. J.; Seo, Y. S.; Jung, G. B.; Lee, C.-W.; Park, J.; Jung, M.; Kim, J.; Kim, B.; Kim, J.-G.; Kim, Y.-J. Three Synthetic Routes to Single-Crystalline PbS Nanowires with Controlled Growth Direction and Their Electrical Transport Properties. ACS Nano 2010, 4 (4), 2391–2401.
- (97) Bhandari, G. B.; Subedi, K.; He, Y.; Jiang, Z.; Leopold, M.; Reilly, N.; Lu, H. P.; Zayak, A. T.; Sun, L. Thickness-Controlled Synthesis of Colloidal PbS Nanosheets and Their Thickness-Dependent Energy Gaps. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (19), 5433–5436.
- Khan, A. H.; Ji, Q.; Ariga, K.; Thupakula, U.; Acharya, S. Size Controlled Ultranarrow PbS
   Nanorods: Spectroscopy and Robust Stability. *J. Mater. Chem.* 2011, *21* (15), 5671–5676.
- Weidman, M. C.; Beck, M. E.; Hoffman, R. S.; Prins, F.; Tisdale, W. A. Monodisperse, Air-Stable PbS Nanocrystals via Precursor Stoichiometry Control. ACS Nano 2014, 8 (6), 6363–6371.
- (100) Wise, F. W. Lead Salt Quantum Dots: The Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (11), 773–780.
- (101) Günes, S.; Fritz, K. P.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Kumar, S.; Scholes, G. D. Hybrid
   Solar Cells Using PbS Nanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, *91* (5), 420–423.
- (102) Sargent, E. H. Infrared Photovoltaics Made by Solution Processing. *Nat. Photonics* 2009, 3
   (6), 325–331.
- (103) Zhitomirsky, D.; Furukawa, M.; Tang, J.; Stadler, P.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Liu, H.;

Sargent, E. H. N-Type Colloidal-Quantum-Dot Solids for Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (46), 6181–6185.

- (104) Dogan, S.; Bielewicz, T.; Cai, Y.; Klinke, C. Field–Effect Transistors Made of Individual Colloidal PbS Nanosheets. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101* (7), 073102.
- (105) Dogan, S.; Bielewicz, T.; Lebedeva, V.; Klinke, C. Photovoltaic Effect in Individual Asymmetrically Contacted Lead Sulfide Nanosheets. *Nanoscale* **2015**, *7* (11), 4875–4883.
- (106) Aerts, M.; Bielewicz, T.; Klinke, C.; Grozema, F. C.; Houtepen, A. J.; Schins, J. M.; Siebbeles,
  L. D. A. Highly Efficient Carrier Multiplication in PbS Nanosheets. *Nat. Commun.* 2014, 5 (1), 3789.
- (107) Ramin Moayed, M. M.; Bielewicz, T.; Noei, H.; Stierle, A.; Klinke, C. High-Performance nand p-Type Field-Effect Transistors Based on Hybridly Surface-Passivated Colloidal PbS Nanosheets. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (19), 1706815.
- (108) Ramin Moayed, M. M.; Bielewicz, T.; Zöllner, M. S.; Herrmann, C.; Klinke, C. Towards Colloidal Spintronics through Rashba Spin-Orbit Interaction in Lead Sulphide Nanosheets. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15721.
- (109) Nimtz, G.; Schlicht, B. Narrow-Gap Lead Salts; 1983; pp 1–117.
- (110) Aharonov, Y.; Bohm, D. Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. *Phys. Rev.* **1959**, *115* (3), 485–491.
- (111) Chambers, R. G. Shift of an Electron Interference Pattern by Enclosed Magnetic Flux. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5* (1), 3–5.
- (112) Osakabe, N.; Matsuda, T.; Kawasaki, T.; Endo, J.; Tonomura, A.; Yano, S.; Yamada, H. Experimental Confirmation of Aharonov-Bohm Effect Using a Toroidal Magnetic Field Confined by a Superconductor. *Phys. Rev. A* **1986**, *34* (2), 815–822.
- (113) Webb, R. A.; Washburn, S.; Umbach, C. P.; Laibowitz, R. B. Observation of h e Aharonov-Bohm Oscillations in Normal-Metal Rings. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54* (25), 2696–2699.
- (114) van Oudenaarden, A.; Devoret, M. H.; Nazarov, Y. V; Mooij, J. E. Magneto-Electric Aharonov–Bohm Effect in Metal Rings. *Nature* **1998**, *391* (6669), 768–770.
- (115) Szafran, B.; Peeters, F. M. Lorentz-Force–Induced Asymmetry in the Aharonov-Bohm Effect in a Three-Terminal Semiconductor Quantum Ring. *Europhys. Lett.* 2005, 70 (6), 810–816.

- (116) Nagasawa, F.; Frustaglia, D.; Saarikoski, H.; Richter, K.; Nitta, J. Control of the Spin Geometric Phase in Semiconductor Quantum Rings. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 2526.
- (117) Evans, M. W. The Optical Aharonov-Bohm Effect. Found. Phys. Lett. 1994, 7 (5), 467–474.
- (118) Li, B.; Peeters, F. M. Tunable Optical Aharonov-Bohm Effect in a Semiconductor Quantum Ring. Phys. Rev. B 2011, 83 (11), 115448.
- (119) Dartora, C. A.; Nobrega, K. Z.; Cabrera, G. G. Optical Analogue of the Aharonov–Bohm Effect Using Anisotropic Media. *Phys. Lett. A* **2011**, *375* (23), 2254–2257.
- (120) Lorke, A.; Johannes Luyken, R.; Govorov, A. O.; Kotthaus, J. P.; Garcia, J. M.; Petroff, P. M.
   Spectroscopy of Nanoscopic Semiconductor Rings. *Phys. Rev. Lett.* 2000, *84* (10), 2223–2226.
- (121) Ulloa, S. E.; Govorov, A. O.; Kalameitsev, A. V.; Warburton, R.; Karrai, K. Magnetoexcitons in Quantum-Ring Structures: A Novel Magnetic Interference Effect. In *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*; 2002; Vol. 12, pp 790–793.
- (122) Govorov, A. O.; Ulloa, S. E.; Karrai, K.; Warburton, R. J. Polarized Excitons in Nanorings and the Optical Aharonov-Bohm Effect. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (8), 081309.
- (123) da Silva, L. G. G. V. D.; Ulloa, S. E.; Govorov, A. O. Impurity-Enhanced Aharonov-Bohm Effect in Neutral Quantum-Ring Magnetoexcitons. 2004, 1–7.
- (124) Song, J.; Ulloa, S. E. Magnetic Field Effects on Quantum Ring Excitons. *Phys. Rev. B* 2001, 63 (12), 125302.
- (125) Bayer, M.; Korkusinski, M.; Hawrylak, P.; Gutbrod, T.; Michel, M.; Forchel, a. Optical Detection of the Aharonov-Bohm Effect on a Charged Particle in a Nanoscale Quantum Ring. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (18), 186801.
- (126) Ribeiro, E.; Govorov, A. O.; Carvalho, W.; Medeiros-Ribeiro, G. Aharonov-Bohm Signature for Neutral Polarized Excitons in Type-II Quantum Dot Ensembles. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92 (12), 126402.
- (127) Fischer, A. M.; Campo, V. L.; Portnoi, M. E.; Römer, R. A. Exciton Storage in a Nanoscale Aharonov-Bohm Ring with Electric Field Tuning. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (9), 096405.
- (128) Fang, J.; Li, J.; Tian, C.; Gao, Q.; Wang, X.; Gao, N.; Wen, X.; Ma, C.; You, H.; Yang, Z.; Xu, Q.-H.; Xiong, Q.; Li, Z. Gold Nanorings Synthesized via a Stress-Driven Collapse and Etching Mechanism. NPG Asia Mater. 2016, 8 (11), e323–e323.

- (129) Klein, E.; Heymann, L.; Hungria, A. B.; Lesyuk, R.; Klinke, C. Colloidal Lead Iodide Nanorings. *Nanoscale* **2018**, *10* (45), 21197–21208.
- (130) Fedin, I.; Talapin, D. V. Colloidal CdSe Quantum Rings. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138 (31), 9771–9774.
- (131) Li, Y.; Wang, W.; Xia, K.; Zhang, W.; Jiang, Y.; Zeng, Y.; Zhang, H.; Jin, C.; Zhang, Z.; Yang, D. Ultrathin Two-Dimensional Pd-Based Nanorings as Catalysts for Hydrogenation with High Activity and Stability. *Small* **2015**, *11* (36), 4745–4752.
- (132) Clark, A. W.; Glidle, A.; Cumming, D. R. S.; Cooper, J. M. Plasmonic Split-Ring Resonators as Dichroic Nanophotonic DNA Biosensors. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (48), 17615– 17619.
- (133) Larsson, E. M.; Alegret, J.; Käll, M.; Sutherland, D. S. Sensing Characteristics of NIR Localized Surface Plasmon Resonances in Gold Nanorings for Application as Ultrasensitive Biosensors. *Nano Lett.* **2007**, *7* (5), 1256–1263.
- (134) Aizpurua, J.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Käll, M.; Bryant, G. W.; García de Abajo, F. J.
   Optical Properties of Gold Nanorings. *Phys. Rev. Lett.* 2003, *90* (5), 057401.
- (135) Aizpurua, J.; Blanco, L.; Hanarp, P.; Sutherland, D. S.; Käll, M.; Bryant, G. W.; García de Abajo, F. J. Light Scattering in Gold Nanorings. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2004, 89 (1–4), 11–16.
- (136) Wang, Z. K.; Lim, H. S.; Liu, H. Y.; Ng, S. C.; Kuok, M. H.; Tay, L. L.; Lockwood, D. J.; Cottam, M. G.; Hobbs, K. L.; Larson, P. R.; Keay, J. C.; Lian, G. D.; Johnson, M. B. Spin Waves in Nickel Nanorings of Large Aspect Ratio. *Phys. Rev. Lett.* 2005, *94* (13), 137208.
- (137) Li, Y. L.; Tang, S. L.; Xia, W. B.; Chen, L. Y.; Wang, Y.; Tang, T.; Du, Y. W. Large Area Co Nanoring Arrays Fabricated on Silicon Substrate by Anodic Aluminum Oxide Template-Assisted Electrodeposition. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100* (18), 183101.
- (138) Chen, C.; Kang, Y.; Huo, Z.; Zhu, Z.; Huang, W.; Xin, H. L.; Snyder, J. D.; Li, D.; Herron, J. A.; Mavrikakis, M.; Chi, M.; More, K. L.; Li, Y.; Markovic, N. M.; Somorjai, G. A.; Yang, P.; Stamenkovic, V. R. Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces. *Science* **2014**, *343* (6177), 1339–1343.
- (139) Sun, Y.; Xia, Y. Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126

(12), 3892–3901.

- (140) Wang, X.; Luo, M.; Huang, H.; Chi, M.; Howe, J.; Xie, Z.; Xia, Y. Facile Synthesis of Pt-Pd Alloy Nanocages and Pt Nanorings by Templating with Pd Nanoplates. *ChemNanoMat* 2016, 2 (12), 1086–1091.
- (141) Liu, N.; Wu, D.; Jiang, Y.; Xiao, Y.; Yuan, Y.; Jiang, K. From CdS Aggregate Spheres to PbS Hollow Spheres: A Case Study of the Growth Mechanism in Chemical Conversion. J. Mater. Sci. 2011, 46 (10), 3349–3355.
- (142) Chang, Y.; Teo, J. J.; Zeng, H. C. Formation of Colloidal CuO Nanocrystallites and Their Spherical Aggregation and Reductive Transformation to Hollow Cu2O Nanospheres. *Langmuir* 2005, *21* (3), 1074–1079.
- (143) Cheng, Y.; Wang, Y.; Jia, C.; Bao, F. MnS Hierarchical Hollow Spheres with Novel Shell Structure. J. Phys. Chem. B 2006, 110 (48), 24399–24402.
- (144) Yec, C. C.; Zeng, H. C. Synthesis of Complex Nanomaterials via Ostwald Ripening. J. Mater. Chem. A 2014, 2 (14), 4843–4851.
- (145) Yan, Y.; Padmanabha Pillai, P.; Timonen, J. V. I.; Emami, F. S.; Vahid, A.; Grzybowski, B. A.
  Synthesis of Toroidal Gold Nanoparticles Assisted by Soft Templates. *Langmuir* 2014, *30* (33), 9886–9890.
- (146) Mu, L.; Wang, F.; Sadtler, B.; Loomis, R. A.; Buhro, W. E. Influence of the Nanoscale Kirkendall Effect on the Morphology of Copper Indium Disulfide Nanoplatelets Synthesized by Ion Exchange. ACS Nano 2015, 9 (7), 7419–7428.
- (147) Miszta, K.; Brescia, R.; Prato, M.; Bertoni, G.; Marras, S.; Xie, Y.; Ghosh, S.; Kim, M. R.; Manna, L. Hollow and Concave Nanoparticles via Preferential Oxidation of the Core in Colloidal Core/Shell Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136 (25), 9061–9069.
- (148) Gerdes, F.; Navío, C.; Juárez, B. H.; Klinke, C. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets. *Nano Lett.* **2017**, *17* (7), 4165–4171.
- (149) Balazs, D. M.; Dirin, D. N.; Fang, H. H.; Protesescu, L.; Ten Brink, G. H.; Kooi, B. J.;
   Kovalenko, M. V.; Loi, M. A. Counterion-Mediated Ligand Exchange for PbS Colloidal
   Quantum Dot Superlattices. ACS Nano 2015, 9 (12), 11951–11959.
- (150) Scherrer, P. Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen,

Math. Klasse 1918, 98–100.

- (151) Ebenstein, Y.; Nahum, E.; Banin, U. Tapping Mode Atomic Force Microscopy for Nanoparticle Sizing: Tip–Sample Interaction Effects. *Nano Lett.* **2002**, *2* (9), 945–950.
- (152) Juarez, B. H. The Role of Halogens in the Synthesis of Semiconductor Nanocrystals. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2015**, *229* (1–2), 119–137.
- (153) Meyns, M.; Iacono, F.; Palencia, C.; Geweke, J.; Coderch, M. D.; Fittschen, U. E. A.; Gallego, J. M.; Otero, R.; Juárez, B. H.; Klinke, C. Shape Evolution of CdSe Nanoparticles Controlled by Halogen Compounds. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (5), 1813–1821.
- (154) Klein, E.; Lesyuk, R.; Klinke, C. Insights into the Formation Mechanism of Two-Dimensional Lead Halide Nanostructures. *Nanoscale* **2018**, *10* (9), 4442–4451.
- (155) Scrosati, B.; Vincent, C. A. Alkali Metal, Alkaline-Earth Metal and Ammonium Halides in Amide Solvents. IUPAC Solubility Data Series, Volume 11.; Pergamon Press, 1980.
- (156) Janke, J. J.; Bennett, W. F. D.; Tieleman, D. P. Oleic Acid Phase Behavior from Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **2014**, *30* (35), 10661–10667.
- (157) Chu, Z.; Dreiss, C. A.; Feng, Y. Smart Wormlike Micelles. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (17), 7174.
- (158) Mohammad Mehdi Ramin Moayed. Electrical Characterization of Colloidal Lead Sulphide Nanocrystals, Hamburg, 2018.
- (159) Fang, C.; van Huis, M. A.; Vanmaekelbergh, D.; Zandbergen, H. W. Energetics of Polar and Nonpolar Facets of PbSe Nanocrystals from Theory and Experiment. ACS Nano 2010, 4 (1), 211–218.
- (160) Xu, F.; Ma, X.; Gerlein, L. F.; Cloutier, S. G. Designing and Building Nanowires: Directed Nanocrystal Self-Assembly into Radically Branched and Zigzag PbS Nanowires. *Nanotechnology* **2011**, *22* (26).
- (161) Ibáñez, M.; Hasler, R.; Liu, Y.; Dobrozhan, O.; Nazarenko, O.; Cadavid, D.; Cabot, A.;
   Kovalenko, M. V. Tuning P-Type Transport in Bottom-Up-Engineered Nanocrystalline Pb
   Chalcogenides Using Alkali Metal Chalcogenides as Capping Ligands. *Chem. Mater.* 2017, 29 (17), 7093–7097.
- (162) Ko, J. H.; Yoo, D.; Kim, Y. H. Atomic Models for Anionic Ligand Passivation of Cation-Rich Surfaces of IV-VI, II-VI, and III-V Colloidal Quantum Dots. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (2),

388-391.

- (163) Choi, H.; Ko, J.-H.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. Steric-Hindrance-Driven Shape Transition in PbS Quantum Dots: Understanding Size-Dependent Stability. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (14), 5278–5281.
- (164) Evans, C. M.; Evans, M. E.; Krauss, T. D. Mysteries of TOPSe Revealed: Insights into Quantum Dot Nucleation. J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132* (32), 10973–10975.
- (165) Ibáñez, M.; Korkosz, R. J.; Luo, Z.; Riba, P.; Cadavid, D.; Ortega, S.; Cabot, A.; Kanatzidis,
   M. G. Electron Doping in Bottom-Up Engineered Thermoelectric Nanomaterials through
   HCl-Mediated Ligand Displacement. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137 (12), 4046–4049.
- (166) Monshi, A.; Foroughi, M. R.; Monshi, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. World J. Nano Sci. Eng. 2012, 02 (03), 154– 160.
- (167) Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11* (2), 102–113.
- (168) Neese, F. The ORCA Program System. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012, 2, 73–78.
- (169) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58* (8), 1200–1211.
- (170) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 284–298.
- (171) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (18), 3297.

8.1 Weitere Daten zu PbS-Nanorahmen und Nanoringen



**Abbildung 8.1:** Der zusätzliche Ligand TOP zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf die Bildung der Nanorahmen bei TOP-Volumina im Bereich von 50  $\mu$ l bis 5 ml TOP und deren XRD-Daten (F): 50  $\mu$ l (A), 0.5 ml (B), 1.0 ml (C), 2.0 ml (D) und 5.0 ml (E).



#### 8.2 Weitere Daten zu PbS-Nanodrähten

Abbildung 8.2: Auswirkung von Chlorid-Ionen auf die Eigenschaften von PbS-Nanodrähten.<sup>158</sup>

(a) Bandstruktur eines in <111>-Richtung abgeschnittenen Kristalls mit Chlorid-Liganden, welche eine Bandlücke zeigen. (b) Berechnete DOS für den Kristall, welche im Bereich der Bandlücke gleich null sind und halbleitende Eigenschaften zeigen. (c) XPS-Signale für Zickzack- und glatte Nanodrähte in der Region von Pb 4f. Die Pb 4f Signale bei 137.4 eV und 142.3 eV sind Pb 4f 7/2 und Pb 4f 5/2 des PbS zuzuordnen. Weitere Signale bei 138.2 eV, 143.0 eV, 136.4 eV und 141.3 eV sind den Pb 4f 7/2 und Pb 4f 5/2 für PbO<sub>2</sub> und Pb-O zuzuschreiben. Weitere XPS-Signale bei 138.8 eV und 143.7 eV können Pb 4f 7/2 und Pb 4f 5/2 von Pb<sup>2+</sup>-lonen in PbCl<sub>2</sub> zuge-ordnet werden. Unter Berücksichtigung des Cl/S-Verhältnisses, durch Vergleich der PbCl<sub>2</sub>- und PbS-Signale, scheint in der Probe der Zickzack-Nanodrähte weniger Chlorid vorhanden zu sein.<sup>158</sup>

# 8.3 Chemikalien und Sicherheit

### 8.3.1 Chemikalienliste

**Tabelle 7:** Während der Anfertigung dieser Arbeit verwendete Chemikalien, deren Gefahrensymbol, Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge.

Chemikalie	Gefahrensymbol	H-Sätze	P-Sätze
1,1,2-Trichlorethan		302+312, 331, 351, 412, EUH066	261, 273, 280, 311
1-Chlortetradecan	Kein gefährlicher Stoff oder	gefährliches Ge- misch gemäß der	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.
1-Bromtetradecan		315, 319, 335	261, 305+351+338
1-Octadecen		304	301+310, 331
2-Propanol		225, 319, 336	210, 261, 305+351+338
Aceton		225, 319, 336	210, 261, 303+361+353, 305+351+338, 405, 501
Acetonitril		225, 302+312+332, 319	210, 261, 280, 305+351+338, 370+378, 403+235
Ammoniumbromid	()	319	305+351+338
Ammoniumchlorid		302, 319	301+312+330, 305+351+338
Blei(II)acetat- Trihydrat		360Df, 373, 410	201, 273, 308+313, 501
Blei(II)chlorid		302+332, 351, 360Df, 372, 410	201, 260, 280, 301+312+330, 308+313
Blei(II)oleat		302, 332, 350, 361e, 361g, 373, 400, 410	201, 202, 271, 261, 264, 273, 280, 301+312, 304+340, 308+313, 405, 501
Blei(II)oxid		302+332, 351, 360Df, 362, 372, 410	201, 260, 263, 280,301+312+330, 308+313
Blei(II)sulfid		302+332, 360Df, 373, 410	201, 260, 280, 301+312+330, 308+313

Cetyltrimethyl- ammoniumchlorid		315, 318, 400	273, 280, 305+351+338
Chloroform		302, 331, 315, 319, 351, 361d, 336, 372	261, 281, 305+351+338, 311
Diphenylether	! 1	319, 411	273, 305+351+338
N,N- Dimethylformamid		226, 312, 332, 319, 360D	201, 210, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313
Essigsäure		226, 290, 314	210, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Ethanol		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Heptylamin		226, 301, 314, 317	210, 301+310, 303+361+353, 333+313, 403+235, 501
Lithiumbromid		302, 315, 317, 319	280, 305+351+338
Lithiumchlorid		302, 315, 319	302+352, 305+351+338
Lithiumiodid		315, 319	305+351+338
Natriumhydroxid	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Natriumoleat	Kein gefährlicher Stoff oder	gefährliches Ge- misch gemäß der	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.
Oleylamin		302, 304, 314, 335, 373	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Ölsäure	Kein gefährlicher Stoff oder	gefährliches Ge- misch gemäß der	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.
Salzsäure (37 %)		290, 314, 335	260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Schwefel		315	-

Chemikalien und Sicherheit

Tetrachlorethylen		315, 317, 319, 336, 351, 411	273, 280, 304+340+312, 333+313, 337+313, 391
Thioacetamid		350, 302, 315, 319, 412	201, 273, 308+313, 305+351+338, 302+352
Thiourea		302, 351, 361d, 411	201, 273, 301+312+330, 308+313, 391, 501
Tributylphosphine		250, 252, 302, 312, 314, 411	210, 303+351+353, 405, 422, 501
Trioctylphosphin	Fe	314	280, 305+351+338, 310
Trioctylphosphinoxid	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	315, 318, 412	273, 280, 305+351+338
Triphenylphosphin		302, 317, 373	280, 301+312+330, 333+313
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 240, 301+310+330, 302+352, 314, 403+233

Tabelle 8 beinhaltet die Auflistung der KMR-Stoffe (Kategorie 1A und 1B), mit denen während der Anfertigung dieser Arbeit gearbeitet wurde.

**Tabelle 8:** Liste der verwendeten KMR-Stoffe der Kategorie 1A und 1B, inklusive CAS-Nummer, eingesetz-ter Menge und Verfahren.

Chemikalie	CAS Nummer	Kategorie	Eingesetzte Menge	Verfahren
Blei(II)acetat	301-04-2	Rep. 1A	430 g	Syntheseedukt
Blei(II)chlorid	7758-95-4	Rep. 1A	10 mg	Synthese Neben- produkt
Blei(II)oleat	1120-46-3	Rep. 1A	860 g	Synthese Zwi- schenprodukt
Blei(II)oxid	1317-36-8	Rep. 1A	4,3 g	Syntheseedukt
Blei(II)sulfid	1314-87-0	Rep. 1A	500 mg	Syntheseprodukt
Chloroform	67-66-3	Carc.1B	10 ml	Lösungsmittel
N,N- Dimethyformamid	68-12-2	Rep. 1B	200 ml	Lösungsmittel
Thioacetamid	62-55-5	Carc.1B	650 mg	Syntheseedukt

### 8.3.2 Sicherheitsdaten

Nach Anhang III der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen in seiner aktuellsten Fassung nach der am 19. Mai 2016 publizierten 8. ATP (Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt).

### 8.3.2.1 H-Sätze

**Tabelle 9:** H-Sätze und deren Bedeutung nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.

H200	Instabil, explosiv.
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und
	Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H229	Behälter steht unter Druck: kann bei Erwärmung bersten.
H230	Kann auch in Abwesenheit von Luft explosionsartig reagieren.
H231	Kann auch in Abwesenheit von Luft bei erhöhtem Druck und/oder
	erhöhter Temperatur explosionsartig reagieren.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig, kann sich selbst erhitzen; kann in Brand ge-
	raten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich
	spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.

H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -
	verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H300	Lebensgefährlich bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augen- schäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden. (entfällt, wenn auch H314)
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembe- schwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350	Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositi- onsweg besteht).
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutter- leib schädigen (sofern bekannt, konkrete Wirkung angeben) (Expo- sitionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefähr- dung bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (sofern bekannt, konkrete Wirkung ange- ben) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die

H362 H370	Gefährdung bei keinem anderen Expositionsweg besteht). Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen. Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht)
H371	Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht)
H372	Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositi- onsweg besteht).
H373	Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H300 + H310	Lebensgefahr hei Verschlucken oder Hautkontakt
H300 + H330	Lebensgefahr bei Verschlucken oder Finatmen
H310 + H330	Lebensgefahr bei Hautkontakt oder Einatmen
H300 + H310 + H330	Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen
$H_{301} + H_{311}$	Giftig hei Verschlucken oder Hautkontakt
H201 + H221	Giftig bei Verschlucken oder Finatmen
$11301 \pm 11331$	Giftig bei Hautkontakt oder Einatmon
$11311 \pm 11331$ $11311 \pm 11331$ $11311 \pm 11331$	Giftig bei Verschlucken, Hautkentakt oder Einatmen
$11301 \pm 11311 \pm 11331$	Gosundhoitsschödlich bei Verschlucken oder Hautkentakt
	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Finatmon
	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt oder Einatmen
	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkentakt eder Einat
11302 + 11312+ 11332	men
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen (entfällt wenn auch H410)
H400 H410	Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
H410 H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein mit langfristiger Wir-
	kung.
H420	Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch
	Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre.
H350i	Kann beim Einatmen Krebs erzeugen.
H360F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H361f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutter-

	leib schädigen.
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermut-
	lich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind
	im Mutterleib schädigen.
H360Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die
	Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
EUH001	In trockenem Zustand explosiv.
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH018	Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-
	Gemische bilden.
EUH019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
EUH044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.
EUH201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden,
EUH201A	die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
	Achtung! Enthält Blei.
EUH202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Au-
	genlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen
	hervorrufen.
EUH206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da
	gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefähr-
	liche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsan-
	weisungen einhalten.
EUH208	Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Re-
	aktionen hervorrufen. (EUH08 kann entfallen, falls EUH204 oder
	EUH 205 erforderlich ist.)
EUH209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
EUH209A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Ge-
	brauchsanleitung einhalten.

### 8.3.2.2 P-Sätze

 Tabelle 10:
 P-Sätze und deren Bedeutung nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.

P101	lst ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungseti- kett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitsratschläge lesen und verstehen.
P210	Von Hitze, heissen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und
	anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung und anderen brennbaren Materialien fernhalten.
P222	Keinen Kontakt mit Luft zulassen.
P223	Keinen Kontakt mit Wasser zulassen.
P230	Feucht halten mit
P231	Inhalt unter inertem Gas/ handhaben und aufbewahren.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur in Originalverpackung aufbewahren.
P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionsgeschützte [elektrische/Lüftungs-/Beleuchtungs-/] Ge-
	räte verwenden.
P242	Funkenarmes Werkzeug verwenden
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.
P244	Ventile und Ausrüstungsteile öl- und fettfrei halten.
P250	Nicht schleifen/stoßen/reiben/
P251	Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach Gebrauch.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P263	Berührung während Schwangerschaft und Stillzeit vermeiden.
P264	Nach Handhabung gründlich waschen.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P272	Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz
P282	Schutzhandschuhe mit Kälteisolierung/Gesichtsschild/Augenschutz

	tragen.
P283	Schwer entflammbare oder flammhemmende Kleidung tragen.
P284	[Bei unzureichender Lüftung] Atemschutz tragen.
P231+P232	Inhalt unter inertem Gas/ handhaben und aufbewahren. Vor
	Feuchtigkeit schützen.
P301	BEI VERSCHLUCKEN:
P302	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
P303	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
P304	BEI EINATMEN:
P305	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
P306	BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG:
P308	BEI Exposition oder falls betroffen:
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/ anrufen.
P311	GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/ anrufen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/ anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuzie- hen.
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe auf diesem
	Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe auf diesem Kennzeichnungseti- kett).
P330	Mund ausspülen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P332	Bei Hautreizung:
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P334	In kaltes Wasser tauchen [oder nassen Verband anlegen].
P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.
P336	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen
	Bereich nicht reiben.
P337	Bei anhaltender Augenreizung:
P338	Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen.
	Weiter ausspülen.
P340	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und für ungehin-
	derte Atmung sorgen.
P342	Bei Symptomen der Atemwege:
P351	Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352	Mit viel Wasser/ waschen.
P353	Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
P360	Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwa-
	schen und danach Kleidung ausziehen.
P361	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.

P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P364	Und vor erneutem Tragen waschen.
P370	Bei Brand:
P371	Bei Großbrand und großen Mengen:
P372	Explosionsgefahr.
P373	KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stof-
	fe/Gemische/ bzw. Erzeugnisse erreicht.
P375	Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P376	Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P377	Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit
	gefahrlos beseitigt werden kann.
P378	zum Löschen verwenden.
P380	Umgebung räumen.
P381	Bei Undichtigkeit alle Zündquellen entfernen.
P390	Ausgetretene Mengen zur Vermeidung von Materialschäden auf-
	nehmen.
P391	Ausgetretene Mengen auffangen.
P301+P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/
	anrufen.
P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENT-
	RUM/Arzt/ anrufen.
P301+P330+P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeifüh-
0202-0224	ren. DEL DEDÜUDUNG MIT DED UMUT, in koltas Massar tauchan adar
P302+P334	nassen Verhand anlegen
P302+P335+P334	BEI BERÜHRLING MIT DER HALLT: Lose Partikel von der Haut ab-
13021133311334	hürsten. In kaltes Wasser tauchen [oder nassen Verhand anlegen]
P302+P352	BEI BERÜHRLING MIT DER HALLT: Mit viel Wasser/ waschen
P303+P361+P353	BEI BERÜHRLING MIT DER HALIT (oder dem Haar): Alle kontami-
13031130111333	nierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwa-
	schen [oder duschen]
P304+P340	BELEINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für un-
1 30411 340	gehinderte Atmung sorgen
P305+P351+P338	BELKONTAKT MIT DEN ALIGEN: Einige Minuten lang behutsam mit
13031133111330	Wasser snülen Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglich-
	keit entfernen Weiter snülen
P306+P360	BEL KONTAKT MIT DER KLEIDLING. Kontaminierte Kleidung und
100011000	Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung aus-
	ziehen.
P308+P311	BEI Exposition oder falls betroffen: GIFTINFORMATIONSZENT-
	RUM/Arzt/ anrufen.
P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einho-
	len/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuzie- hen.
P333+P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P336+P315	Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben. Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P342+P311	Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENT- RUM/Arzt/ anrufen.
P361+P364	Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen und vor er- neutem Tragen waschen.
P362+P364	Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen wa- schen.
P370+P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P370+P378	Bei Brand: zum Löschen verwenden.
P370+P372+P380+	Bei Brand: Explosionsgefahr. Umgebung räumen. KEINE Brandbe-
P373	kämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht.
P370+P380+P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brandbe- kämpfung aus der Entfernung.
P370+P380+P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus
[+P378]	der Entfernung bekämpfen. [ zum Löschen verwenden.] (Hinweis: Angabe in [], falls Wasser nicht als Löschmittel geeignet ist)
P371+P380+P375	Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P401	Aufbewahren gemäß
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In korrosionsbeständigem/ Behälter mit korrosionsbeständiger Innenauskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln oder Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen nicht über …°C/…°F aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen über 50 °C/ 122 °F aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als kg/lbs bei Temperaturen nicht über °C/ °F aufbewahren.
P420	Getrennt aufbewahren.
P402+P404	An einem trockenen Ort aufbewahren. In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.

P403+P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht ver- schlossen halten.
P403+P235	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
P410+P403	Vor Sonnenbestrahlung schützen. An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410+P412	Vor Sonnenbestrahlung schützen. Nicht Temperaturen über 50 °C/ 122 °F aussetzen.
P501	Inhalt/Behälter zuführen.
P502	Informationen zur Wiederverwendung oder Wiederverwertung beim Hersteller oder Lieferanten erfragen.

### 8.4 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Christian Klinke danke ich für die Überlassung dieses fordernden, interessanten Themas, seine Betreuung, sowie für sein stets offenes Ohr.

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung meiner Dissertation.

Für die Erstellung der elektrischen Charakterisierung der Nanostrukturen und engen Zusammenarbeit gilt mein Dank Dr. Mehdi Ramin und Dr. Leonard Heymann.

Stefan Werner und Andreas Kornowski danke ich für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen. Für die XRD-Messungen danke ich Almut Barck, Dr. Thomas Bielewicz und Eugen Klein.

Ich danke Fabian, Eugen, Marcel und Chris für ihre tolle Arbeit als Masterpraktikanten und Bachelor-Studenten.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Klinke danke ich für die tolle Atmosphäre, die immerwährende Hilfsbereitschaft und das ein oder andere Feierabendbier bei den vielen Aktivitäten. Ich werde immer mit Freude auf diese Jahre zurückblicken.

Niklas Cohrs danke ich für die gewissenhafte Korrektur meiner Dissertation.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Mareike Aldag für den steten Glauben an mich und den einen oder anderen Push, wenn ich ins Stocken geriet.

Ich danke meinen Eltern und meinen Geschwistern, die mich immer in jeglicher Richtung unterstützt haben. Den Satz "Ja, ich studiere immer noch" werdet ihr von mir jetzt nicht mehr hören.
## 8.5 Eidesstattliche Versicherung

nach § 7 (4) der Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Universität Hamburg:

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.

Wenzendorf, 08.07.19