



Nanokristalline Legierungen aus Cu – In – Zn – S: ihre Synthese, Charakterisierung und Anwendungsmöglichkeiten

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)
angenommene Dissertation von

Herrn MSc. Björn Kempken
geboren am 21.09.1985 in Moers

Erstgutachter: Apl.-Prof. Dr. Joanna Kolny-Olesiak

Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi

Tag der Disputation: 17. September 2014

Abstract

Nanoparticles have a wide field of possible applications, e.g. in photovoltaics or photochemistry, because their composition, size and shape can be controlled easily.

This work shows the development of different Cu-In-Zn-S alloys, their characterization and possible applications. The colloidal synthesis includes ZnS/CuInS₂ nanoparticles for photovoltaic, ZnIn₂S₄ nanoparticles for photochemistry redox-reactions and the creation of hybrid nanoparticles with ZnS shells and/or Au-nanodots on the particle surface.

After a short introduction, including the background about nanoparticles, their synthesis, types of hybrid structures, an abstract about photochemistry and hybrid solar cells, the three systems mentioned above are described.

In the first part, nearly monodisperse ZnS/CIS semiconductor nanoparticles were produced by a standard hot-injection method. This includes their characterization and the adjustment of the zinc content for the use in solar cells. In a second step the synthesis and characterization of a successful overcoating with ZnS is shown.

The second part is about micro alloyed ZnIn₂S₄ nanoparticle, their, in contrast to the literature, much easier synthesis and the influence of the zinc content. After that, the photochemical properties are determined by the successful degradation of Rhodamine 6G, Methylene blue and Methyl orange.

In the third and last part, the feasibility of the generation of hybrid nanoparticles based on gold on ZnS/CIS, gold on ZnS@ZnS/CIS and gold on ZnIn₂S₄ is determined.

UV/VIS- and IR-absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy are used to characterize the samples.

Kurzfassung

Nanopartikel haben durch die Möglichkeit, ihre Zusammensetzung, Form und Größe zu kontrollieren, ein breites Feld an Einsatzgebieten. So können Nanopartikel in der Photovoltaik genauso wie in der Photochemie Anwendung finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese, Charakterisierung und das mögliche Einsatzgebiet von verschiedenen Cu-In-Zn-S-Legierungen dargestellt. Hierbei handelt es sich um ZnS/CuInS_2 Nanopartikel für den Einsatz in Solarzellen und mit Kupfer mikrolegierte ZnIn_2S_4 Nanopartikel für den Einsatz in der Photochemie. Darüber hinaus wurden ZnS/CIS Nanopartikel einer mit ZnS umhüllt und mit Gold-Nanopunkten versehen. Ebenso wurden ZnIn_2S_4 Nanopartikel mit Gold-Nanopunkten versehen.

Nach einer allgemeinen Einleitung werden die Eigenschaften von Nanopartikeln und ihre Synthese dargestellt sowie die Grundlagen der Hybridstrukturen, die Grundgedanken zur Photochemie und ein Abriss zur Nutzung in Hybridsolarzellen dargelegt.

Im ersten Teil der Ergebnisse werden die ZnS/CIS legierten Nanopartikel und ihre Synthese sowie Charakterisierung gezeigt. Anschließend wird der erfolgreiche Bau einer Hybridsolarzelle und deren Kenngrößen aufgeführt. Zuletzt wird die Synthese einer ZnS Hülle um legierte ZnS/CIS Nanopartikel beschrieben, welche bisher nicht literaturbekannt ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine schnelle und einfache Synthese für mit Kupfer mikrolegierte ZnIn_2S_4 Nanopartikel vorgestellt, die als dreieckige oder sechseckige Nanoplaten kristallisieren. Dabei wird der Einfluss der Zinkmengen auf die Stoffeigenschaften eruiert. Darauf folgend werden die photochemischen Eigenschaften anhand des erfolgreichen Abbaus von Rhodamin 6G, Methylenblau und Methylorange detaillierter dargestellt.

Im dritten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse einer nachträglichen Hybridisierung mit Gold-Nanopunkten bei ternären und quartären Systemen vorgestellt und somit dargelegt, dass Gold-Nanopunkte sich auch an komplexeren Legierungen abscheiden lassen.

Zur Charakterisierung werden UV/VIS- und IR-Absorptionsspektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie, Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedisperse Röntgenspektroskopie genutzt.

Danksagung

In den vergangenen drei Jahren und sechs Monaten sind mir viele Menschen begegnet, denen mein Dank gebührt und die mir halfen meine Dissertation zu schaffen. Zuerst sind da Prof. Dr. Jürgen Parisi und Apl.-Prof. Dr. Joanna Kolny-Olesiak zu nennen, die mir es ermöglicht haben, meine Dissertation in Angriff zu nehmen und mich über all die Zeit durch Weitsicht, Nachsicht und Umsicht geführt und ermutigt haben, sie zu beenden. Danke für die unzähligen Gesprächsrunden, das Feedback und das viele Neue, was ich lernen durfte.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. Michael Wark danken, den ich gegen Ende meiner Arbeit einfach eingebunden habe und der sich trotzdem die Zeit genommen hat, mir bei der photochemischen Aspekten zu helfen und meine Dissertationsarbeit selbstlos mitlas. Darüber hinaus danke ich ihm auch, dass er sich bereit erklärt hat als weiterer Gutachter während meiner Disputation zu fungieren, womit ich ebenfalls einfach so überfahren habe.

Meinen Kollegen Ulf Mikolajczak, Matthias Macke und Holger Koch möchte ich für die unzähligen Stunden danken, die diese drei mir beim Fluorolog, dem Nanochemielabor und der FIB geholfen haben. Vieles wäre nicht entstanden, wenn sie mir nicht über die Schulter geblickt hätten, auf dass ich nichts kaputt mache.

Meinen Büronachbarn Christoffer Kraus, Rany Miranti und Oliya Sadrillaevna Abdullaeva möchte ich für die vergnüglichen Stunden im Büro und die Hilfe im Dickicht der physikalischen Formeln danken, wo sie mir immer wieder halfen, wenn ich gegen den sprichwörtlichen Baum gelaufen bin. Danke euch, war echt lustig und zeitgleich produktiv! Meinem Laborkollegen Christian Gutsche möchte ich für die amüsante Zeit im Labor und das lustige Rumlalbern bedanken. So können ein ödes Labor und die Arbeit darin echt amüsant werden.

Den beiden Organisationsfeen Gritt Schürmann und Elzbieta Chojnowski danke ich dafür, mir bei allem Organisatorischem und allem Papierkram geholfen zu haben. Ich wäre schon lange von dreifach ausgefüllten Formularen und wildgewordenen Bürokraten erschlagen worden, wenn die beiden mir nicht geholfen hätten.

Weiterhin möchte ich mich bei vielen weiteren Kollegen bedanken, für die viele Zeit, die sie sich genommen haben, um mir meine Fragen zu beantworten oder einfach ein bisschen über Gott, die Welt und SciFi-Bücher zu diskutieren. Danke an Holger Borchert, Achim Kittel, Jörg Ohland, Thomas Madena, Nikolay Radychev, Dorothea Scheunemann und und und. Ich kürze das einfach mal ab und sage: **Danke, Leute! Ihr seid eine super Mannschaft!** Für alle, die unterwegs verloren gegangen sind oder selber fertig wurden, gilt das natürlich auch.

Großer Dank gebührt auch meinen Freunden Jens, Franziska, Martina, Florian, Mona und Henning, die immer wieder etwas Zeit neben der Arbeit fanden, um meinen Akku aufladen zu können, die mir bei den Korrekturen halfen oder mir das ganze Prozedere der Dissertation mal eben vormachten, so dass ich das nur noch nachmachen musste. Auch euch vielen Dank dafür!

Zuletzt möchte ich meiner Verlobten Britta und unseren Familien für den Rückhalt in dieser nerven- und zeitraubenden Phase danken. Ich weiß, ich habe gejamert und getobt, aber ihr habt immer zu mir gehalten. Vielen, vielen Dank dafür!

Der DFG möchte ich für die Finanzierung im Rahmen des DFG-Projekts „Understanding and controlling optical excitations in individual hybrid nanostructures“ danken.

Abkürzungsverzeichnis

OLAM	-	Oleylamin
ODE	-	Octadecen
DDT	-	Dodecanthiol
OA	-	Ölsäure (oleic acid)
TOPO	-	Tryoctylphosphinoxid
ZnAc ₂	-	Zink(II)acetat
InAc ₃	-	Indium(III)acetat
CuAc	-	Kupfer(I)acetat
R6G	-	Rhodamin 6G
MO	-	Methylorange
MB	-	Methylenblau
ZnS/CIS	-	ZnS/CuInS ₂
CIS	-	CuInS ₂

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Gitterparameter der Proben mit 0/10 mL, 0/5 mL und 0,25/1,75 mL 1/t-DDT.	51
Tabelle 4-1: Gitterparameter der unterschiedlichen ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel und der zugrunde liegenden ZnS/CIS Nanopartikel.....	62
Tabelle 4-2: Quantenausbeuten der ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel bei unterschiedlichen Zinkgehalten für die Hülle.....	63
Tabelle 5-1: Elementzusammensetzung der unterschiedlichen ZnIn ₂ S ₄ Nanopartikel.....	68
Tabelle 10-1: Übersicht der ZnS/CuInS ₂ Synthesen und Aufschlüsselung in ein allgemeines Variationsschema	115
Tabelle 10-2: Übersicht der ZnS@ZnS/CuInS ₂ Synthesen und Aufschlüsselung in ein allgemeines Variationsschema	116
Tabelle 10-3: Übersicht der ZnIn ₂ S ₄ Synthesen und Aufschlüsselung in ein allgemeines Variationsschema .	116

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Römischer Lykurgosbecher, links von außen angestrahlt, rechts von Innen durchstrahlt; die rötliche Färbung des Glases ist auf Goldnanopartikel im Glas zurückzuführen.....	15
Abbildung 1-2: Größenskala vom Kilometer zum Picometer.....	16
Abbildung 1-3: Beispiele verschiedener Nanopartikelformen. ³⁸	16
Abbildung 1-4: Schmelzpunkt von Gold in Abhängigkeit der Nanopartikelgröße; $T_m(\infty)$ zeigt als gestrichelte Linie die Schmelztemperatur von Bulkmaterial, die schwarzen Punkte stehen für experimentelle Werte der Nanopartikel. ²⁴	17
Abbildung 1-5: Darstellung des Oberflächenwachstums beim Zerteilen eines Würfels.....	17
Abbildung 1-6: Prozentualer Anteil von Metallatomen im Volumen und an der Oberfläche von Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße. ⁴⁰	18
Abbildung 1-7: Größenquantisierungseffekt anhand des Bändermodells dargestellt.....	19
Abbildung 1-8: Optische Eigenschaften von Natrium; (a) D-Linien eines Natriumatoms, (b) Na_3 Cluster, (c) Na_8 Cluster, (d) Natrium-Nanopartikel mit $2R < 10$ nm, (e) dünner Natriumfilm mit einer Schichtdicke von 10 nm. ²⁴	20
Abbildung 1-9: CdSe Lösung mit steigender Partikelgröße (von links nach rechts) unter UV-Licht.	20
Abbildung 1-10: Energie der Elektronen eines Halbleiters als Funktion der Wellenzahl; (a) zeigt den direkten Übergang, (b) den indirekten Überhang.....	21
Abbildung 1-11: Schematische Darstellung der Absorption von direkten Halbleitern (links) und indirekten Halbleitern (Mitte); real aufgenommene Absorptionsdaten von direkten Halbleitern (GaAs, InP, $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}_{0,64}\text{P}_{0,36}$ und $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$) und indirekten Halbleitern (Si, Ge) (rechts).	21
Abbildung 1-12: Packungsbild der Chalkopyrit-Struktur entlang der b-Achse; Schwefel ist Gelb markiert, Metalle rot.	22
Abbildung 1-13: Einheitszellen der Zinkblende- (links) und Wurtzit-Struktur (rechts), Schwefel wird durch gelbe Kugeln dargestellt, Zink durch weiße.	23
Abbildung 1-14: Kristallstruktur von ZnIn_2S_4 . ⁵³	23
Abbildung 1-15: Beispiel für eine Laborkugelmühle, hier eine Fritsch PULVERISETTE 0 (links); TiO_2 Partikel, die durch eine Kugelmühle hergestellt wurden (rechts, Skala 250 μm).	24
Abbildung 1-16: Typischer Aufbau für eine nasschemische Synthese (links); enge Größenverteilung der Nanopartikel bei Bottom-Up-Synthese (rechts, hier Cu_2S Nanopartikel).	24
Abbildung 1-17: Zeitaufgelöstes Konzentrationsverhalten von Kristallisationskeimen eines spinodalen Zerfalls (links) und einer Nukleation mit anschließendem Wachstum (rechts). Zu erkennen ist ein zyklisches Erscheinen und Zerfallen von Kristallisationskeimen beim spinodalen Zerfall, während bei der Nukleation immer nur schlagartig neue Keime entstehen. ⁴	25
Abbildung 1-18: Diagramm der freien Gibbs-Energie gegen Partikelradius (rot); Oberflächenterm (fein gestrichelt) und Volumenterm (grob gestrichelt) extra eingetragen ⁵⁶	26
Abbildung 1-19: Darstellung des Aktivitätsverlaufs eines Monomers während der Reaktion und der Einteilung der einzelnen Reaktionsschritten ⁵⁶	26
Abbildung 1-20: Gängige Stabilisatoren: [A] Oleylamin, [B] Ölsäure, [C] 1-Octadecen, [D] Trioctylphosphinoxid	28

Abbildung 1-21: Beispiele für unterschiedliche Ligandenhüllen, links schematisch mit TOPO, rechts schematisch mit OLAM.....	29
Abbildung 1-22: Skizzierte Bandlücken von Kern-Hülle-Systemen des Typs I und II; in Orange ist die Bandlücke der Hülle dargestellt, in Grün die des Kerns.	30
Abbildung 1-23: Skizzierung des Hüllenwachstums durch heterogene Nukleation am Beispiel eines CuInS_2 Kerns mit einer ZnS Hülle.	30
Abbildung 1-24: Beispiel eines Kationenaustauschs zur Bildung einer Hülle; hier anhand eines CuInS_2 Kerns mit einer ZnS Hülle samt Veränderung der Fluoreszenz. ¹⁹	31
Abbildung 1-25: Änderungen der Fluoreszenz (links) und Absorption (rechts) beim Aufbringen von Gold-Nanopunkte auf CdS Stäbchen; bei der Absorption zeigt a) die Absorption von CdS Stäbchen, b) von Au@CdS Stäbchen, c) Gold-Nanopunkte und CdSe Stäbchen in Lösung gemischt und d) Gold-Nanopunkte ⁷⁰	32
Abbildung 1-26: Darstellung einiger Reaktionswege zur Bildung von asymmetrischen Nanopartikel, links bei stäbchenförmigen, rechts bei sphärischen Nanopartikel. Die Darstellung a-1 zeigt das selektive Wachstum an den Endflächen von Stäbchen, a-2 das an der Außenfläche und a-3 ein nicht selektives Wachstum. Bei den sphärischen Partikeln zeigt 1 die Bildung durch Kristallisation zweier nicht mischbarer Phasen, 2 das Wachstum aus einer zuvor amorphen Hülle und 3 das selektive Wachstum an einem Kristallisationskeim (hier der Träger-Nanopartikel). ^{70,71}	32
Abbildung 1-27: Schematische Darstellung einer optischen Anregung in Singulett und Triplett-Zustand; [1] die optische Anregung (Absorption), [2] Relaxation innerhalb des angeregten Zustands, [3] Inter-System-Crossing vom ersten angeregten Singulett-Zustand in den ersten angeregten Triplett-Zustand (verboten), [4] Fluoreszenz, [5] Phosphoreszenz.	33
Abbildung 1-28: Schematische Darstellung der unterschiedlichen photokatalytischen Reaktionen; links die photokatalytische Reaktion (S - Substrat, P – Produkt, K – Katalysator, * markiert angeregte Spezies), Mitte die photo-induzierte Katalyse und Rechts die photo-assistierte Katalyse.	34
Abbildung 1-29: Beispiel für die Ethanol-synthese aus CO_2 und H_2O ; an einem TiO_2 Nanopartikel sitzen ein CuO - und ein Fe_3O_4 - Nanopartikel; dadurch werden Redox-Reaktionen vom TiO_2 -Partikel zu den CuO - und Fe_3O_4 -Partikel verlagert ⁹³	34
Abbildung 1-30: Absorptionskoeffizienten von Polymeren, Fulleren und Halbleitermaterial sowie deren Kombinationen. Deutlich sichtbar ist der Absorptionsbeginn im Infraroten der Nanopartikel und der Polymer-Nanopartikel-Kompositmaterialien. ⁵¹	35
Abbildung 1-31: Schematisches Energiediagramm einer Hybridsolarzelle mit P3HT und CdSe Nanopartikeln; Anregung durch Licht und der Bildung von Exzitonen im Polymer und im Nanopartikel werden dargestellt wie auch der Verlauf der Ladungstrennung.	36
Abbildung 1-32: Ausschnitt der elektromagnetischen Strahlung samt Wellenlänge, Wellenzahl, Frequenz und Energie.....	37
Abbildung 1-33: Stark vereinfachte Darstellung des Lichtweges innerhalb eines Fluoreszenzspektrometers.	37
Abbildung 1-34: Beispiel eines Röntgendiffraktogramms anhand CuInS_2 Nanopartikel samt Rietveld-Fit ⁶⁸	38
Abbildung 1-35: Darstellung der unterschiedlichen Größen von kristallinen Domänen, wenn die Röntgenstrahlung den Partikel unterschiedlich trifft.....	39
Abbildung 1-36: Stark vereinfachter Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.	40

Abbildung 1-37: Beispiel für eine TEM-Aufnahme, hier CIS Nanopartikel.	41
Abbildung 1-38: Schematische Darstellung der Vorgänge im Atom während einer EDX-Messung anhand des Schalenmodells.	41
Abbildung 1-39: Beispiel für ein EDX-Spektrum, hier von Eisenoxid.....	42
Abbildung 1-40: Schematische Darstellung einer Anregungsbirne und der durch die Interaktion des Elektronenstrahls verursachte Strahlung.	42
Abbildung 3-1: Darstellung der Bandlückenenergie in eV gegen die Molenfraktion von CIS in der Legierung ZnS/CuInS ₂ . ¹²³	47
Abbildung 3-2: Qualitativer Vergleich der UV/VIS-Absorptionsspektren von CIS und ZnS/CIS (links), ein Foto beider Proben (rechts).	47
Abbildung 3-3: UV/VIS-Absorptionsspektren von unterschiedlichen ZnS/CIS-Legierungen.....	48
Abbildung 3-4: XRD's von ZnS/CIS mit hohem Zinkanteil (2 mmol, blau) und reinem CIS (rot), samt der wichtigsten Netzebenen ²⁵	48
Abbildung 3-5: TEM Bilder von ZnS/CIS (links) und reinen CIS Partikeln (rechts).	49
Abbildung 3-6: TEM-Bilder von ZnS/CIS Legierungen mit unterschiedlichen 1/t-DDT Zugaben bei Synthesestart; links mit 0/10 mL, Mitte mit 0/5 mL und rechts mit 0,25/1,75 mL 1/t-DDT. Größenskalen je 100 nm.....	49
Abbildung 3-7: Vergleich der UV/VIS-Absorptionen bei unterschiedlichen DDT-Gehalten bei der Synthese.	50
Abbildung 3-8: Diffraktogramme von den Synthesen mit 10 mL t-DDT (rot), 5 mL t-DDT (grün) und 0,25/1,75 mL 1/t-DDT (blau).	51
Abbildung 3-9: TEM Aufnahmen von Synthesen mit unterschiedlichem Ölsäuregehalt, links bei 0 mL Ölsäure, rechts mit 16 mL Ölsäure.	52
Abbildung 3-10: TEM- (links) und HRTEM-Aufnahmen (rechts) von elongierten ZnS/CIS Nanopartikeln.....	52
Abbildung 3-11: UV/VIS-Absorptionsspektrum (unten) und Tauc-Grafiken für direkten (oben, links) und indirekten Halbleiter (oben, rechts) von ZnS/CIS Nanostäbchen mit einem Zn:Cu Verhältnis bei Synthesestart von 1,4:1.....	53
Abbildung 3-12: Tauc-Grafiken für direkte (links) und indirekte Halbleiter (rechts) einer ZnS/CIS Probe mit einem Zn:Cu Synthese-Verhältnis von 1:1.	53
Abbildung 3-13: Cyclovoltamogramm der ZnS/CIS Nanostäbchen.....	54
Abbildung 3-14: Elementverteilung der ZnS/CIS Nanostäbchen normiert auf Indium = 1; die Fehlerbalken spiegeln die Messunsicherheit bei fünf Einzelmessungen je Element wieder.....	55
Abbildung 3-15: XRD von ZnS/CIS Nanopartikeln samt Referenzen für CIS (grün ¹³⁵) und ZnS (rot, Pattern Nr. 00-010-0434).	55
Abbildung 3-16: Rietveld-Analyse von ZnS/CIS Nanopartikel und daraus abgeleitete Ergebnisse. Oben rechts das zugrundeliegende XRD-Diffraktogramm (schwarz) und der Fit der Rietveld-Analyse (rot), rechts oben die daraus kalkulierte Partikelform und unten die daraus kalkulierten Polfiguren der Kristallebenen [100], [002] und [101].	56

Abbildung 3-17: Raman-Messung von ZnS/CIS Nanopartikeln bei 325 nm Anregung (violett) und 515 nm Anregung(grün); Inlay Mitte zeigt den Ausschnitt zwischen 200 und 450 cm^{-1} und Inlay oben rechts zeigt die aufgenommenen Spektren samt Untergrund.....	56
Abbildung 3-18: Schematischer Aufbau der verwendeten Hybridsolarzelle.	57
Abbildung 3-19: Grafik der gemessenen I-V-Kennlinie; Inlay ist die Vergrößerung des Schnittpunkts mit der Y-Achse.	57
Abbildung 4-1: HRTEM-Abbildung von ZnS/CIS Nanopartikel, wobei durch Kationenaustausch der Anteil von Kupfer und Indium sich verringert hat. Gut sichtbar sind amorphe Bereiche im Inneren des unteren Partikels.	59
Abbildung 4-2: TEM Bilder von ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln mit steigendem Zn-Gehalt, der für die Hüllenbildung genutzt wurde; links mit 0,5 mmol Zn-Stearat, Mitte mit 1,0 mmol Zn-Stearat und rechts mit 2,5 mmol Zn-Stearat. Die Größenskala beträgt jeweils 100 nm.	60
Abbildung 4-3: TEM-Aufnahmen von ZnS/CIS Nanopartikel bei unterschiedlicher Zugabedauer der Zn-Stearat-Lösung zur Synthese der ZnS-Hülle, links bei 5 Minuten, rechts bei 10 Minuten.	60
Abbildung 4-4: UV/VIS-Absorptionsspektren von ZnS/CIS und daraus resultierenden ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln.....	61
Abbildung 4-5: XRD der ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel mit unterschiedlichem Zinkgehalt für die Hülle; oben mit 0,5 mmol Zn-Stearat, die Mitte mit 1,0 mmol und unten mit 2,5 mmol Zn-Stearat.	61
Abbildung 4-6: Rietveld-Analyse von ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel mit 2,5 mmol Zn-Stearat für die Hülle und daraus abgeleitete Ergebnisse. Oben rechts das zugrunde liegende XRD (schwarz) und der Fit der Rietveld-Analyse (rot), rechts oben die daraus kalkulierte Partikelform und unten die daraus kalkulierten Polfiguren der Kristallebenen [100], [002] und [101].	62
Abbildung 4-7: Fluoreszenzspektren von ZnS/CIS und ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln mit unterschiedlichen Zinkgehalt für die Hülle.....	63
Abbildung 4-8: Raman-Messung von ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln bei 325 nm Anregung (violett) und 515 nm Anregung(grün); für die Hülle wurden 2,5 mmol Zn-Stearat genutzt; das Inlay in der Mitte zeigt den Ausschnitt zwischen 200 und 450 cm^{-1} und das Inlay oben rechts zeigt die aufgenommenen Spektren samt Untergrund.....	64
Abbildung 5-1: TEM-Aufnahmen von ZnIn_2S_4 Nanopartikel, (a) und (b) zeigen auf einem TEM-Grid liegende Nanopartikel, (c) bis (e) zeigen auf der Seite liegenden Nanopartikel.....	65
Abbildung 5-2: TEM-Abbildungen der Nanoplaten mit unterschiedlichen Zinkgehalt: (A) mit 1,6 mmol, (B) mit 1,1 mmol, (C) mit 0,6 mmol, (D) mit 0,3 mmol, (E) mit 0,1 mmol und (F) mit 0,0 mmol Zn-Stearat für die Synthese.....	66
Abbildung 5-3: XRD's von ZnIn_2S_4 Nanoplaten mit unterschiedlichem Zinkgehalt (A280=0,57 mmol, A282=0,27 mmol, A283=0,14 mmol, A284=0,07 mmol, A285=0 mmol Zink-Stearat); eingepflegt wurden die Literaturreflexe von ZnIn_2S_4 (ICDD 03-065-2023, unten schwarz) und die Berechnung einer eigenen Messungen (rot).	67
Abbildung 5-4: Gereinigte Lösungen von ZnIn_2S_4 Nanoplaten mit hohem Zinkgehalt (links) hin zu keinem Zink (rechts) (links); UV/VIS-Absorptionsspektren der unterschiedlichen Zinkgehalte (rechts); (A280=0,57 mmol, A282=0,27 mmol, A283=0,14 mmol, A284=0,07 mmol, A285=0 mmol Zink-Stearat).	68

Abbildung 5-5: Normalisierte Fluoreszenzspektren der unterschiedlichen Nanoplaten (A280=0,57 mmol, A282=0,27 mmol, A283=0,14 mmol, A284=0,07 mmol, A285=0 mmol Zink-Stearat).	69
Abbildung 5-6: Raman-Spektren der Nanoplaten mit unterschiedlichen Zinkgehalt bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (325 nm links und 515 nm rechts).	70
Abbildung 5-7: In ₂ O ₃ Nanoblumen beim Synthesestart (links) und XRD samt Literaturreflexe (rechts, JCPDS 00-006-0416).	70
Abbildung 5-8: TEM-Abbildungen von wachsenden Nanoplaten. Zu erkennen sind die noch unregelmäßigen Formen, die Lücken innerhalb der Platte und die gezackten Kanten.	71
Abbildung 5-9: TEM-Aufnahme nach 5 Minuten Reaktionszeit. Deutlich sind innerhalb der Nanoplaten Bereiche mit relativ hohem Kontrast zu erkennen.	71
Abbildung 5-10: TEM-Aufnahme der gleichen Probe wie in Abb. 5-8 nach 3 Wochen Standzeit (dunkel unter Abschluss).	72
Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Deethylierung nach Merka et al. ²²	73
Abbildung 6-2: Abbauroute von Methylorange durch die Bildung von Sauerstoff-Radikalen. ¹¹⁰	74
Abbildung 6-3: Berechnete Bandpositionen von kubischen und hexagonalem ZnIn ₂ S ₄ und mögliche Reaktionen zum Abbau von Modellfarbstoffen. Eingezeichnet sind zusätzlich die Redoxpotentiale von O ₂ /O ₂ ^{-*} und OH [*] /OH ⁻	74
Abbildung 6-4: Banddiagramm mit berechneten Werten für Bandkanten und Bandlücken unter Annahme eines indirekten und eines direkten Halbleiters. Zusätzlich sind die Redoxpotentiale der Paare O ₂ /O ₂ ^{-*} und OH [*] /OH ⁻ eingezeichnet.	75
Abbildung 6-5: Beispiel für die Abnahme der Absorption (links) von R6G mit ZnIn ₂ S ₄ Nanoplaten über 10 Minuten bei einem hohen Zinkgehalt der Nanoplaten; rechts der Verlauf der prozentualen Verringerung der Absorption gleicher Partikel.	75
Abbildung 6-6: Zeitlicher Verlauf der Farbstoffabsorption bei Methylenblau und Methylorange.....	76
Abbildung 6-7: Strukturformeln von Methylorange (oben links), Methylenblau (oben rechts) und Rhodamin 6G (unten).	76
Abbildung 6-8: Fluoreszenzspektrum von R6G mit Nanoplaten unter UV-Belichtung (364 nm) über einen Zeitraum von 20 Minuten. Das Fluoreszenzsignal liegt bei etwa 600 nm, das Anregungssignal bei 364 nm (links), vereinfachte Darstellung des Strahlengangs.	77
Abbildung 6-9: Änderung des Farbstoffs Rhodamin 6G und der Nanoplaten-Lösung (Links, einzeln vorliegend) durch Vermischen beider (Mitte) und nach 10 Minuten UV-Belichtung (Rechts).....	78
Abbildung 6-10: Verringerung der Farbstoffabsorption (R6G), und damit dessen Abbau, durch Zn _x In ₂ S _{4+x} Nanoplaten nach 10 Minuten Belichtung durch UV-Licht	78
Abbildung 6-11: Verringerung der Farbstoffabsorption (MO, MB), und damit dessen Abbau, durch Zn _x In ₂ S _{4+x} Nanoplaten nach 10 Minuten Belichtung durch UV-Licht.	79
Abbildung 6-12: Absorptionsverlauf der Farbstoffe Rhodamin 6G (links), Methylorange (Mitte) und Methylenblau (rechts) mit 1 mL P25 Katalysator und UV-Belichtung.....	79
Abbildung 6-13: Absorptionsverlauf der Farbstoffe Rhodamin 6G (oben links), Methylenblau (oben rechts) und Methylorange (unten) mit 1 mL P25 Katalysator und Belichtung per Sonnensimulator.....	80

Abbildung 6-14: Auftragung $\ln(C_t/C_0)$ gegen Zeit zur Abschätzung der Reaktionskinetik des Abbaus von Rhodamin 6G. (A261=0mmol, A284=0,07mmol, A283=0,14mmol, A262=0,27mmol, A260=0,54mmol, A263=0,82mmol, A259=1,09mmol, A264=1,36mmol Zn-Stearat zur Synthese).....	81
Abbildung 6-15: Bestimmtheitsmaß einer linearen Anpassung bei verschiedenen Zinkgehalten in den Nanoplaten.....	81
Abbildung 6-16: Verringerung der Farbstoffabsorption nach je 15 Minuten Belichtung bei unterschiedlichen Zyklen.....	82
Abbildung 6-17: TEM Aufnahmen der für das Zyklisierungsexperiment verwendeten Nanoplaten. Links das Ausgangsbild, rechts nach 5 Zyklen (Skala 100 nm).	82
Abbildung 6-18: Gegenüberstellung der XRD's vor der Zyklisierung (blau) und nach der Zyklisierung (rot); zusätzlich ist eine Messung des leeren verwendeten Si-Trägers (grün) eingepflegt.....	83
Abbildung 7-1: Schematische Syntheseroute zur Herstellung von Au@ZnS/CIS und Au@ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln (oben), sowie Au@ ZnIn ₂ S ₄ (unten).....	85
Abbildung 7-2: (HR-)TEM Bilder von ZnS/CIS (links, Größenskala 100 nm) und Au@ZnS/CIS Nanopartikel (Mitte Größenskala 50 nm, rechts Größenskala 20 nm).	86
Abbildung 7-3: UV/VIS-Absorptionsspektren von ZnS/CIS und Au@ZnS/CIS Nanopartikel.....	86
Abbildung 7-4: XRD von Au@ZnS/CIS Nanopartikel und Gold-Referenz (JCPDS 00-004-0784); der Untergrund im Bereich zwischen 25 und 40° 2 θ der Au@ZnS/CIS Probe wird durch den Einsatz eines Glassubstrats verursacht.	87
Abbildung 7-5: HR-TEM und TEM-Aufnahmen von ZnS@ZnS/CIS (oben) und Au@ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln (unten).....	88
Abbildung 7-6: Raman-Messungen von ZnS/CIS (schwarz), Au@ZnS/CIS (rot), ZnS@ZnS/CIS (blau) und Au@ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln (violett) bei 325 nm Anregung; Inlay Mitte zeigt den Ausschnitt zwischen 200 und 450 cm ⁻¹ und Inlay oben rechts zeigt die aufgenommenen Spektren samt Untergrund.	89
Abbildung 7-7: TEM-Aufnahmen von ZnIn ₂ S ₄ (oben) und Au@ZnIn ₂ S ₄ (unten); die aufgetragenen Gold-Nanopunkte sind erst bei relativ hoher Vergrößerung als kleine schwarze Punkte sichtbar, die sich über die gesamte Oberfläche der Trägerpartikel erstrecken (unten rechts).....	90
Abbildung 7-8: UV/VIS-Absorptionsspektren der Au@ZnIn ₂ S ₄ Nanoplaten und der zugrunde liegenden ZnIn ₂ S ₄ Trägerpartikel.	90
Abbildung 7-9: XRD der Au@ZnIn ₂ S ₄ Nanoplaten vor der Synthese (grün) und nach (blau) der Synthese der Gold-Nanopunkten samt Gold-Referenz (JCPDS 00-004-0784, gelb).....	91
Abbildung 10-1: Symbole des GHS, die auf Chemikalien zu finden sind.	106

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	6
Abbildungsverzeichnis	7
Inhaltsverzeichnis	13
1. Einleitung	15
1.1. Allgemeine Natur von Nanopartikeln	17
Chemische und physikalische Eigenschaften	17
Elektronische Eigenschaften	19
Größenquantisierungseffekt	19
Optischen Eigenschaften	20
Strukturelle Eigenschaften	22
1.1. Synthesegrundlagen	24
Wachstumsprozesse	25
Stabilisatoren	28
1.2. Hybridstrukturen	30
Core-Shell-Systeme	30
Asymmetrische Nanopartikel	32
1.3. Photochemie	33
Photokatalyse	33
Nanopartikel in der Photochemie	34
1.4. Hybridsolarzellen	35
1.5. Charakterisierungsmethoden	37
UV/VIS Absorption	37
Photolumineszenz	37
Röntgendiffraktometrie	38
Transmissionselektronenmikroskopie	40
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	41
2. Experimenteller Teil	43
2.1. Verwendete Geräte	43
2.2. Synthesevorschriften	44
ZnS/CuInS ₂ Nanopartikel	44
ZnS@ZnS/CuInS ₂ Core-Shell-Systeme	44
ZnIn ₂ S ₄ Nanopartikel	44
Gold- Nanopartikel-Hybridstrukturen	44
Reinigung	44
Photochemische Untersuchungen	45

3.	ZnS/CuInS ₂ Nanopartikel	47
4.	ZnS@ZnS/CuInS ₂ Core-Shell-Systeme	59
5.	ZnIn ₂ S ₄ Nanopartikel.....	65
6.	Photochemische Ergebnisse.....	73
7.	Gold- Nanopartikel-Hybridstrukturen	85
8.	Zusammenfassung.....	93
9.	Literatur	95
10.	Anhang.....	106
	Verwendete Chemikalien und deren H- und P-Sätze und Symbole.....	106
	H- und P-Sätze (ausgeschrieben).....	112
	Synthesevarianten.....	115
	ZnS/CuInS ₂	115
	ZnS@ZnS/CuInS ₂	116
	ZnIn ₂ S ₄	116
	Komplette Liste der Veröffentlichungen und Konferenzen	117
	Curricula vitae.....	118
	Selbstständigkeitserklärung	119

1. Einleitung

Nanopartikel sind heutzutage in aller Munde. Ob sie für den kratzfesteren Autolack¹ sorgen, eine Antihafbeschichtung gegen Kalkflecken bei Badezimmerarmaturen bilden² oder als winzige Silberpartikel in Sportsocken³ gegen den unangenehmen Geruch vorgehen sollen. Das Gebiet, welches diese winzigen Helfer hervorbringt, ist der Zweig der Nanochemie. Hier werden Partikel synthetisiert, welche zwischen den Welten der einzelnen Atome und makroskopischem Material (Bulk) beheimatet sind⁴. Dabei wachsen nicht nur einfache Kristalle heran. Vielmehr versteht sich der Chemiker darauf, dieser kleinen Ansammlung von Atomen eine Form zu geben, die plötzlich neue Eigenschaften aufweist oder bereits bekanntes optimiert.

Die Nanochemie ist ein verhältnismäßig früh entdeckter Zweig der Chemie, ohne das die Menschen verstanden, was sie machten. Ein prominentes Beispiel dafür ist der Einsatz von Goldkolloiden in den Glasfenstern von Kirchen. Um die Fenstergläser in Purpur oder Rot erstrahlen zu lassen, wurde Goldpulver beigemischt, welches bei der Glasherstellung schließlich Goldnanopartikel bildet^{2,5}. Ein anderes Beispiel ist der römische Lykurgosbecher⁶, der fast vollständig aus Glas besteht und erst beim Bestrahlen mit Licht eine rotgoldene Farbe aufweist. Jedoch wussten die damaligen Hersteller solcher Gegenstände nicht, was genau passierte, sondern nur dass es passierte.



Abbildung 1-1: Römischer Lykurgosbecher, links von außen angestrahlt, rechts von innen durchstrahlt; die rötliche Färbung des Glases ist auf Goldnanopartikel im Glas zurückzuführen^a.

Erst der Chemiker und Physiker Michael Faraday beschrieb im 19. Jahrhundert, dass diese intensive Färbung wirklich auf Gold, dem reinen Metall, und nicht auf eine Verbindung zurückgeht. Er zeigte in seinem Paper "*Experimental relations of gold (and other metals) to light*" von 1857, das Gold sich bei Bestrahlung mit Licht bei einem kleinen Partikeldurchmesser anders verhält, als es bei großen Materialmengen der Fall ist^{6,7}.

Im Bestreben immer kleinere Systeme zu bauen, besonders im Bereich der Halbleiterindustrie und dem einsetzenden Aufkommen der Computer, wurde die Nanochemie für ein weites Feld der interdisziplinären Anstrengungen interessant und durch den Vortrag von Richard Feynman im Jahre 1959 „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ einem breiterem Publikum dargelegt⁸. Ein großer Meilenstein, der die großflächige Forschung in der Nanochemie quasi initiierte, war die Entdeckung und Beschreibung des Größenquantisierungseffekts Jahre später. Dieser wurde unabhängig voneinander durch L.E. Brus und A. Henglein im Jahre 1984^{9,10} entdeckt und veröffentlicht. Dadurch wurde erstmals eine moderne Erklärung für die Veränderungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften dargelegt.

Seitdem ist die Nanochemie zu einem Bereich der Chemie geworden, der sich der Synthese, Charakterisierung und Verbesserung von Materialsystemen im Bereich von wenigen Nanometern widmet (vgl. Abbildung

^a https://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx

1-2). Hierbei ist festzuhalten, dass der Arbeitsbereich der Nanochemie ein weitreichendes Feld mit einem hohen Anteil an interdisziplinärer Arbeit darstellt. Nicht nur finden sich Anwendungen in weiten Teilen der Biologie, Medizin oder Physik, auch die Aufgabenstellung der Herstellung und Verbesserung ist eng verzahnt innerhalb dieser naturwissenschaftlichen Bereiche¹¹⁻²⁰. Heutzutage werden diese interdisziplinären Anstrengungen im Oberbegriff der Nanotechnologie zusammengefasst. Die Nanochemie selbst bleibt jedoch dabei der wichtigste und älteste Zweig innerhalb dieser Verflechtung.

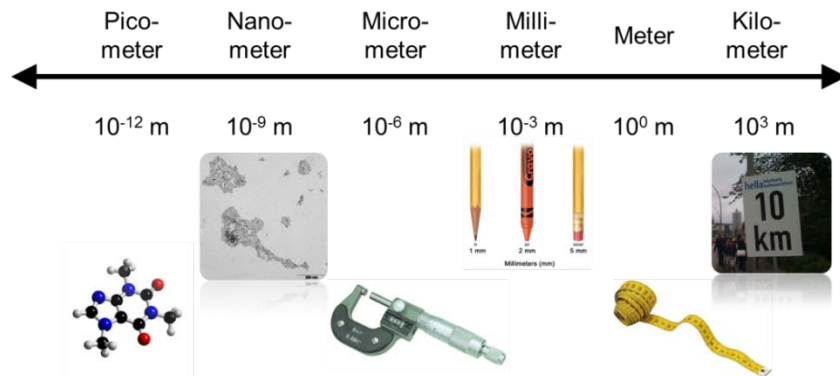


Abbildung 1-2: Größenskala vom Kilometer zum Picometer.

Zusätzlich zu dem rein akademischen Gewinn an Erkenntnissen, Grundlage einer jeden Forschung, können die neuartigen Eigenschaften bekannter Materialien für das alltägliche Leben herangezogen werden. So kann das in weißer Wandfarbe befindliche Titandioxid (TiO_2) als Nanopartikel nicht nur die Wand weißen, sondern in Kombination mit Sonnenlicht organische Schadstoffe^{21,22} oder Mikroorganismen abbauen²³.

Durch die relativ kurze, moderne Geschichte dieser Disziplin gibt es noch immer verschiedene Ansichten, wie Eigenschaften oder Definitionen gehandhabt werden sollen. Dies ist alleine schon an der unterschiedlichen Definition des Begriffes Nanopartikel deutlich. Es sind vier Definitionen für einen Nanopartikel allgemein geläufig²⁴. Im weiteren Verlauf wird eine mit der Mehrzahl der Definitionen vereinbare Größenordnung zwischen 1 bis 10 nm für einen Nanopartikel herangezogen, während bei Systemen mit einer Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen von mehr als 100 nm vom Bulk-Material gesprochen werden kann.

Abhängig von ihrer Stoffzusammensetzung kann man Nanopartikel in mehrere Klassen einteilen. Hierbei wird zwischen Halbleiternanopartikeln (z.B. CuInS_2 , CuInGaS_2 , CuInSe_2 oder Cu_2S)²⁵⁻³⁰, Metallnanopartikeln (z.B. Au, Ag, Pt oder Co)³¹⁻³³, Hybridnanopartikeln (z.B. Au@CdSe , FePt@CdSe oder Au@Fe)^{34,35} und oxidischen Nanopartikeln (z.B. Fe_2O_3 , MgO oder TiO_2)^{36,37} unterschieden. Die Form der Nanopartikel ist dabei ähnlich vielfältig wie ihre Zusammensetzung. Von einfachen sphärischen, über elongierte, kubische bis hin zu bipyramidalen oder blattförmigen Nanopartikeln ist ein weites Feld an Formen vertreten.

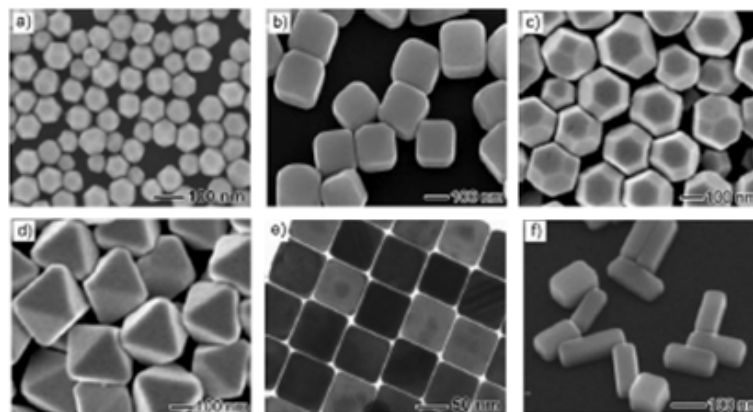


Abbildung 1-3: Beispiele verschiedener Nanopartikelformen.³⁸

1.1. Allgemeine Natur von Nanopartikeln

Chemische und physikalische Eigenschaften

Normalerweise sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften abhängig von der Stoffzusammensetzung. Dies bedeutet, dass z.B. Natriumchlorid (Kochsalz) immer die gleichen Eigenschaften haben wird, ob es nun von einem Chemikalienhersteller bezogen wird oder vom Supermarkt um die Ecke³⁸. Dies gilt jedoch nur im makroskopischen Bereich.

Betrachten wir Materialien im Nanometerbereich, so verwischt diese Gegebenheit. Hier ändern sich chemische und physikalische Eigenschaften nicht nur, wenn an der Summenformel etwas geändert wird, sondern auch, wenn die Größe der Teilchen sich verändert. Als Beispiel kann der Schmelzpunkt von Gold anschaulich herangezogen werden. Gold hat im Vollmaterial (Bulk-Material) einen Schmelzpunkt von 1063°C^a, während etwa 2 nm große Partikel einen Schmelzpunkt von etwa 500°C aufweisen³⁹. Aber nicht nur der Schmelzpunkt ändert sich bei einer drastischen Verkleinerung des Materials, auch die Reaktivität oder andere physikalische Größen ändern sich.

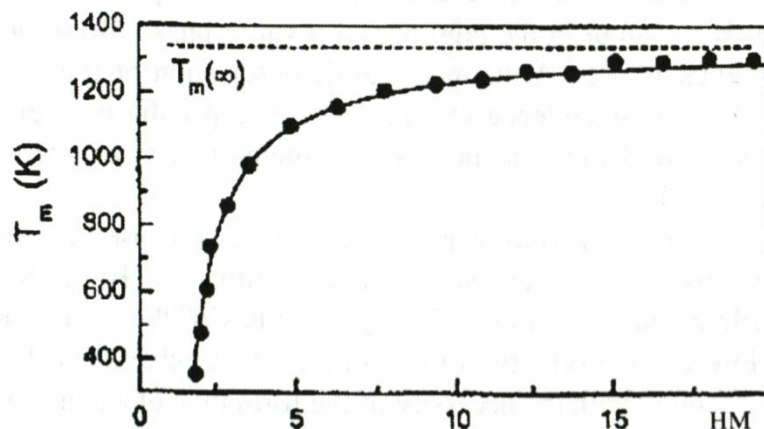


Abbildung 1-4: Schmelzpunkt von Gold in Abhängigkeit der Nanopartikelgröße; $T_m(\infty)$ zeigt als gestrichelte Linie die Schmelztemperatur von Bulkmaterial, die schwarzen Punkte stehen für experimentelle Werte der Nanopartikel.²⁴

Bedingt werden diese und auch andere Änderungen unter anderem durch das Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Bei einem makroskopischen Körper ist das Volumen im Verhältnis zu seiner Oberfläche groß. Wird dieser Körper jedoch immer weiter geteilt, so dass kleinste Partikel entstehen, so steigt die Oberfläche stark an, während das Volumen gleich bleibt (vgl. Abbildung 1-5, Abbildung 1-6).



Abbildung 1-5: Darstellung des Oberflächenwachstums beim Zerteilen eines Würfels^b

Aufgrund der großen Oberfläche befinden sich entsprechend viele Atome an der Grenze zwischen dem Partikel und dem ihm umgebenden Medium. Die Bindungen dieser Oberflächenatome sind in Richtung des Partikelvolumens durch die Nachbaratome abgesättigt. Nach außen jedoch findet keine Absättigung statt, so dass die Bindungsstellen reaktiv bleiben und mit dem umgebenden Medium interagieren können. Durch die schiere Anzahl an Oberflächenatomen, im Vergleich zu Volumenatomen, ist ein Nanopartikel deutlich

^a Gestis-Stoffdatenbank (16.07.13, 11:55 Uhr)

^b Mit freundlicher Genehmigung vom BUND:

http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/ (16.07.13, 12:05 Uhr)

reaktionsfreudiger, weist eine stark erhöhte chemische und biologische Aktivität auf und kann u.U. katalytisch aktiv sein (vgl. Abbildung 1-6).

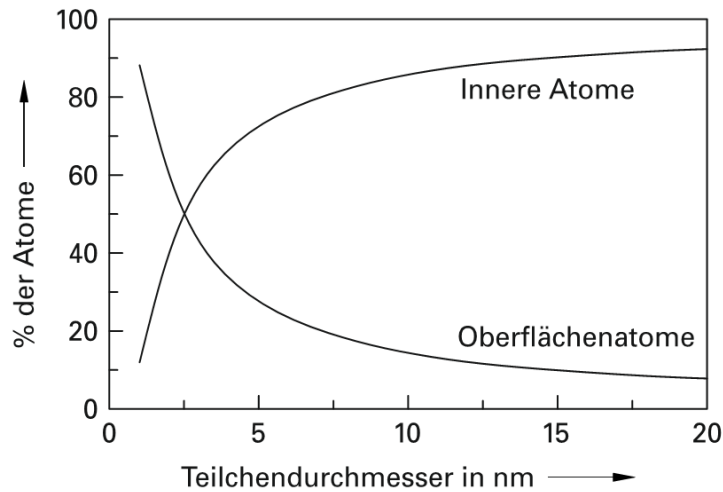


Abbildung 1-6: Prozentualer Anteil von Metallatomen im Volumen und an der Oberfläche von Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße.⁴⁰

Um ein unkontrolliertes Reagieren der ungesättigten Oberflächenatome mit dem umgebenden Medium oder anderen Nanopartikeln zu verhindern, werden Liganden benötigt. Diese koordinieren an die Oberfläche und sättigen die Bindungen ab (s. Kap. 1.2 Stabilisatoren).

Durch die Verkleinerung des Volumens ändern sich auch viele weitere physikalische Kenngrößen, die in ihrer Beschreibung von dem Volumen und damit der „Länge“ eines Partikels abhängig sind⁴¹. Davon betroffen sind weitere Größen, die z.B. auf der Masse eines Körpers aufbauen, welche wiederum von dessen räumlicher Ausdehnung abhängig ist.

Vereinfachend kann man sich einen Quader mit einer Seitenlänge L im makroskopischen Bereich vorstellen, der geschrumpft wird. Ein solcher Quader übt z.B. einen Druck p auf seine Unterlage aus, basierend durch seine Masse m und der Gravitation F_{gr} .

$$m = V * \rho \rightarrow m \sim L^3 \quad (1.1)$$

$$F_{gr} = m * g \rightarrow F_{gr} \sim L^3 \quad (1.2)$$

$$p_{gr} = \frac{F_{gr}}{L^2} \rightarrow p_{gr} \sim \frac{L^3}{L^2} = L \quad (1.3)$$

Man sieht anhand der Formeln (1.1) bis (1.3), dass schon der auf die Unterlage ausgeübte Druck proportional zur Länge des hypothetischen Quaders ist. Wird nun die Kantenlänge L verringert, so verringert sich auch der Druck auf die Unterlage. Wird diese Verkleinerung fortgesetzt, so wird schnell die Gravitation zu einer vernachlässigbaren Größe, während van-der-Waals-Kräfte eine dominierende Rolle einnehmen⁴¹. Dies ist durch das Anwachsen der Anzahl der Oberflächenatome begründet. Van-der-Waals-Kräfte skalieren mit der Fläche der Kontaktzone zweier beteiligter Körper.

$$F_{vdW} \sim L^2 \quad (1.4)$$

Wird nun ein entsprechend kleines System betrachtet, so ergibt sich ein Quotient zwischen Gravitationskraft und van-der-Waals-Kraft, der umgekehrt proportional zur Kantenlänge L ist.

$$\frac{F_{vdW}}{F_{gr}} \sim \frac{1}{L} \quad (1.5)$$

Es gibt zahlreiche weitere Beispiele für eine solche Größenabhängigkeit, unter anderem die potentielle Energie (abhängig von L^3), das Trägheitsmoment (abhängig von L^5) oder der elektrische Widerstand (abhängig von L^{-1})⁴¹.

Elektronische Eigenschaften

Größenquantisierungseffekt

Nanopartikel bewegen sich in ihrer Größe im Bereich zwischen einzelnen Atomen/kleinen Molekülen und großen Molekülen/Festkörpern und bestehen dabei zumeist aus einer überschaubaren Anzahl an Einzeltomen ($10\text{-}10^5$). In diesem Größenbereich sind die Eigenschaften der untersuchten Nanopartikel von ihrer genauen Größe abhängig. Die größenabhängigen Änderungen basieren auf der Aufweitung der Bandlücke. Dieser Effekt wird Größenquantisierungseffekt genannt^{9,10,42,43}. Abhängig vom verwendeten Material kann dabei ein Leiter, ein Halbleiter oder ein Isolator vorliegen. Bei einem Leiter überlappen das Valenz- und das Leitungsband. Es kann ein ungehinderter Ladungstransport zwischen beiden stattfinden. Bei einem Halbleiter liegt eine energetische Lücke, Bandlücke genannt, zwischen Valenz- und Leitungsband vor, zumeist in der Größenordnung von bis zu 3 eV. Isolatoren haben deutlich größere Bandlücken und erlauben dadurch keinen Wechsel der Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband^{41,44}.

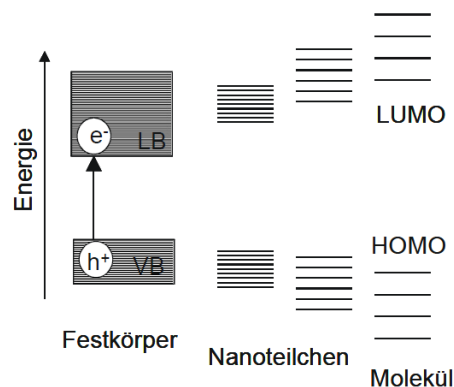


Abbildung 1-7: Größenquantisierungseffekt anhand des Bändermodells dargestellt.

Beim Weg vom Festkörper hin zum Nanopartikel erfahren die Energieniveaus des Valenz- und Leitungsbandes eine Separation weg vom kontinuierlichen Leitungsband (Festkörper) hin zu diskreteren Energiezuständen (Nanopartikel/Molekül). Darüber hinaus erfolgt eine Aufweitung der Bandlücke. Eine einfache Beschreibung dieser Veränderungen liefert das „Teilchen-im-Kasten“-Modell der Quantenmechanik⁴⁵. Hierbei ist die räumliche Ausdehnung des Nanopartikels der Kasten und seine endlichen Dimensionen zeigen eine starke Energiebarriere hin zum freien Raum um ihn herum. Ein Elektron muss folglich im Nanopartikel verbleiben. Verringert sich die Größe des Partikels unter die deBroglie-Wellenlänge von Elektronen im Vakuum, so muss sich die Wellenlänge des Elektrons beim Unterschreiten dieser ebenfalls verringern. Resultierend erhöht sich der Energiewert des „Teilchens im Kasten“⁴⁶.

Beispielhaft kann folgende Vereinfachung herangezogen werden. Betrachtet man nur das HOMO (= highest occupied molecular orbital, Hauptquantenzahl $n=1$) und das LUMO (=lowest unoccupied molecular orbital, Hauptquantenzahl $n=2$), so erkennt man deutlich die Vergrößerung der Bandlücke bei fallenden Partikeldimensionen (vgl. Formel (1.6) und (1.7))

$$E_{HOMO} \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{1^2}{1^2} = 1 \quad E_{LUMO} \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{2^2}{1^2} = 4 \quad (1.6)$$

Bei diesem einfachen Beispiel für einen „großen“ Nanopartikel betrüge die Bandlückenenergie 3. Wird der Partikel nun um den Faktor 10 verkleinert, so steigt der energetische Unterschied zwischen HOMO und LUMO um den Faktor 100. Der resultierende Energieunterschied betrüge 300 und nicht mehr 3. (vgl. Formel (1.7), Beispiel wurde einheitenlos gewählt)

$$E_{HOMO} \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{1^2}{0,1^2} = 100 \quad E_{LUMO} \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{2^2}{0,1^2} = 400 \quad (1.7)$$

Optische Eigenschaften

Durch den zuvor beschriebenen Größenquantisierungseffekt sind die optischen Eigenschaften der Nanopartikel stark beeinflusst. Sinkt der Partikeldurchmesser kontinuierlich, so vergrößert sich die Bandlücke und der dadurch resultierende erste elektronische Übergang benötigt mehr Energie. Daher wird energiereiche Strahlung für den Übergang benötigt und das Absorptionsmaximum der Nanopartikel wandert bei immer kleineren Radien zu immer kleineren Wellenlängen (= höherer Energie). Gleichzeitig verändert sich das Absorptionsspektrum von einem einzelnen Atom über kleinste Nanopartikel hin zum Bulk-Material drastisch. Beispielhaft kann Natrium herangezogen werden. Bei einem einzelnen Natriumatom sind deutlich die beiden D-Linien ($\lambda=589,0\text{ nm}$ und $\lambda=589,6\text{ nm}^a$) zu sehen. Schon der Anstieg auf drei Natriumatome verändert das Absorptionsspektrum. Zusätzliche scharfe Banden werden sichtbar, die neue Energieniveaus darstellen. Bei acht Natriumatomen ist eine kontinuierliche Absorption sichtbar, die sich mit steigender Anzahl von Natriumatomen zu größeren Wellenlängen verschiebt und schließlich zur Bulk-Absorption übergeht (vgl. Abbildung 1-8, (a)-(e)).

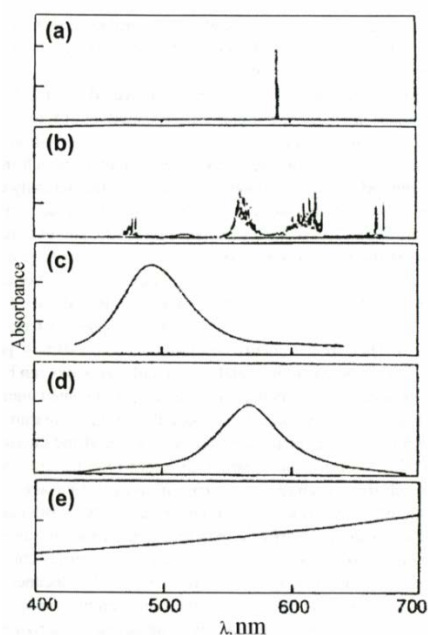


Abbildung 1-8: Optische Eigenschaften von Natrium; (a) D-Linien eines Natriumatoms, (b) Na_3 Cluster, (c) Na_8 Cluster, (d) Natrium-Nanopartikel mit $2r < 10\text{ nm}$, (e) dünner Natriumfilm mit einer Schichtdicke von 10 nm .²⁴

Anschaulich zeigen sich diese Veränderungen bei der sichtbaren Farbe und der Fluoreszenz einer Nanopartikel-Lösung.



Abbildung 1-9: CdSe Lösung mit steigender Partikelgröße (von links nach rechts) unter UV-Licht.

Bei Halbleiter-Nanopartikeln unterscheidet man direkte und indirekte Halbleitermaterialien. Bei einem direkten Halbleiter bleibt der Impuls eines Elektrons erhalten, wenn es vom Valenz- in das Leitungsband

^a NIST-Datenbank (<http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>; 28.04.14, 9:00Uhr)

wechselt. Das Valenzbandmaximum liegt dabei direkt unter dem Leitungsbandminimum (vgl. Abbildung 1-10(a)).

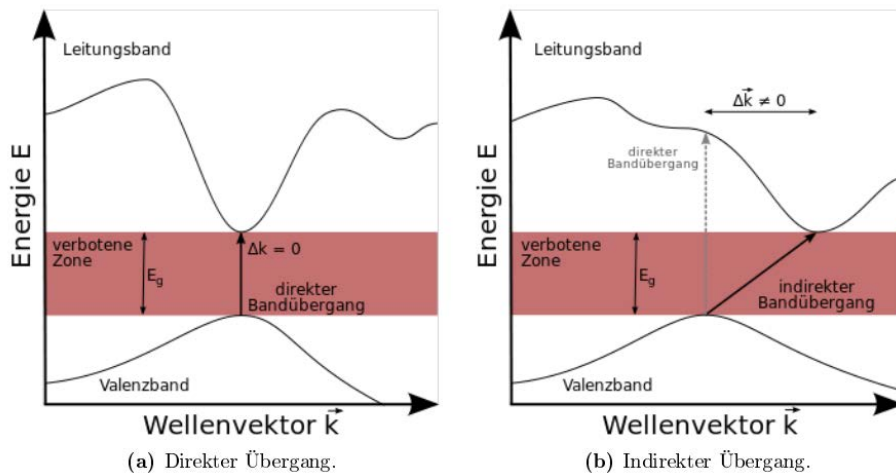


Abbildung 1-10: Energie der Elektronen eines Halbleiters als Funktion der Wellenzahl; (a) zeigt den direkten Übergang, (b) den indirekten Übergang^a.

Bei indirekten Halbleitern ist das Minimum des Leitungsbandes gegenüber dem Maximum des Valenzbandes verschoben. Der geringe Impuls eines Photons reicht nicht aus, um den Impuls des anzuregenden Elektrons ausreichend zu ändern. Hierzu wird ein Phonon benötigt. In Kombination mit der Photonenenergie kommt es zu einem indirekten Bandübergang (vgl. Abbildung 1-10 (b)). Ist die Energie des Photons schließlich groß genug, kommt es schließlich auch zu einem direkten Bandübergang.

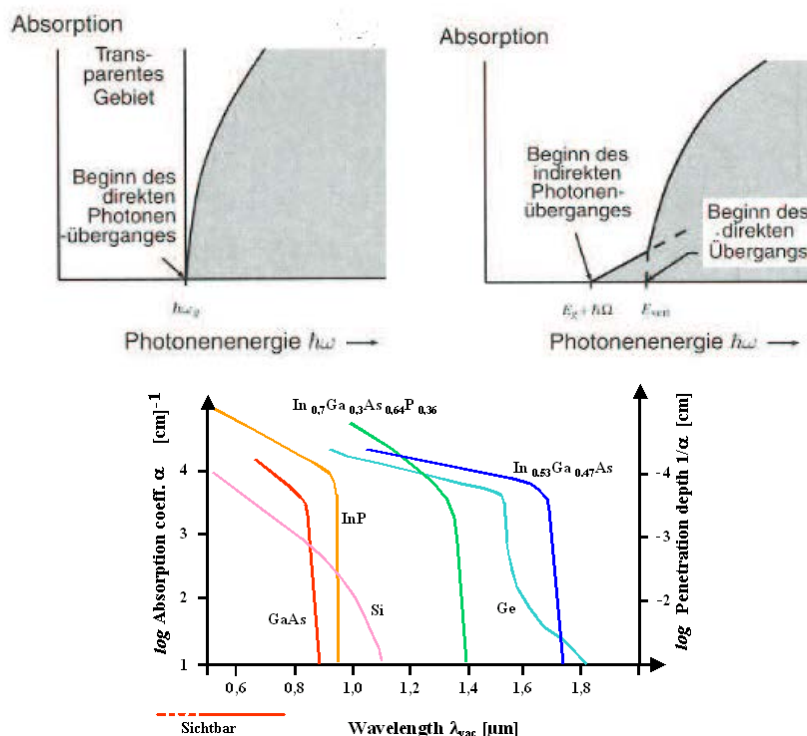


Abbildung 1-11: Schematische Darstellung der Absorption von direkten Halbleitern (links) und indirekten Halbleitern (mitte)^b; real aufgenommene Absorptionsverläufe von direkten Halbleitern (GaAs, InP, $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}_{0,64}\text{P}_{0,36}$ und $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$) und indirekten Halbleitern (Si, Ge) (rechts)^c.

^a <http://de.wikipedia.org/wiki/Halbleiter>

^b http://www.pit.physik.uni-tuebingen.de/PIT-II/teaching/ExPhys-V_WS03-04/ExP-V%283%29-Kap1_3-Halbleiter-OptischeAbsorption.pdf

^c http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/kap_4/illustr/absorption.gif

Der dieser Arbeit zugrunde liegende ternäre, direkte Halbleiter CuInS_2 zeigt in seiner Absorption keinen scharfen Anstieg der Absorption, der den ersten elektronischen Übergang darstellt. Vielmehr kann eine mehr oder weniger gut dargestellte Schulter gesehen werden, bei einem sonst langsamen, gleichmäßigen Anstieg der Absorption³⁰. Dieses Verhalten ist untypisch für einen direkten Halbleiter und es gibt verschiedene Ansätze dies zu erklären. Neben der Annahme, dass es sich bei dem Absorptionsverlauf um eine intrinsische Eigenschaft handelt, wird auch von Inhomogenität in der Form, Größe und der Elementverteilung ausgegangen. In der Arbeit von Castro et al.⁴⁷ wurde durch größenselektive Fällung versucht, den Einfluss einer breiten Größenverteilung zu verringern, ohne jedoch einen Unterschied in der Absorption zu erzielen. Xie et al.²⁶ wiederholten dies in ihrer Arbeit und konnten dabei ein definitives Absorptionsmaximum feststellen, wenn sie größenselektiv fällten. Weitere Arbeiten lassen darauf schließen, dass der Verlauf der Absorption vor allem durch Energieniveaus innerhalb der Bandlücke verursacht wird, so dass der erste elektronische Übergang nicht dominant ist. Im NIR-Bereich kann darüber hinaus die Oberflächen-Plasmonenbande beobachtet werden, die aufgrund von Kationen-Fehlstellen vorliegt.

Die Fluoreszenz von CIS ist durch breite Fluoreszenzsignale ($\text{FWHM} \approx 100 \text{ nm}$), eine geringe Quantenausbeute ($\approx 1\%$) und eine hohe Abklingzeit ($\approx 100\text{-}900 \text{ ns}$) definiert. Dieses zur Bandkanten-Emission verschiedene Verhalten wird voraussichtlich eher durch Oberflächen- und Defekt-Energieniveaus verursacht als durch die Exzitonenrekombination. Insgesamt zeigt sich im Emissionsverhalten ein Donor-Akzeptor-Verhalten, wobei Kupfer-Vakanzen den Akzeptor und Schwefel-Vakanzen sowie Indium-Kupfer-Substitutionen den Donor bilden. Dies zeigt sich, indem bei kupferarmen Verbindungen die Quantenausbeute um bis zu 5% ansteigt.

Die in dieser Arbeit synthetisierte ZnS/CIS Legierung zeigt ähnliche Eigenschaften wie die, die für CIS beschrieben wurden.

Strukturelle Eigenschaften

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Halbleitermaterial CuInS_2 besitzt drei Kristallmodifikationen, von denen zwei auch in der Legierung ZnS/CuInS_2 vertreten sind. Bei CIS können die Chalkopyrit-Struktur, die Zinkblende-Struktur oder die Wurtzit-Struktur auftreten. Für die ZnS/CIS Legierung sind die Zinkblende- und die Wurtzit-Struktur bekannt.

Die Chalkopyrit-Struktur ist eine Überstruktur der Zinkblende-Struktur, bei der zwei Einheitszellen in c-Richtung gestapelt vorliegen und woraus eine tetragonale Elementarzelle resultiert. Die Metall-Atome sind dabei tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Namensgebend ist das Mineral Chalkopyrit (CuFeS_2), auch Gelbkies oder Kupferkies genannt. Hierbei sind die Eisen-Atome tetraedrisch von Schwefel umgeben, während Kupfer und Schwefel einen abgeflachten Tetraeder bilden. Die Metalle liegen dabei nicht ungeordnet vor, sondern es liegen hier immer zwei Metallatome einer Sorte in direkter Nachbarschaft zueinander vor. Es folgen auf zwei Eisen-Atome zwei Kupfer-Atome und dann wieder zwei Eisen-Atome. Dabei liegen die beiden Metallatomsorten versetzt geschichtet vor, so dass eine Kupfer-Schwefel-Eisen-Schwefel-Kupfer-Schichtung entsteht (vgl. Abbildung 1-12).

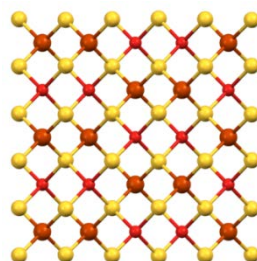


Abbildung 1-12: Packungsbild der Chalkopyrit-Struktur entlang der b-Achse; Schwefel ist gelb markiert, Metalle rot.

Namensgebend für die Zinkblende-Struktur ist das Mineral Sphalerit, auch Zinkblende oder α -Zinksulfid genannt. Diese Kristallstruktur ist bei schwach polarisierten Ionenverbindungen und bei einigen Halbleitermaterialien, z.B. GaAs oder GaP , zu finden. In der Zinkblende-Struktur bilden die Ionen ein kubisch flächenzentriertes Teilgitter aus, wobei die Anionen die kubisch dichteste Packung aufweisen und die Kati-

onen in der Hälfte den Tetraederlücken vorliegen. Insgesamt ist die Struktur vom kubischen Diamant-Gitter abgeleitet⁴⁸.

Bei der Zinkblende-Struktur handelt es sich um eine Tieftemperaturmodifikation, die eng mit ihrer Hochtemperaturmodifikation, dem Wurtzit, verwandt ist. Die Wurtzit-Struktur entsteht ab 1020°C aus der Zinkblende-Struktur und ist nur oberhalb dieser Temperatur stabil. Wurtzit ist ein hexagonales Kristallgitter, welches sich vom hexagonalen Diamanten, dem Lonsdaleit, ableitet. Die Wurtzit-Struktur ist besonders bei Systemen mit kleinen, stark elektronegativen Atomen wie Indiumnitrid oder Zinkoxid bekannt⁴⁹.

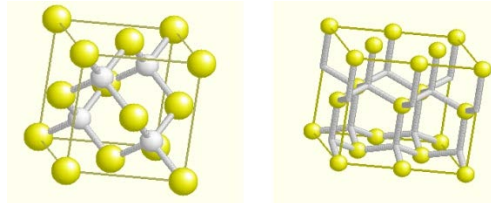


Abbildung 1-13: Einheitszellen der Zinkblende- (links) und Wurtzit-Struktur (rechts), Schwefel wird durch gelbe Kugeln dargestellt, Zink durch weiße.^a

Diese Unterscheidung in die beiden Modifikationen gilt jedoch nur für das Bulkmaterial. In nanoskaligen Systemen sind beide Modifikationen bei Raumtemperatur bekannt^{12–15,25,30,50,51}. Hierbei entscheiden vielmehr die Synthesebedingungen, wann welche Modifikation gebildet wird.

Das hier beschriebene ZnIn_2S_4 besitzt diverse Kristallmodifikationen, die alle auf einem hexagonalen oder kubischen System basieren⁵². Hierbei ist die Einheitszelle geschichtet, wobei sich Schwefel und Indium/Zink abwechseln.

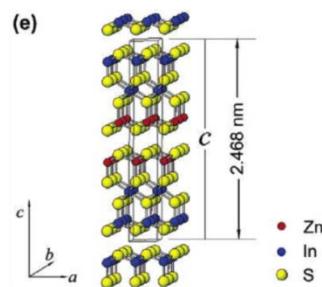


Abbildung 1-14: Kristallstruktur von ZnIn_2S_4 .⁵³

Die unterschiedlichen Modifikationen lassen sich allgemein über ein Vielfaches eines zugrunde liegenden Satzes an Gitterparametern beschreiben: $a=3,852 \text{ \AA}$ und $c=N \cdot 3,086(3) \text{ \AA}$ (mit $N=4Z$ und $Z=1,2,3,\dots$)⁵².

Neben der Pulverröntgen-Diffraktometrie kann auch die Raman-Spektroskopie genutzt werden, um Änderungen in der Kristallstruktur zu detektieren. Besonders bei kleinen Änderungen, z.B. dem Austausch von Kupfer-Atomen durch Zink-Atome bei der Synthese von ZnS/CIS aus CIS, sind in der Raman-Spektroskopie durch das Auftauchen von Raman-Signalen (auch bei nur kleinen Konzentrationen der Legierung) die Veränderungen gut zu erkennen. Besonders bei der Bildung einer Hülle um einen Kernpartikel ist die Raman-Spektroskopie leistungsfähiger als die Pulverröntgen-Diffraktometrie, da hier schon eine Hülle mit wenigen Atomlagen detektiert werden kann. Solch dünne Hüllen sind im XRD oder im HRTEM nicht sichtbar. Auch bedarf es keiner speziellen Probenaufreinigung, um die Kristallstruktur zu untersuchen, wodurch die Raman-Spektroskopie einfach genutzt werden kann^b.

^a

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_5/vlu/ionenkristalle.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_5/kap5_9/kap59_1/kap591_3.vscml.html (24.7.14)

^b Die hier gezeigten Raman-Spektren wurden freundlicherweise von Dr. Volodymyr Dzhanan durchgeführt und interpretiert.

1.2 Synthesegrundlagen

Die Synthese von Nanopartikeln kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen. Grundsätzlich gibt es zwei Wege um nanoskalares Material herzustellen:

- Top-Down-Methode
- Bottom-Up-Methode

Beide Methoden nähern sich dem gewünschten nanoskalaren Produkt von entgegengesetzten Startpunkten aus. Bei der Top-Down-Methode wird eine makroskopische Menge des gewünschten Materials erst in Grobmühlen, dann in Feinmühlen und zum Schluss in Kugelmühlen gemahlen, sodass das gewünschte Produkt entsteht. Vorteile dieses Syntheseweges sind einfache Handhabung und schnelle wie auch kostengünstige Durchführung. Der Nachteil ist, dass man keinen Einfluss auf Form oder Größenverteilung hat. Ebenso fehlt eine definierte Ligandenhülle, die ein Aggregieren oder Co-Reaktionen unterdrückt.



Abbildung 1-15: Beispiel für eine Laborkugelmühle, hier eine Fritsch PULVERISETTE 0 (links); TiO_2 Partikel, die durch eine Kugelmühle hergestellt wurden (rechts, Skala 250 μm)^a.

Konträr dazu läuft die Bottom-Up-Methode ab. Hierbei werden einzelne chemische Vorläufer, Precursor genannt, vorgegeben, die sich dann Schritt für Schritt zu den gewünschten nanoskalaren Produkten zusammenlagern. Häufig werden Precursor gewählt, die aus einem leicht zu entfernenden organischen Teil und dem gewünschten anorganischen Atom bestehen. Vorteile dieser Methode sind die definierten Synthesebedingungen, die eine Form- und Größenkontrolle erlauben, wie auch eine schützende Ligandenhülle. Nachteilig sind der apparative Aufwand und die bei der Synthese anfallenden Neben- und Abfallprodukte.

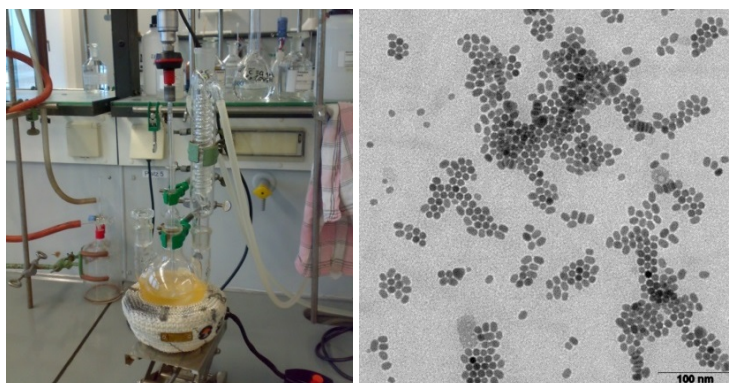


Abbildung 1-16: Typischer Aufbau für eine nasschemische Synthese (links); enge Größenverteilung der Nanopartikel bei Bottom-Up-Synthese (rechts, hier Cu_2S Nanopartikel).

Neben der Dampfphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition) ist die nasschemische Synthese weit verbreitet. Hierbei wird der Nanopartikel in einem geeignetem Lösungsmittel synthetisiert. Die in dieser Arbeit vorgestellten Nanopartikelsysteme wurden nasschemisch mit der Bottom-Up-Methode synthetisiert, so dass sich im Folgenden nur auf diese Synthesvariante beschränkt wird.

^a http://www.hielscher.com/de/coatings_01.htm

Wachstumsprozesse

Bei der nasschemischen Synthese von Nanopartikeln geht man von einer einphasigen Reaktionslösung aus, wo die gewünschten Grundbausteine (Precursor) sich als Monomere in Lösung befinden. Fertige Nanopartikel stellen jedoch eine zweite Phase dar, die bei der Synthese neu entsteht. Dieser Phasenübergang vom rein flüssigem Medium hin zu einem zwei Phasengemisch aus flüssiger und fester Phase, kann über zwei Mechanismen geschehen: den spinodalen Zerfall (z.B. bei Cu-Ni-Legierungen mit Si und Cr⁵⁴, für diese Arbeit nicht relevant) und der Nukleation mit anschließendem Wachstum⁴.

Im Verlauf wird die Nukleation mit anschließendem Wachstum näher betrachtet. Der offensichtlichste Unterschied beider Mechanismen ist das Auftreten von Kristallisationskeimen. Beim spinodalem Zerfall ist eine ständige Konzentrationsvarianz der Kristallisationskeime vorhanden, während bei der Nukleation ein schlagartiges Auftreten neuer Keime zu beobachten ist, die mit der Zeit wachsen.

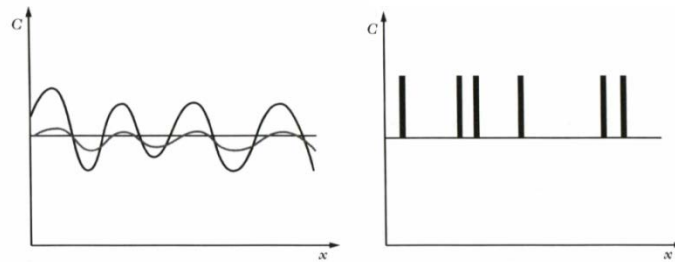


Abbildung 1-17: Zeit aufgelöstes Konzentrationsverhalten von Kristallisationskeimen eines spinodalen Zerfalls (links) und einer Nukleation mit anschließendem Wachstum (rechts). Zu erkennen ist ein zyklisches Erscheinen und Zerfallen von Kristallisationskeimen beim spinodalen Zerfall, während bei der Nukleation immer nur schlagartig neue Keime entstehen.⁴

In der Vergangenheit wurde dieses schlagartige Auftreten von Kristallkeimen unter anderem von LaMer und Dinegar untersucht⁵⁵. Sie sprachen von einer „burst nucleation“ im Zusammenhang mit der Bildung von monodispersen Schwefelhydrosolen. Sie beschrieben dabei ein schlagartiges Auftreten von Kristallisationskeimen und dem anschließenden Wachstum dieser, wobei keine weitere Nukleation zu beobachten war. Dieses Verhalten wird klassische Keimbildungstheorie genannt und wird von einigen gut erforschten Systemen, z.B. dem Übergang von gasförmig zu flüssig, auf andere Systeme, wie der Kristallisation in der Nanochemie, übertragen.

Man kann dabei die Keimbildung in homogene und heterogene Nukleation unterteilen. Bei der homogenen Nukleation entstehen direkt aus der Lösung kleine Kristallite. Um dies zu ermöglichen muss eine ausreichend hohe Konzentration/Aktivität der Monomere in der Lösung vorliegen, sowie ausreichend Energie im System vorhanden sein. Um die notwendige Konzentration/Aktivität an Monomeren zu erreichen, wird die Lösung übersättigt. Für die notwendige Energie im System liegt zumeist eine hohe Temperatur an. Bei der heterogenen Nukleation hingegen entstehen die Kristallite an anderen Oberflächen, z.B. an Staub in der Lösung oder an Oberflächendefekten der verwendeten Glasgeräte. Dazu sind deutlich geringere Energien notwendig, wodurch niedrigsiedende Lösungsmittel oder sanftere Reaktionen möglich werden, und die Lösung muss nicht derart stark übersättigt werden wie bei der homogenen Nukleation.

Thermodynamisch kann das Entstehen einer neuen Phase aus einer homogenen Lösung aus der Summe zweier Terme beschrieben werden:

- Ein Volumenterm, der die Energie wiedergibt, die durch die Bildung der neuen Phase frei wird.
- Ein Oberflächenterm, der die Energie wiedergibt, die für die Bildung der Oberfläche benötigt wird.

So ergibt sich folgender Term für die Änderung der freien Gibbs-Energie unter Annahme eines sphärischen Nanopartikels.

$$\Delta G = 4\pi r^2 * \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 * k_b * T * \ln(S) \quad (1.8)$$

Hier ist r der Radius des Nanopartikels, γ die freie Oberflächenenergie, k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und S die Sättigung. Ist der Oberflächenterm größer als der Volumenterm wird sich der Nanopartikel auflösen, da ΔG größer Null ist. In Gleichung (1.8) sieht man deutlich die drei Stellgrößen, die beim

Entstehen der Nanopartikel von immanenter Wichtigkeit sind. Neben der Größe der sich bildenden Nanopartikel sind die Temperatur der Reaktionslösung und die Sättigung wichtig.

Die Übersättigung der Lösung ist sowohl für die homogene als auch für die heterogene Nukleation essentiell und basiert auf der Konzentration/Aktivität der Monomere.

$$S = \frac{a_A \cdot a_B}{K_{LP}} \quad (1.9)$$

Die Sättigung S setzt sich aus den Aktivitäten $a_{A/B}$ und dem Löslichkeitsprodukt K_{LP} zusammen. Die Aktivität ist dabei eine Funktion der verwendeten Konzentration und bildet die Eigenschaften der Monomere in Relation zu einer idealen Monomerenlösung ab. Dies wird notwendig, weil sich bei steigender Konzentration die Eigenschaften der Mischung im Vergleich zu denen der reinen Monomere verändern.

Wenn nun bei einer gegebenen Temperatur und einer gegebenen Übersättigung die Gleichung (1.8) in einem ΔG - r -Diagramm aufgetragen, so kann man ein deutliches Maximum erkennen.

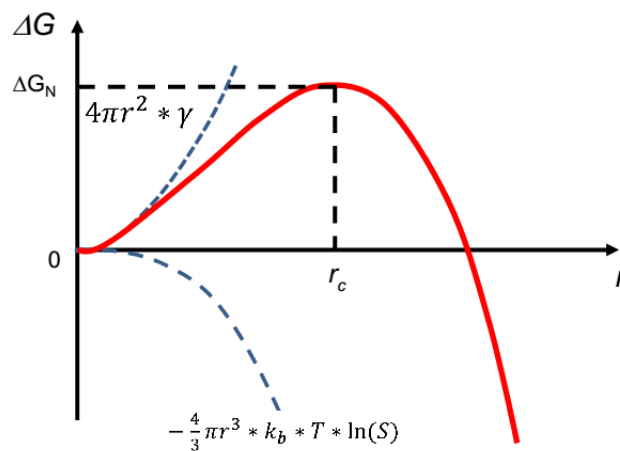


Abbildung 1-18: Diagramm der freien Gibbs-Energie gegen Partikelradius (rot); Oberflächenterm (fein gestrichelt) und Volumen-term (grob gestrichelt) extra eingetragen⁵⁶.

Dieses Maximum bei r_c gibt einen kritischen Radius an, der überschritten werden muss, damit ein gebildeter Nanopartikel stabil ist. Kristallisationskeime unterhalb des kritischen Radius r_c schrumpfen und lösen sich schließlich wieder auf. Oberhalb des kritischen Radius r_c bleiben Nanopartikel bestehen und können durch Monomieranlagerung aus der Lösung wachsen. Steigt bei sonst gleichen Bedingungen die Übersättigung weiter an, so verschiebt sich der kritische Radius r_c zu kleineren Radien, wodurch kleinere Nanopartikel möglich sind.

Der Vorgang der Bildung der Kristallisationskeime und ihr Wachstum kann in vier Bereiche unterteilt werden (vgl. Abbildung 1-19).

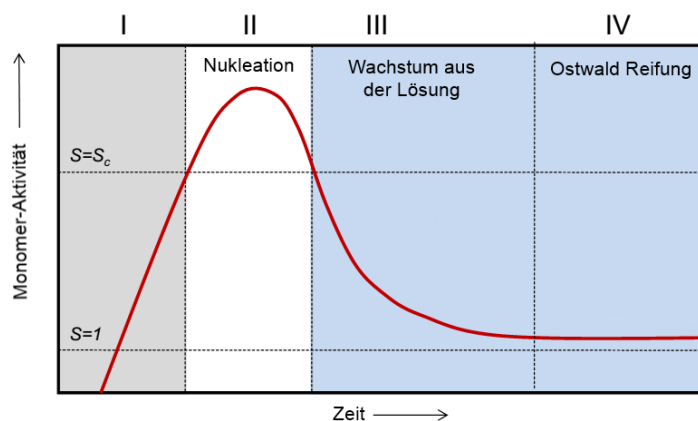


Abbildung 1-19: Darstellung des Aktivitätsverlaufs eines Monomers während der Reaktion und die Einteilung der einzelnen Reaktionsschritte⁵⁶.

Im ersten Bereich wird ein Precursor schnell der Reaktionslösung zugegeben. Dadurch steigt die Aktivität dieses Monomers stark an. Steigt die Monomer-Aktivität über die kritische Sättigung S_c an, so beginnt die Nukleation (Phase II). Dadurch werden Monomere verbraucht, so dass die Aktivität wieder sinkt. Unterhalb der kritischen Sättigung S_c erfolgt keine weitere Nukleation mehr. Vielmehr kommt es zum Wachstum der vorhandenen Keime zu Nanopartikeln unter Nutzung der Monomere aus der Lösung (Phase III). Wird die Reaktion nicht abgebrochen kommt es schließlich zur Ostwald Reifung (Phase IV). Hierbei verkleinern sich kleinere Nanopartikel und geben wieder Monomere in die Reaktionslösung ab, während größere Nanopartikel durch diese wieder freigesetzten Monomere weiter wachsen. Ein solches Verhalten verbreitert die Größenverteilung und sollte möglichst unterbunden werden.

Die Synthese von ternären oder quaternären Systemen ist dabei schwerer zu steuern als die binärer Systeme. Der grundlegende Punkt ist, dass nun die Aktivität von zwei oder drei kationischen Edukten eingestellt werden muss und nicht nur von einem Edukt. So kann durch den Einsatz von Liganden oder Zusatzstoffen, die nach dem HSAB Prinzip für die jeweiligen Kationen ausgesucht wurden, die Aktivität dieser gesteigert oder verringert werden. Wird Kupfer verwendet (eine weiche Lewis-Säure), wird als korrespondierende weiche Lewis-Base häufig 1-Dodecanthiol (1-DDT) verwendet, um die Aktivität zu steuern^{25,30,57}. Gleiches gilt für Indium (harte Lewis-Säure) und Oleylamin (harte Lewis-Base). Auch die Wahl der Edukte für ein Element beeinflusst die Synthese. So führt die Verwendung von 1-DDT für die CIS Synthese zu Partikeln kleiner 20 nm, während der Einsatz von elementarem Schwefel zu großen Partikeln um 100 nm führt⁵⁷.

Erschwerend kommt hinzu, dass ternäre und quaternäre Systeme eine hohe Toleranz gegenüber einer unstöchiometrischen Zusammensetzung aufweisen. So kann z.B. bei CuInSe_2 auch CuIn_5Se_8 oder $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ vorliegen. Somit kann dieses Halbleitersystem vom p- zum n-Halbleiter verändert werden⁵⁷. Bei quaternären Systemen äußert sich dieses Verhalten durch das Ausbilden unterschiedlicher Kristallstrukturen innerhalb eines Gefüges. Ausgiebig wurde dies bei $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) erforscht, wo neben der Kesterit-Phase auch eine Stannit-Phase, eine orthorombische Phase und eine Wurtzit-Phase bekannt ist. Eine solche Vielfalt an möglichen Phasen, die auch nebeneinander entstehen können, ist durch thermodynamische und kinetische Bevorzugung der jeweiligen Phasen zu erklären, was wiederum durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst wird.

So zeigt die Wahl der Schwefelquelle bereits Einfluss, ob die gewünschte Kesterit-Struktur (bei Na_2S) oder die Wurtzit-Struktur (bei Thioacetamid oder Thioharnstoff)⁵⁸ entsteht. Neben der Schwefelquelle haben auch die anderen Edukte oder die Lösungsmittelzusammensetzung Einfluss auf die Kristallphase. So kann bei der Synthese von CZTS mit Thioharnstoff ein Wasser-Ethylendiamin-Gemisch genutzt werden, was eine reine Kesterit-Phase ergibt⁵⁹. Die Arbeit um Camara nutzte ebenfalls Na_2S für die Synthese, jedoch anstelle eines Sn^{4+} -Edukts (SnCl_4) ein Sn^{2+} -Edukt (SnCl_2). Dabei konnten sie keine reine Kesterit-Phase synthetisieren, sondern hatten Cu_2SnS_3 und Cu_{2-x}S Nebenphasen⁶⁰.

Am Beispiel des CZTS' können die Schwierigkeiten einer erfolgreichen Synthese der gewünschten Kristallstruktur sehr anschaulich darstellen werden. Schon kleine Änderungen bringen das gewünschte Ergebnis oder führen zu unerwünschten Nebenprodukten. Es ist daher nicht verwunderlich, warum das Feld der binären Halbleiter deutlich stärker repräsentiert ist als das der ternären oder quaternären Halbleiter.

Stabilisatoren

Wie bei den allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln erwähnt, ist die Oberfläche eines Nanopartikels hochreaktiv. Die Oberflächenatome besitzen nicht abgesättigte Bindungen in Richtung des den Nanopartikel umgebenden Milieus. Um eine Aggregation der Nanopartikel zu großen, unbrauchbaren Aggregaten oder ungewünschte Nebenreaktionen (z.B. Oxidation) zu verhindern, muss die Oberfläche definiert abgesättigt werden^{61–63}. Dies wird mit Stabilisatoren (vgl. Abbildung 1-20) durchgeführt, die eine definierte Ligandenhülle um einzelne Partikel bilden. Hierzu werden vielfach lange Kohlenwasserstoffketten genommen, die an einem Ende ein Heteroatom mit einem freien Elektronenpaar aufweisen. Dies koordiniert reversibel an die Partikeloberfläche und sättigt so diese ab.

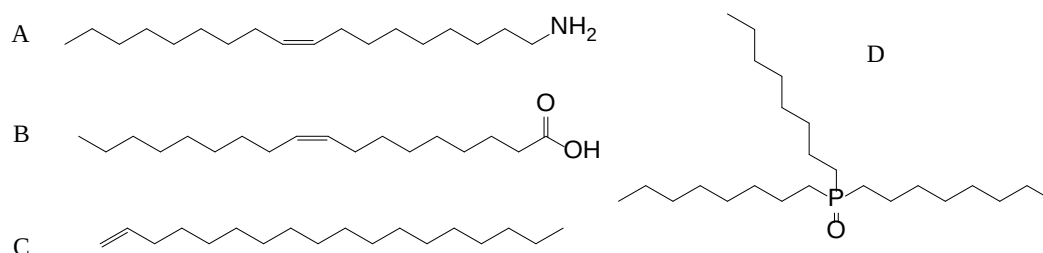


Abbildung 1-20: Gängige Stabilisatoren: [A] Oleylamin, [B] Ölsäure, [C] 1-Octadecen, [D] Trioctylphosphinoxid

Über die einfache Funktion der Oberflächenabsättigung hinaus kann ein geeignet gewählter Stabilisator die Form des Nanopartikels beeinflussen. Nicht alle Kristallfacetten sind als gleich reaktiv anzusehen. Es kann Facetten geben, die bevorzugt vom Liganden passiviert werden, so dass dort nur bedingt Monomere durch die Ligandenhülle an die Oberfläche diffundieren können. Dadurch wachsen diese Facetten langsamer als solche, deren Oberfläche weniger stark durch Liganden passiviert wurde. Dieses Verhalten kann auch durch den Einsatz von zwei oder mehr unterschiedlichen Liganden genutzt werden, die spezifisch an unterschiedliche Facetten koordinieren. Gleichzeitig können die in der Lösung vorliegenden Liganden bereits die Aktivität der Monomere steigern oder herabsetzen, so dass bereits hier ein Eingriff in die spätere Kristallisation vorliegt.

Nach der erfolgreichen Synthese können die genutzten Stabilisatoren darüber hinaus noch ausgetauscht^{51,63–68} oder chemisch funktionalisiert⁶⁹ werden. Dies erlaubt eine Reihe von neuen Nutzungsmöglichkeiten, die unter Umständen durch die Synthese-Stabilisatoren verwehrt blieben. Neben einem Austausch oder der chemischen Veränderung der Stabilisatoren, können diese auch so gewählt sein, dass sie zwei Koordinationspunkte aufweisen. So können zwei Nanopartikel oder ein Nanopartikel mit einem ausgewählten Molekül kovalent gekoppelt werden. Dies erlaubt, besonders interessant für die Medizin, neuartige Komplexe zu erstellen, die neben den Nanopartikeleigenschaften (z.B. definierte Fluoreszenz) noch Wirkstofftransport beinhalten (z.B. biologisch aktive Moleküle).

Um geeignete Stabilisatoren für nanoskalare Materialien zu ermitteln, kann auf die Koordinationschemie zurückgegriffen werden. Systeme, die im makroskopischen eine starke Affinität zueinander aufweisen, wie Gold und Thiole, zeigen diese im nanoskalaren Bereich ebenfalls. So werden für Gold- oder Silbernanopartikel Thiole oder Amine verwendet, bei Halbleiternanopartikel finden Thiole oder Phosphane Anwendung. Neben den Heteroatomen, die für die Koordination an die Partikeloberfläche zuständig sind, sind die organischen Reste von großer Bedeutung. Neben der Kettenlänge ist auch die Verzweigung dieser für die Aggregationseigenschaften und die Langzeitstabilität ausschlaggebend.

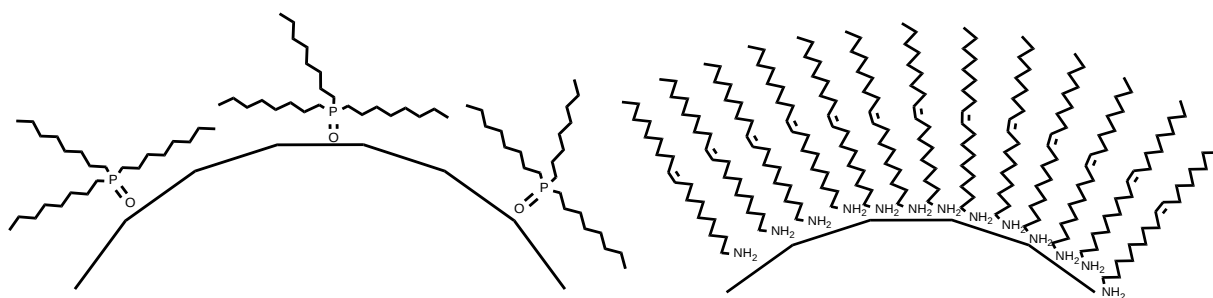


Abbildung 1-21: Beispiele für unterschiedliche Ligandenhüllen, links schematisch mit TOPO, rechts schematisch mit OLAM

Längere Kohlenwasserstoffketten, ab sechs Kohlenstoffatomen, bilden geordnete Ligandenhüllen aus, die stabiler sind als ungeordnete Hüllen mit kürzeren Ketten. Zusätzlich sind Ligandenhüllen aus unverzweigten Ketten stabiler als solche mit einfach oder mehrfach verzweigten Liganden. Durch die große räumliche Ausdehnung verzweigter Stabilisatoren und die daraus resultierende sterische Hinderung untereinander, wird zwar der Nanopartikel gut gegen das Agglomerieren geschützt, jedoch können kleine Atome und Moleküle, wie Sauerstoff, leicht an die Oberfläche diffundieren und dort reagieren. Die Langzeitstabilität leidet. Durch unverzweigte Stabilisatoren wird eine höhere Packdichte der Ligandenhülle erreicht, was das Diffundieren von kleinen Atomen an die Partikeloberfläche stark erschwert (vgl. **Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**). Liganden, die eine oder mehrere ungesättigte Bindungen aufweisen, können durch *trans*-Doppelbindungen sterisch anspruchsvoller sein, als wenn sie eine gesättigte Kette oder eine *cis*-Doppelbindung aufweisen. Dadurch können sie einen höheren Raumbedarf aufweisen als einfache Kohlenwasserstoffketten und resultierend eine geringere Packdichte haben, jedoch zeitgleich eine höhere Packdichte als ausladende mehrfach verzweigte, sterisch anspruchsvolle Liganden. Dadurch stehen sie in ihren Eigenschaften als Liganden bei sonst gleichen Voraussetzungen zwischen den mehrfach verzweigten, aber ungesättigten Liganden und den einfachen Kohlenwasserstoffketten.

1.3 Hybridstrukturen

Unter Hybridstrukturen versteht man Gebilde, die nicht nur aus einem einzelnen Nanopartikel bestehen, sondern aus einem Verbund sich unterscheidender Bestandteile. So können Hüllen um bestehende Nanopartikel gebildet werden oder nur einzelne, kleine Nanopartikel an der Oberfläche größerer Trägerpartikel synthetisiert werden.

Core-Shell-Systeme

Unter Core-Shell-Systemen versteht man Nanopartikel, die aus einem inneren Kern (Core) bestehen, der von einer Hülle (Shell) aus einem zweiten Material ummantelt wurde. Diese Hülle ist nicht mit der Liganbenhülle zur Partikelstabilisierung zu verwechseln. Bei einem solchen System besteht der Kern aus einem anorganischen System (z.B. Metall oder Halbleiter), die Hülle kann ebenfalls anorganisch aufgebaut sein, kann jedoch auch aus einer organischen Polymermatrix bestehen^{34,70,71}.

Durch die unterschiedlichen Materialien oder Legierungen, die für Kern und Hülle genutzt werden können, liegen innerhalb eines solchen Kern-Hülle-Systems unterschiedliche Energieniveaus für Leitungs- und Valenzband vor. Der Einfachheit halber lassen sich diese Kombinationen in zwei Typen unterteilen.

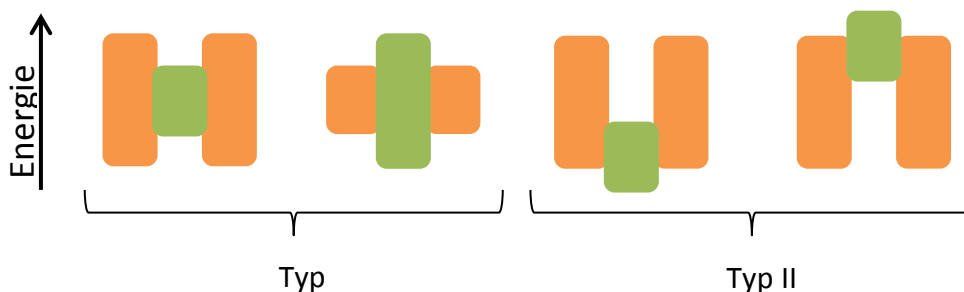


Abbildung 1-22: Skizzierte Bandlücken von Kern-Hülle-Systemen des Typs I und II; in Orange ist die Bandlücke der Hülle dargestellt, in Grün die des Kerns.

Ein Kern-Hülle-System des Typs I liegt vor, wenn die Bandlücken sich gegenseitig umschließen. Dies bedeutet, dass die Valenzbandkante des Kerns bei höherer Energie liegt, als die der Hülle und die Leitungsbandkante bei niedrigerer Energie (bzw. genau umgekehrt). Bei einem Typ II Kern-Hülle-System sind die Bandlücken zueinander verschoben. Hierbei liegen die Bandkanten des Kerns beide bei höherer bzw. niedrigerer Energie als die der Hülle (vgl. Abbildung 1-22). Beispiele für den Typ I sind CdSe/CdS, CdSe/ZnS oder InAs/CdSe⁷², für Typ II ZnTe/CdSe, CdTe/CdSe oder CdS/ZnSe⁷³.

Die nasschemische Herstellung von Kern-Hülle-Systemen kann auf zweierlei Wege von statten gehen, die von fertigen Kernen aus starten. Beim ersten Weg wird der Kern mit der Hülle überzogen, indem das passende Monomer für die Hülle in die Reaktionslösung gegeben wird^{34,70,71,74,75}. Bei hinreichend klein gewählter Konzentration läuft eine heterogene Nukleation ab, wobei die vorgelegten Kerne als Nukleationskeime dienen und schließlich mit einer neuen Materialschicht ummantelt werden. Bei diesem Weg vergrößert sich der Partikel um die Dicke der Hülle (vgl. Abbildung 1-23). Diese Form des Wachstums ist analog zum Frank-van-der-Merwe-Wachstum.

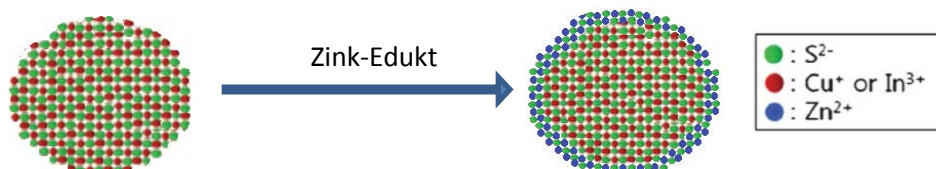


Abbildung 1-23: Skizzierung des Hüllenwachstums durch heterogene Nukleation am Beispiel eines CuInS₂ Kerns mit einer ZnS Hülle.

Beim zweiten Weg wird eine Kationenaustauschreaktion durchgeführt^{19,34,70,71,76,77}. Hierfür wird ein Monomer gewählt, dessen organischer Rest, der in der Reaktionslösung verbleibt, eine höhere Affinität zum

Kernmaterial aufweist als zum Hüllenmaterial. Dadurch werden an der Oberfläche des Kernpartikels einzelne Atome entfernt und an den Fehlstellen können sich neue Atome des Mantelmaterials anlagern. Bedingt durch diesen Austausch wächst die Hülle von außen nach innen, der Kern schrumpft, während die Hülle wächst. Insgesamt bleibt der Partikeldurchmesser ungefähr auf der Größe des ursprünglichen Kernpartikels (vgl. Abbildung 1-24).

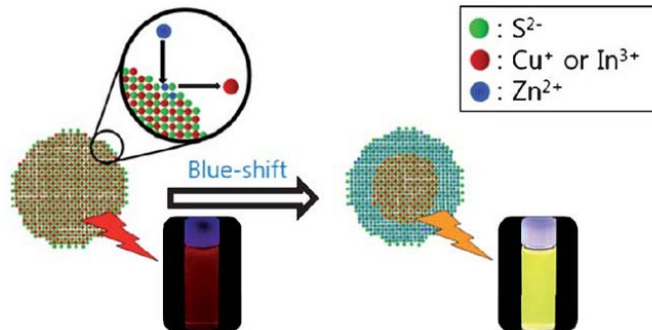


Abbildung 1-24: Beispiel eines Kationenaustauschs zur Bildung einer Hülle; hier anhand eines CuInS₂ Kerns mit einer ZnS Hülle samt Veränderung der Fluoreszenz.¹⁹

Die Ausbildung einer kompletten Hülle wird insgesamt dadurch ermöglicht, dass die Gitterparameter des Kernmaterials denen des Hüllenmaterials ähnlich genug sind, um Gitterverspannungen zu minimieren. Weiterhin muss die Änderung der freien Oberflächenenergie größer Null ausfallen, so dass die Ausbildung der Grenzfläche zwischen Kern und der entstehenden Hülle sich positiv für den Energiegehalt des Gesamtsystems auswirkt. Dabei werden nach und nach vollständige Monolagen um den Kern abgeschieden^{34,78}.

Durch eine solche Hülle werden vorhandene Oberflächendefekte abgesättigt, was die Stabilität erhöht und die Absorption und Fluoreszenz je nach eingesetztem Material drastisch verändern kann. Für Typ I Kern/Hülle-Systeme ist dabei eine Rotverschiebung der Fluoreszenz mit steigender Hüllendicke bekannt¹⁹. Aber auch hier gibt es Abweichungen vom allgemeinen Verhalten. Ein CuInS₂/ZnS Kern/Hülle-System zeigt eine starke Blauverschiebung, obwohl es sich dabei um ein Typ I System handelt^{19,76}. Dies ist durch die Synthese zu erklären; während der Synthese der Hülle kommt es zu einem Kationenaustausch zwischen den Kupfer-Atomen im Kern und den Zink-Atomen in der Reaktionslösung. Dadurch bildet sich, wie zuvor beschrieben, eine Hülle an der Partikeloberfläche aus, die nach innen wächst. Dabei wird der CuInS₂ Kern kleiner, was zu einer Bandlückenaufweitung führt und eine Blauverschiebung verursacht.

Die Verwendung von ZnS als Hüllenmaterial erlaubt aufgrund der Unbedenklichkeit des Materials (keine Einstufung im GHS vorhanden^a) und der guten Verfügbarkeit bei geringen Kosten der verwendeten Materialien einen weitgefächerten Einsatzbereich. Für die Medizin sind ZnS-Hüllen um stark fluoreszierende Nanopartikel, welche auf Cadmium oder Blei basieren, nützlich, um den Zielorganismus vor einer Vergiftung zu schützen^{15–18,79}. Die starke Fluoreszenz der Kerne bleibt bei der Umhüllung erhalten, so dass ihre Lokation im Gewebe auch weiterhin durch einfache spektroskopische Methoden ermittelt werden kann. In der LED-Technik^{12–14,75}, erlauben mit ZnS umhüllte Nanopartikel den Bau von warmweißen Leuchtmitteln mit hoher Farbtreue, ohne den grundlegenden Aufbau der LED zu verändern⁸⁰. Oder sie bieten eine Alternative bei weißen LED's zu den üblichen pc-WLED's mit den Selten-Erd-Elementen Indium, Gallium, Yttrium und Cer⁷⁵.

^a [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) (15.7.14)

Asymmetrische Nanopartikel

Bei asymmetrischen Nanopartikeln handelt es sich um ein verwandtes System zu den Core/Shell-Systemen. Hierbei lagern sich jedoch keine kompletten Monolagen um den Kern und bilden eine geschlossene Hülle, sondern es erwachsen nur einzelne Inseln auf der Oberfläche, die sich zu am Kern anhaftenden Nanopartikeln ausbilden. Dabei entstehen Partikelsysteme, deren Eigenschaften sich an die der einzelnen Komponenten anlehnen, aber auch komplett neue aufweisen können. So verändern sich bei Metall-Halbleiter-Hybridpartikeln u.a. die optischen Eigenschaften stark^{81,82}. Beim Auftrag von Gold-Nanopunkten auf z.B. einem CdS-Nanopartikel kommt es zu einer leichten Verschiebung zu kleineren Wellenlängen in der Absorption und die Fluoreszenz wird stark verringert⁷⁰.

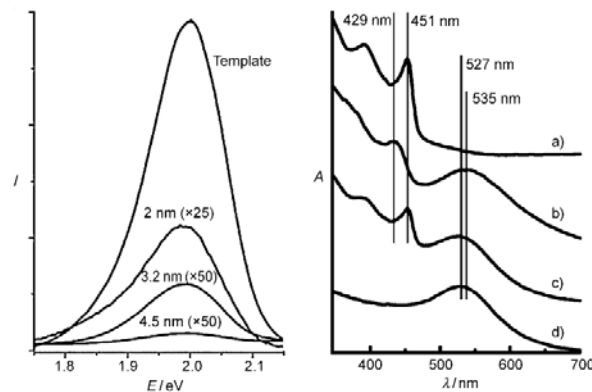


Abbildung 1-25: Änderungen der Fluoreszenz (links) und Absorption (rechts) beim Aufbringen von Gold-Nanopunkten auf CdS Stäbchen; die rechte Grafik zeigt die Absorption a) von CdS Stäbchen, b) von Au@CdS Stäbchen, c) Gold-Nanopunkten und CdSe Stäbchen in Lösung gemischt und d) Gold-Nanopunkten⁷⁰.

Interessant ist die Metall-Halbleiter-Kontaktfläche, wenn es zu lichtinduzierter Ladungstrennung kommt. Wird im Halbleitermaterial ein Elektron angeregt, so relaxiert dieses anschließend in die metallische Domäne, wenn das Fermi-Niveau inmitten der Bandlücke des Halbleiters liegt^{34,70,71,83}. Diese Ladungsträgertrennung ist besonders nützlich für Anwendungen in der Photovoltaik^{83,84} oder in der Photochemie⁸⁵.

Die Herstellung solcher asymmetrischer Systeme geschieht über die heterogene Nukleation (vgl. Wachstumsprozess). Die späteren Trägerpartikel werden dabei vorgegeben und dienen als Nukleationskeime. Die Edukte des metallischen Zweitpartikels werden langsam in eine Reaktionslösung zugetropft. Um die Freisetzung der Monomere zu erzielen, werden Reduktionsmittel verwendet.

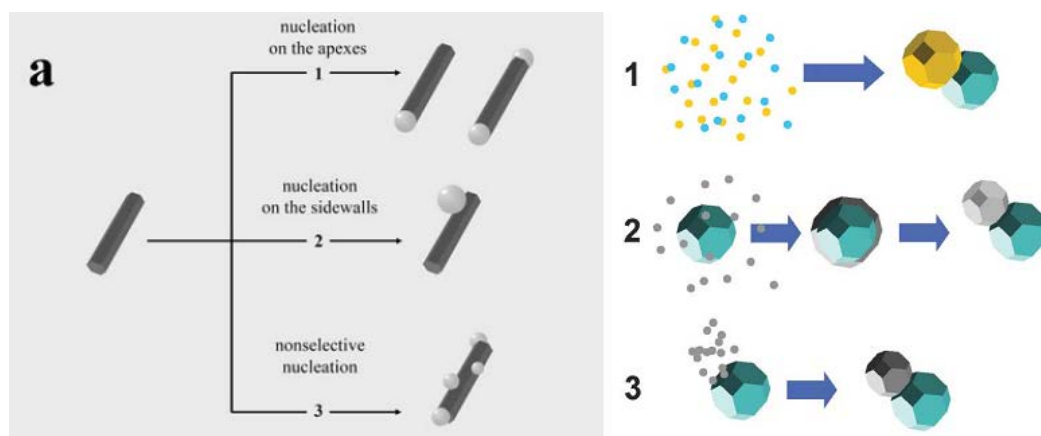


Abbildung 1-26: Darstellung einiger Reaktionswege zur Bildung von asymmetrischen Nanopartikeln, links bei stäbchenförmigen, rechts bei sphärischen Nanopartikeln. Die Darstellung a-1 zeigt das selektive Wachstum an den Endflächen von Stäbchen, a-2 das an der Außenfläche und a-3 ein nicht selektives Wachstum. Bei den sphärischen Partikeln zeigt 1 die Bildung durch Kristallisation zweier nicht mischbarer Phasen, 2 das Wachstum aus einer zuvor amorphen Hülle und 3 das selektive Wachstum an einem Kristallisationskeim (hier der Trägernanopartikel).^{70,71}

Im Gegensatz zum Core-Shell-System verhindern bei asymmetrischen Nanopartikeln die großen Unterschiede der Gitterparameter beider Stoffe eine komplette Bedeckung des Kerns. Vielmehr findet ein Insel-

wachstum an Stellen statt, wo die Gitterverzerrung geringstmöglich ist^{70,71}. Diese Inseln an der Oberfläche des Trägerpartikels wachsen dann selber zu Nanopartikeln heran, behalten aber den Kontaktpunkt zu dem Trägerpartikel bei. Dieses separate Wachsen wird u.a. dadurch hervorgerufen, dass die Änderung der freien Oberflächenenergie kleiner Null ist, so dass es für das System energetisch günstiger ist, eine neue Partikeloberfläche hin zum umgebenen Medium zu bilden als eine Grenzfläche zwischen Kern und Hülle. Diese Art Wachstum ist analog zum Volmer-Weber-Inselwachstum.

1.4 Photochemie

Unter dem Begriff Photochemie werden alle chemischen Reaktionen gefasst, die unter Lichteinwirkung starten. Basierend darauf muss das entsprechende Molekül Licht einer passenden Wellenlänge absorbieren, so dass ein Elektron angeregt wird und vom HOMO ins LUMO wechselt. Die aufgenommene Energie kann bei einem Singulett-Zustand in Form von Fluoreszenz, bei einem Triplett-Zustand in Form von Phosphoreszenz oder durch strahlungslose Relaxation bzw. bei einer chemischen Reaktion abgegeben werden.

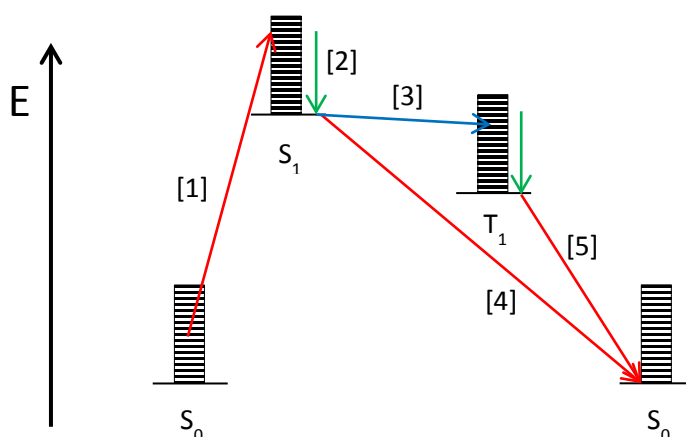


Abbildung 1-27: Schematische Darstellung einer optischen Anregung im Singulett- und Triplett-Zustand; [1] optische Anregung (Absorption), [2] Relaxation innerhalb des angeregten Zustands, [3] Inter-System-Crossing vom ersten angeregten Singulett-Zustand in den ersten angeregten Triplett-Zustand (verboten), [4] Fluoreszenz, [5] Phosphoreszenz.

Die Photochemie bedient dabei ein großes Spektrum an Reaktionen und Aufgabengebieten. Eine der bis zur Einführung der Digitalfotografie bekanntesten Reaktionen war die Belichtung von Fotofilmen, genauer die Reduktion von Silberhalogeniden zu Silber^{86,87}. Abseits davon findet man Photochemie u.a. in der Initiierung von Polymerisationen^{88–90}, in der Photochromie^{91,92} oder Photooxidation^{93–95}; mögliche Anwendungsgebiete sind deutlich breiter gestreut⁹⁶ als hier gezeigt.

Photokatalyse

Neben direkten Reaktionen, wo Reaktanden „verbraucht“ werden, kann Licht auch genutzt werden, um katalytische Reaktionen zu starten. Beim genutzten Licht handelt es sich dabei nicht um einen Katalysator, sondern es stellt die benötigte Aktivierungsenergie bereit⁹⁷.

Bei einer Photokatalyse kann man drei Varianten unterscheiden:

- Katalytische Photoreaktion: Licht dient zum Anregen eines Reaktanden, der mit einem Katalysator zum gewünschten Produkt reagiert.
- Photo-induzierte Katalyse: Licht regt einen Katalysator an, der im angeregten Zustand eine Reaktion katalysieren kann. Dabei entsteht ein angeregtes Produkt, welches den Katalysator erneut anregt. Es bedarf Licht nur zum Starten der Reaktion.
- Photo-assistierte Katalyse: Licht regt einen Katalysator an, der im angeregten Zustand eine Reaktion katalysieren kann. Der Katalysator muss für jede neue Reaktion erneut durch Licht angeregt werden.

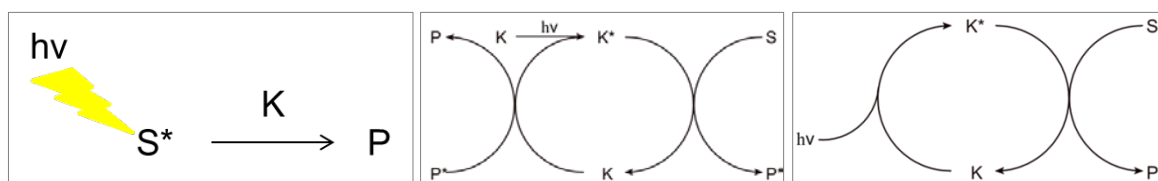


Abbildung 1-28: Schematische Darstellung der unterschiedlichen photokatalytischen Reaktionen; links die photokatalytische Reaktion (S - Substrat, P – Produkt, K – Katalysator, * markiert angeregte Spezies), mittig die photo-induzierte Katalyse und rechts die photo-assistierte Katalyse.

Nanopartikel in der Photochemie

Bei katalytischen Systemen findet nanoskaliges Material schon lange Anwendung, allein bedingt durch die Tatsache, dass eine extrem große Oberfläche bei kleinem Volumen gebraucht wird. Bekannte Beispiele sind das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniak-Synthese mit α -Ferrit Nanopartikeln^a oder der Dreiwegekatalysator beim Automobil mit Palladium-, Platin- und Rhodium-Nanopartikeln^b. Diese Reaktionen werden als heterogene Katalyse durchgeführt, wobei der nanoskalare Katalysator an einem Trägermaterial immobilisiert wurde.

Analog dazu finden Nanopartikel häufig Anwendung für Redoxreaktionen, die u.a. bei Abwasseraufarbeitung^{98,99}, Wasserspaltung^{100–102} oder Ethanol synthese⁹³ zu finden sind. Häufig werden dabei TiO_2 -Nanopartikel eingesetzt, die eine große Bandlücke von 3,2 eV^{43,95} besitzen und deren Bandlücke so gelegen ist, dass sie einen großen Bereich von potentiellen Oxidationsmitteln umfasst¹⁰³. Doch diese große Bandlücke erlaubt nur die Nutzung von UV-Licht, was nur einen geringen Anteil des einfallenden Sonnenlichts ausmacht^{104,105}. Somit ist eine Anwendung innerhalb von Gebäuden nur mit speziellen UV-Lampen möglich.

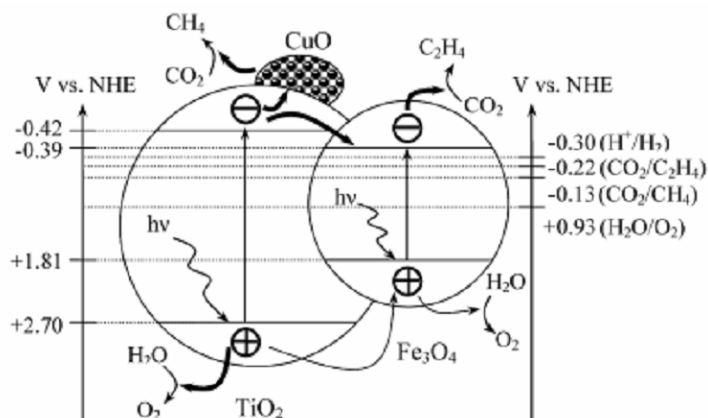


Abbildung 1-29: Beispiel für die Ethanol synthese aus CO_2 und H_2O ; an einem TiO_2 -Nanopartikel sitzen ein CuO - und ein Fe_3O_4 -Nanopartikel; dadurch werden Redox-Reaktionen vom TiO_2 -Partikel zu den CuO - und Fe_3O_4 -Partikel verlagert⁹³.

Als mögliche Alternative wurden in der Vergangenheit Metallsulfid-Halbleiternanopartikel untersucht, um einen größeren Anteil am solaren Spektrum zu nutzen. Zum Beispiel umfassen CdS -Nanopartikel in ihrer Bandlücke die Oxidationsmittel H^+/H_2 , O_2/HO_2^* , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ und HO^*/OH^- , die u.a. für die Redoxreaktionen mit organischen Verbindungen unerlässlich sind⁹⁷. CuS -Nanopartikel zeigen einen starken Abbau von Methylenblau (Modellstoff für organische Verunreinigungen) auch über mehrere Zyklen hinweg¹⁰⁶ und ZnS kann erfolgreich für die Wasserstoffsynthese aus Ethanol genutzt werden⁹⁵. Jedoch ist in der Literatur vertreten, dass binäre sulfidische Halbleiternanopartikel als nicht stabil genug gelten, um als brauchbarer Photokatalysator genutzt zu werden^{43,107,108}.

^a http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/haber_00045bosch_00045verfahren.glos.html (7.7.14)

^b http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_9/vlus/katalyse.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_9/kap9_13/beispiele/kfz_katalysator.vscml.html (7.7.14)

Um diese Instabilität zu umgehen und trotzdem die Möglichkeiten einer geringeren Bandlücke zu nutzen, wurden ternäre Systeme wie ZnIn_2S_4 für die photochemische Anwendung getestet. So können mit ZnIn_2S_4 -Nanosphären Wasserstoff gewonnen werden^{53,109} oder Beispielstoffe wie Methylorange^{110,111} oder Methyl- enblau¹¹² erfolgreich abgebaut werden. Auch die Stabilität der synthetisierten Partikel ist brauchbar, mehrere Zyklen über 24 und mehr Stunden Beleuchtung zeigen keinen drastischen Abfall der Abbauraten^{53,109,110,112}. Jedoch haben viele Synthesen den Nachteil, dass die Partikel relativ groß sind ($>200\text{ nm}$) oder der apparative Aufwand durch Autoklaven ebenfalls hoch ist^{53,109,110,112}. Hier liegen noch Optimierungsmöglichkeiten in der Vereinfachung der Herstellung und im weiteren Schrumpfen der Partikel.

1.5 Hybridsolarzellen

Solarzellen können zukünftig helfen, den Energiebedarf der Menschheit zu decken. Hierbei gibt es verschiedene Ansätze, wie die Lichtenergie in Strom umgewandelt werden kann. Neben den lang bekannten Siliziumsolarzellen gibt es Konzepte, die einen Farbstoff^{113–116}, einen Polymer/Fulleren-Komplex^{117–119} oder Halbleiternanopartikel^{120,121} als Absorbermaterial nutzen. Die organischen Solarzellen haben gegenüber Siliziumsolarzellen einige Vorteile durch ihre Flexibilität (Folien als Substrate) und ihre kostengünstige Produktion (druckbare Solarzellen), was sie interessant für gekrümmte Oberflächen oder für mechanisch belastende Standorte macht; die größere Akzeptanz durch geringere Kosten ist dabei selbsterklärend. Der große Nachteil einer solchen organischen Solarzelle ist jedoch, dass sie nur einen relativ kleinen Teil des solaren Spektrums gut absorbiert⁵¹. Dadurch sinkt die Effizienz solcher Solarzellen. Um dieses Manko zu beseitigen werden Nanopartikel favorisiert, welche ein breiteres Spektrum als rein organische Solarzellen absorbieren können (vgl. Abbildung 1-30). In der Vergangenheit wurde u.a. PbSe ^{120,121} in Hybridsolarzellen verwendet, da diese Klasse der Halbleiternanopartikel gut erforscht ist. Da die damit erreichten Effizienzen jedoch zu gering waren ($<1\%$ ⁷⁴) und das Material nicht ungiftig ist, wurden andere Materialien gesucht. Als Alternative werden heutzutage I-III-VI Halbleiter verwendet, z.B. CuInS_2 ^{30,51,68,122}.

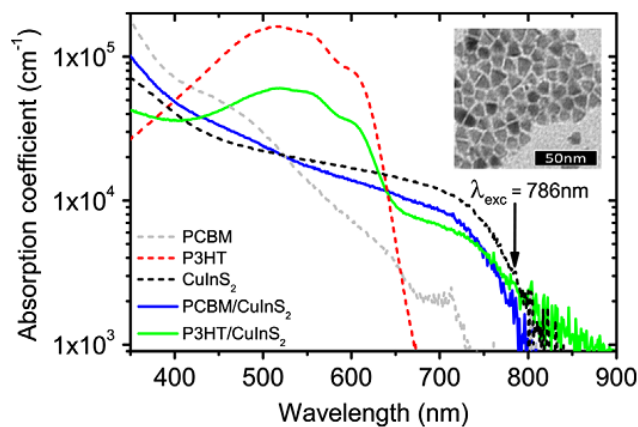


Abbildung 1-30: Absorptionskoeffizienten von Polymeren, Fulleren und Halbleitermaterial sowie dessen Kombinationen. Deutlich sichtbar ist der Absorptionsbeginn der Nanopartikel und der Polymer-Nanopartikel-Kompositmaterialien im Infraroten.⁵¹

Jedoch zeigen die CuInS_2 -basierten Hybridsolarzellen nur eine unzureichende Effizienz im Gegensatz zu den bekannten Siliziumsolarzellen. Um die Ungiftigkeit beizubehalten, die ein CIS-System besitzt, kann versucht werden, das CIS mit Zink zu legieren. Dabei kann die Bandlücke gut über den Zinkanteil eingestellt werden¹²³ und erlaubt das Anpassen der Bandkanten an das Polymer. Der Einsatz einer ZnS/CIS Legierung ist allerdings bisher nicht literaturbekannt, so dass bis jetzt keine Aussagen über Effizienzen gemacht werden können.

Bei einer Hybridsolarzelle kann durch Lichteinfall sowohl im Polymer als auch im Nanopartikel ein Exziton erzeugt werden; im Gegensatz zu den organischen Solarzellen, wo dies nur im Polymer geschieht. Somit kann mehr Ladung bei gleichen Absorberdicken generiert werden, was den Vorteil der Hybridsolarzellen ausmacht. So können theoretisch höhere Effizienzen erreicht werden.

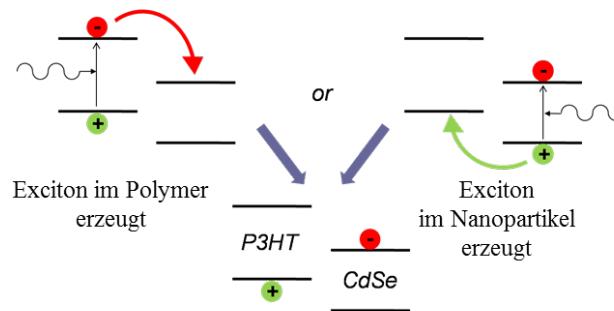


Abbildung 1-31: Schematisches Energiediagramm einer Hybridsolarzelle mit P3HT und CdSe-Nanopartikeln; Anregung durch Licht und die Bildung von Exzitonen im Polymer und im Nanopartikel werden dargestellt wie auch der Verlauf der Ladungstrennung.

Die langen, gesättigten Kohlenwasserstoffketten der Synthese müssen vor der Nutzung noch gegen geeignetere Liganden ausgetauscht werden. Dies ist notwendig, da eine Anpassung der Energieniveaus nicht vorliegt und die Syntheseliganden nur schlecht Exzitonen transportieren können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Austauschligand Hexanthiol genutzt.

Neben dem Transport entlang der Ligandenhülle müssen Exzitonen zuerst den Nanopartikel selber passieren. Dabei behindern Oberflächendefekte (sog. trap states) den Transport der Ladung, da sie diese einfangen und erst nach der Absättigung durch die generierte Ladung nicht mehr den Transport behindern. Zugleich liegt zwischen den Nanopartikeln keine physische Verbindung vor, weshalb Ladung immer von einem Partikel zum anderen überspringen muss, was weniger effizient als bei der Leitung durch ein Polymer von staten geht.

Diese Probleme erlauben bisher noch keine Effizienzen, die an siliziumbasierten Solarzellen heranreichen, jedoch bieten sie zeitgleich viele Einstellungsmöglichkeiten.

1.6 Charakterisierungsmethoden

UV/VIS Absorption

Zur einfachen Charakterisierung von Materialien, besonders in Lösung, dient die UV/VIS Absorptionsspektroskopie. Hierbei wird im Bereich des UV-Lichts und des sichtbaren Lichts (VIS – visible) eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und die Transmission gemessen. Bei genügend verdünnter Probe kann dann einfach von der Transmission auf die Absorption umgerechnet werden.

λ (nm)	10	200	400	420	470	530	580	620	700	750
	Röntgenstrahlen	fernes UV	nahes UV	Violett	blau	grün	gelb	orange	rot	IR
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)				„optisches Fenster“						
ν (s ⁻¹)	10^6	$5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$						$1,3 \cdot 10^4$	
E (kcal/Einstein)	$3 \cdot 10^{16}$	$15 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{14}$						$4 \cdot 10^{14}$	
E (kJ/Einstein)	2859	143	71,5						38	
	11970	598,7	299,4						159,1	

Abbildung 1-32: Ausschnitt der elektromagnetischen Strahlung samt Wellenlänge, Wellenzahl, Frequenz und Energie^a.

Durch das Bestrahlen der Probe werden die Valenzelektronen der untersuchten Verbindung in ein höheres Energieniveau angeregt. Es findet ein Wechsel vom HOMO in das LUMO statt. Dabei muss die Anregungsenergie mindestens dem Energieunterschied zwischen diesen beiden Molekülorbitalen entsprechen (vgl. Gl. 1.10)¹²⁴.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \approx \frac{1238,9 \text{ eV}}{\frac{\lambda}{\text{nm}}} \quad (1.10)$$

Die resultierende Grafik erlaubt dabei Rückschlüsse auf die Größe der Nanopartikel (Position des Absorptionsmaximums), wie auch auf die Größenverteilung (Breite des Absorptionssignals oder das Auftreten von mehreren Maxima).

Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenzspektroskopie wird die von einer mit Licht angeregten Probe abgegebene Strahlung detektiert und erlaubt materialspezifische Rückschlüsse¹²⁴. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht angestrahlt und das emittierte Licht wird von einem Detektor aufgefangen, der um 90° versetzt zur Einstrahlungsebene liegt.

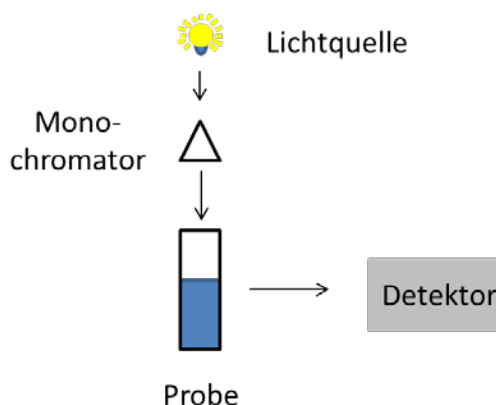


Abbildung 1-33: Stark vereinfachte Darstellung des Lichtweges innerhalb eines Fluoreszenzspektrometers.

^a <http://www.internetchemie.info/chemie/uv-spektroskopie.htm> (Vorlesungsskript Uni Gratz)

Theoretisch sollte in einem Fluoreszenzspektrum nur eine scharfe Bande zu sehen sein, die die Energie der Bandlücke wiedergibt. Durch Defekte im Material, unterschiedliche Größen von Nanopartikeln und Vergleichbarem kommt es jedoch zu einem breiteren Signal neben der erwarteten scharfen Bande. Somit kann man durch die Breite eines Signals unter Umständen auf die Größenverteilung der Nanopartikel oder deren Defekte¹²⁵ schließen.

Neben dem Fluoreszenzspektrum kann auch ein Anregungsspektrum gemessen werden. Hierbei ist die Wellenlänge der Fluoreszenz bekannt und wird am Detektor fest eingestellt. Anschließend wird die Wellenlänge der Anregungsstrahlung variiert. Das aufgenommene Spektrum sollte dabei große Ähnlichkeiten zum gemessenen Absorptionsspektrum aufweisen. Im zweiten Schritt wird die Fluoreszenzwellenlänge leicht vom Maximum zu größeren und kleineren Wellenlängen verschoben und erneut ein Anregungsspektrum aufgenommen. Eine geringe Verschiebung des Anregungsmaximums zeigt dann eine Größenverteilung auf, da nun unterschiedlich große Nanopartikel zur Fluoreszenz angeregt werden.

Zusätzlich zu einem solch aufgenommenen Spektrum kann die Quantenausbeute bestimmt werden. Dabei handelt es sich um die Anzahl der in Fluoreszenzlicht umgesetzten Lichtquanten. Zumeist wird ein prozentualer Wert ermittelt, der wiedergibt, wie viele Lichtquanten ein Fluoreszenzquant zum Ergebnis hatten. Hierzu wird ein Farbstoff mit bekannter Quantenausbeute benötigt. Beliebte Farbstoffe der Rhodamine, z.B. das Rhodamin 6G mit 96% Quantenausbeute^{75,126}.

Röntgendiffraktometrie

Um Informationen über die Kristallinität von Nanopartikeln zu erhalten, wird die Röntgendiffraktometrie genutzt. Hierbei wird eine Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt und ihre Beugung detektiert. Die Auswertung erfolgt über die Bragg-Gleichung ($n\lambda = 2 * d * \sin(\theta)$), die die Voraussetzung für konstruktive Interferenz der am Kristallgitter gebeugten Röntgenstrahlen wiedergibt.

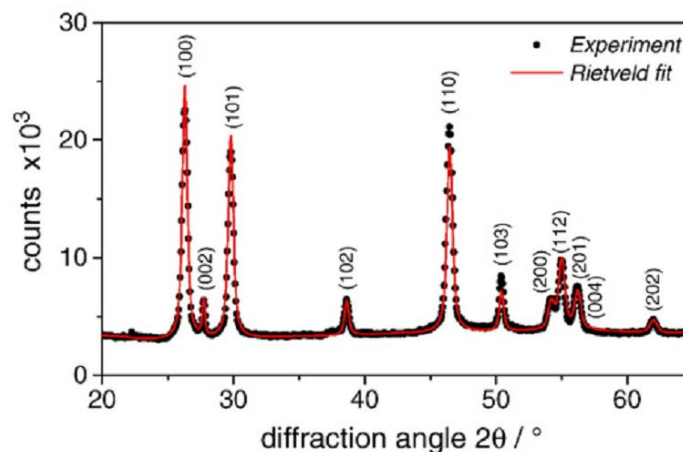


Abbildung 1-34: Beispiel eines Röntgendiffraktogramms anhand CuInS₂-Nanopartikeln samt Rietveld-Fit⁶⁸.

Die Signale erlauben die Größe der kristallinen Domänen abzuschätzen. Dazu wird die Halbwertsbreite eines Signals benutzt und dessen Beugungswinkel.

$$L_{hkl} = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (1.14)$$

Hierbei sind L die Größe der kristallinen Domäne, k die Scherrer-Konstante, λ die eingesetzte Wellenlänge der Röntgenstrahlung, β die Halbwertsbreite des betrachteten Signals und θ dessen Beugungswinkel. Problematisch ist, dass die Scherrer-Konstante nicht für alle Formen von Nanopartikeln gleich ausfällt; so haben elongierte Nanopartikel zumeist eine Scherrer-Konstante mit $k=0,89$, während sphärisches Partikel $k=1,2$ besitzen. Bei unbekannter Partikelform wird $k=1$ gesetzt, was allerdings immer nur eine grobe Näherung sein kann.

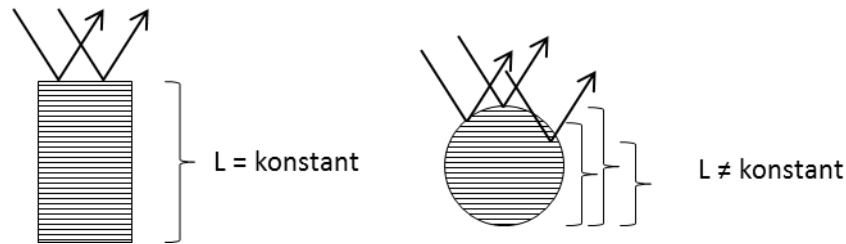


Abbildung 1-35: Darstellung der unterschiedlichen Größen von kristallinen Domänen, wenn die Röntgenstrahlung den Partikel unterschiedlich trifft.

Dieser Unterschied der Scherrer-Konstanten ist Korrekturfaktoren geschuldet, da mathematisch alle Partikel eher als Säulen angesehen werden. So ist bei elongierten Nanopartikel die kristalline Domäne entlang des Partikels immer gleich (vgl. Abbildung 1-35 links, von oben nach unten betrachtet ist der Partikel überall gleich lang), bei einem sphärischen Partikel hingegen ist die „Länge“ des Partikels abhängig von dem Punkt wo die Röntgenstrahlung auftrifft, die mittlere Länge der „Säulen“ ist dabei kleiner als der geometrische Kugeldurchmesser (vgl. Abbildung 1-35 rechts, trifft ein Strahl mittig auf, so sieht man den gesamten Kugeldurchmesser, trifft er weiter an den Seiten auf, so ist die „Länge“ geringer als der Kugeldurchmesser).

Mit den gewonnen XRD-Daten kann eine Rietveld-Analyse (benannt nach Dr. H.M. Rietveld) durchgeführt werden. Dazu wird ein mathematisches Modell entworfen, welches u.a. Informationen über Gitterparameter, Texturen und Verspannungen der einzelnen Phasen der Probe beinhaltet. Anschließend werden die gewählten Parameter iterativ angepasst, bis die Daten eine reale Vorlage möglichst genau wiedergeben. Hierzu wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Das so ermittelte mathematische Modell kann genutzt werden, u.a. um die Struktur der Probe, ihre Kristallinität, die Größe der kristallinen Phasen und gerätespezifische Parameter wiederzugeben.

Die Vorteile dieser Methode gegenüber der Nutzung eines Einkristalls sind, dass eine pulverförmige Probe ausreicht, die Methode schnell bei bekannten Systemen durchgeführt werden kann und dass z.B. die Gitterparameter genau bestimmt werden können. Nachteilig ist, dass es sich nur um eine Anpassung eines mathematischen Modells handelt, das nicht unbedingt die Wirklichkeit wiedergibt (z.B. ist ein Diffraktogramm augenscheinlich gut angepasst, die resultierende Partikelform wäre allerdings ein mehrzackiger Stern anstelle eines Zylinders).

Transmissionselektronenmikroskopie

Um eine bildliche Darstellung eines Nanopartikels zu erhalten, muss eine mikroskopische Aufnahme gemacht werden. Nur dadurch können die Form, die Größe und die Phasenverteilung optisch dargestellt werden^{78,127}. Der prinzipielle Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops unterscheidet sich nur gering von einem Lichtmikroskop. Vergleichbar gibt es eine Strahlenquelle, deren Strahlung durch Linsensysteme, hier magnetische Linsen, fokussiert und auf die Probe gerichtet wird. Die transmittierte Strahlung gelangt schließlich auf einen Sichtschirm oder einen optischen Detektor, meist eine CCD-Kamera.

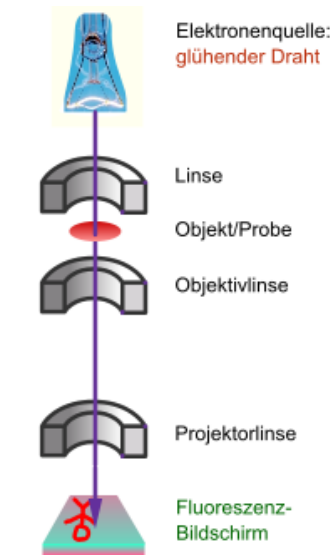


Abbildung 1-36: Stark vereinfachter Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops^a.

Als Elektronenquelle können entweder eine thermische Quelle (z.B. Wolframdraht) oder eine Feldemissionsquelle (scharfe Spitze im UHV) genutzt werden.

Thermische Elektronenquelle: Hierbei wird eine Kathode, die entweder aus einem Draht aus Wolfram oder einem spitzen Kegel aus LaB_6 besteht, erhitzt, so dass Elektronen austreten können. Diese diffuse Elektronenwolke wird durch die Wehnelt Elektrode in Richtung der optischen Achse fokussiert und beschleunigt.

Sobald die Elektronen auf die Probe treffen, interagieren sie mit dieser. Dabei treten verschiedene Effekte auf, wie z.B. die Transmission der meisten Elektronen, die Beugung durch elastische (Beugung an Atomrümpfen) und inelastische (Beugung an der Elektronenhülle) Stöße mit der Probe oder das Emittieren von stoffspezifischer Röntgenstrahlung^{127,128}. Die transmittierten Elektronen können zur Hellfeld-Abbildung genutzt werden, die gestreuten zur Dunkelfeld-Abbildung und die Röntgenstrahlung zur Elementbestimmung. Um die große Bandbreite an informationstragender Strahlung zu nutzen, sind TEM-Geräte häufig mit zusätzlichen Detektoren ausgerüstet⁸².

Neben nur unzureichend korrigierbaren Linsenfehlern (chromatische und sphärische Aberration) und korrigierbaren Linsenfehler (Astigmatismus), kommen noch hohe Anforderungen an die verwendete Hochspannung, die stabil genug sein muss, um Schwankungen in der Elektronenerzeugung, ihrer Beschleunigung oder in den Linsen zu vermeiden. Dadurch wird die Auflösung auf „nur“ 0,1 nm reduziert.

^a http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/transmissions_00045elektronenmikroskopie.glos.html

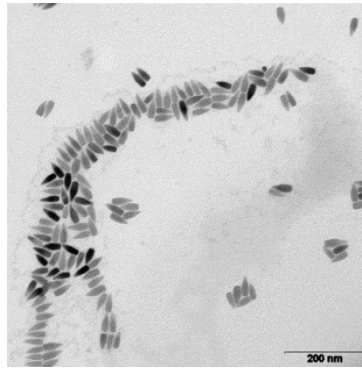


Abbildung 1-37: Beispiel für eine TEM-Aufnahme, hier CIS Nanopartikel.

Der große Nachteil der Transmissionselektronenmikroskopie ist die hohe Energie der Elektronen. Die Elektronen können bei der Wechselwirkung mit der Probe diese zur Kristallisation bringen oder diese gänzlich zerstören. Weiterhin heizt sich die Probe während der Charakterisierung stark auf, wodurch Nanopartikelbestandteile, die einen hohen Dampfdruck (z.B. metallisches Indium) aufweisen, verdampfen können und dadurch das Aussehen der Nanopartikel verändern. Dadurch sind die in einem TEM erzielten Ergebnisse nicht repräsentativ und können nur in Kombination mit weiteren Methoden genutzt werden.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) erlaubt unter Nutzung eines Rasterelektronenmikroskops (REM) die Aufklärung der Elementzusammensetzung einer Probe. Hierbei wird eine Probe bei Ultra-Hochvakuum (UHV) mit einem Elektronenstrahl bestrahlt, so dass Elektronen aus der inneren Schale der Elektronenhülle herausgeschossen werden. Dies ist ein instabiler Zustand und wird durch Relaxation der Elektronenhülle wieder aufgehoben. Dabei „fällt“ ein Elektron aus einer höheren Schale in die entstandene Lücke und sendet dabei einen elementspezifischen Röntgenpuls aus, der detektiert werden kann.

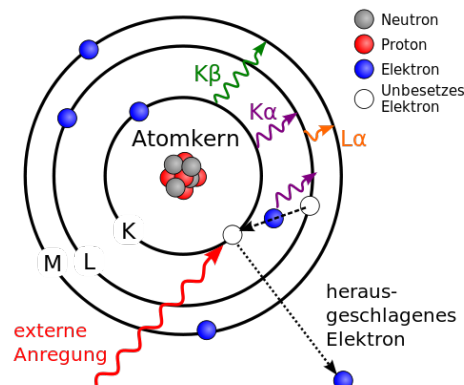


Abbildung 1-38: Schematische Darstellung der Vorgänge im Atom während einer EDX-Messung anhand des Schalenmodells^a.

Die Energie dieser Röntgenpulse, ihre „Lage“ in einem Spektrum, spiegelt das detektierte Element wieder, während die Intensität in diesem Spektrum ihre Konzentration in der Probe wiedergibt.

^a http://de.wikipedia.org/wiki/Energiedispersive_R%C3%B6ntgenspektroskopie

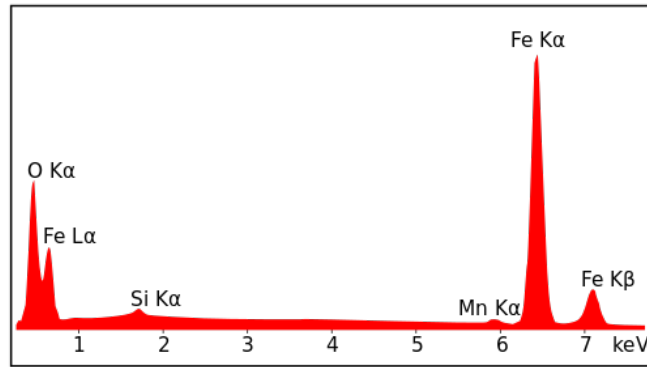


Abbildung 1-39: Beispiel für ein EDX-Spektrum, hier von Eisenoxid.

Dabei muss die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls immer weiter angehoben werden, je schwerer ein Element ist, welches man zu detektieren versucht. Problematisch jedoch ist, dass bei steigender Beschleunigungsspannung auch die sogenannte Anregungsbirne wächst.

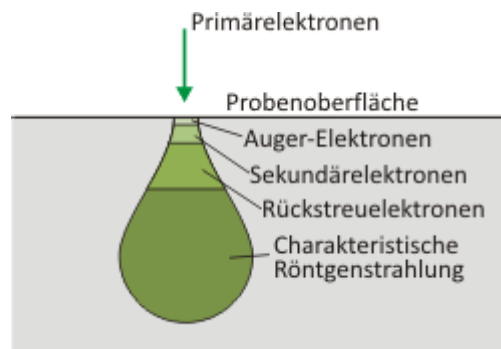


Abbildung 1-40: Schematische Darstellung einer Anregungsbirne und der durch die Interaktion des Elektronenstrahls verursachte Strahlung^a.

Diese gibt den Bereich wieder, wo im Material eine Anregung durch den eingesetzten Elektronenstrahl stattfindet und welche Art von Strahlung erwartet werden kann. Es kann also eine Beschleunigungsspannung gewählt werden, deren Anregungsbirne über die Probe hinaus auf das Trägersubstrat reicht, so dass unerwünschte Signale sichtbar werden. Dadurch kann immer nur eine Mittelung über einen Raumbereich erreicht werden. Die genaue Zusammensetzung eines einzelnen Nanopartikels ist so nicht zu messen. Dies ist durch den Einsatz eines HRTEM's möglich, da hier der Elektronenstrahl deutlich fokussierter und energiereicher ist, was die Anregungsbirne in Kombination mit der deutlich dünneren Probe verkleinert.

^a <http://chemie.uni-paderborn.de/index.php?id=90551#EDX>

2. Experimenteller Teil

2.1 Verwendete Geräte

Die UV/VIS Absorptionsspektren wurden mit einem Varian Cary 100 Spektrometer in Quarzglasküvetten gemessen. Zur Präparation der Probe wurden 100 μL einer konzentrierten Nanopartikelreaktionslösung mit 3 mL *n*-Hexan versetzt und in Quarzglasküvetten gemessen. Als Software wurde das mitgelieferte WinUV 4.1 genutzt.

Für die Fluoreszenzspektroskopie wurde ein Fluorolog[®]-3 mit einem Hamamatsu R928P Photomultiplier genutzt. Zur Anregung diente eine Xenon UXL-450S-O Lampe. Die Aufzeichnung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software FlurEssence V3. Die Proben wurden identisch zur UV/VIS-Absorptionsspektroskopie präpariert.

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde mit einem PANalytical X'Pert PRO MPD Diffraktometer durchgeführt, welches Cu K_{α} -Strahlung, Bragg-Brentano θ - 2θ Geometrie, einen Goniometerradius von 240 mm und variable Schlitze nutzt. Die Proben wurden auf untergrundarmen Siliziumträgern gemessen und wie folgt präpariert: Die Nanopartikel wurden in *n*-Hexan gelöst und auf die Träger aufgetropft, welche auf 50°C erwärmt wurden. Zur Auswertung der Daten wurde die X'Pert High-Score Plus Software in Verbindung mit der ICDD Datenbank Version 2.0902 genutzt.

Für die TEM-Aufnahmen wurde ein Zeiss EM 902A mit einer Proscan High Speed SSCCD Kamera (1x1k) bei 80 kV Beschleunigungsspannung benutzt. Bildaufnahme und Auswertung wurden mit den Programmen iTEM 5 und imageJ durchgeführt. Für HRTEM-Aufnahmen wurde ein JEOL JEM2100F mit 200 kV Beschleunigungsspannung und einer Gatan Orius SC200D und einer Orius SC600 CCD Kamera genutzt. Für die energiedisperse Röntgenspektroskopie stand ein Oxford INCA Energy TEM250 mit einem SDD-Detektor X-Max80 bereit. Die Auswertung erfolgte parallel zu den TEM-Aufnahmen. Zur Probenvorbereitung wurde eine verdünnte Probe auf ein Cu-Grid (TEM) oder ein Au-Grid (HRTEM) aufgetropft und bei 65°C getrocknet.

Die Elementzusammensetzung wurde durch einen EDAX Detektor gemessen, welcher in einem FEI Quanta 200 3D SEM eingebaut ist. Die Probe wurde auf einem Aluminiumträger aufgetragen und das Lösungsmittel bei 65°C in einem Trockenschrank verdampft.

Für die IR-Spektroskopie wurde ein Bruker Tensor 27 FT-IR Spektrometer genutzt. Die Daten wurden mittels der mitgelieferten Software OPUS 6.5 aufgenommen und ausgewertet. Die Proben wurden direkt auf die Messzelle aufgetropft und flüssig gemessen. Als Hintergrund dienten ein Spektrum der Umgebungsluft und ein separates Ethanol-Spektrum.

2.2 Synthesevorschriften

Die hier dargestellten Synthesevorschriften stellen die Varianten mit den besten Ergebnissen dar. Für alle weiteren Varianten sind die genutzten Einwaagen tabellarisch im Anhang zu finden.

ZnS/CuInS₂ Nanopartikel

Für die Herstellung von elongierten ZnS/CuInS₂-Nanopartikeln werden 1,5 mmol CuAc, 1,0 mmol InAc₃ und 2,5 mmol ZnAc₂ in 10 mL Oleylamin und 16 mL Ölsäure in einen 100 mL Dreihalskolben vorgegeben. Die Reaktionslösung wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur unter Vakuum entgast. In einer Spritze samt Kanüle wird eine Mischung aus 0,25/2,5 mL 1/*t*-Dodecanthiol vorbereitet. Nach dem Entgasen wird die Reaktionslösung unter Rühren auf 200°C unter Schutzgas erhitzt. Die DDT-Mischung wird beim Erreichen der Temperatur schlagartig hinzu gespritzt und die Lösung wird für weitere 20 Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung schnell auf unter 150°C gebracht, um die Reaktion abubrechen.

ZnS@ZnS/CuInS₂ Core-Shell-Systeme

Für die Bildung eines ZnS/CuInS₂-ZnS Core-Shell Systems werden ZnS/CuInS₂ Nanopartikel aus der oben befindlichen Anleitung synthetisiert. Nach der Aufreinigung werden diese Partikel in 33 mL Octadecen gelöst und ein Drittel dieser Lösung in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler vorgegeben. Im Tropftrichter befinden sich 2,5 mmol Zn-Stearat, gelöst in 1,5 mL Octadecen, 5 mL Ölsäure und 1 mL 1-Dodecanthiol. Die Apparatur wird mit Schutzgas gespült und die Reaktanden im Tropftrichter mittels eines Heißluftgebläses aufgeschmolzen. Die vorgegebenen Nanopartikel im Dreihalskolben werden auf 240°C erhitzt und die Zn-Stearat-Lösung vorsichtig über 5 Minuten verteilt unter starkem Rühren zu getropft. Nach dem Zutropfen wird die Lösung für weitere 55 Minuten gerührt, bevor sie schnell auf unter 150°C gebracht wird, um die Reaktion abubrechen.

ZnIn₂S₄ Nanopartikel

Für die Herstellung von ZnIn₂S₄ Nanopartikeln muss eine CuAc-Stammlösung angesetzt werden. Hierzu werden 4 mmol CuAc in einem Kolben mit 40 mL Oleylamin versetzt, bei 50°C unter Vakuum entgast und anschließend dieser mit Argon geflutet. Vor jeder Reaktion wird die Lösung für etwa 10 Minuten unter Schutzgas auf 50°C erwärmt und gerührt.

Für die Synthese werden 1,0 mmol InAc₃, 0,55 mmol ZnAc₂, 100 µL CuAc-Stammlösung in 10 mL Oleylamin und 2 mL Ölsäure gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Vakuum bei Raumtemperatur für 15 Minuten entgast und anschließend unter Schutzgas auf 280°C aufgeheizt. Beim Erreichen der Zieltemperatur wird eine Mischung von 0,3/3 mL 1/*t*-Dodecanthiol schlagartig hinzu gegeben. Die Reaktionslösung wird für 60 Minuten rühren gelassen und anschließend schnell auf unter 150°C herabgekühlt, um die Reaktion zu beenden.

Gold-Nanopartikel-Hybridstrukturen

Basierend auf der Arbeit von Saunders *et al.*⁸¹ werden 25 mg gereinigte und getrocknete Nanopartikel in 15 ml Toluol gelöst. Die Gold-Lösung für das Wachstum der Gold-Nanopunkte setzt sich aus 0,5 mmol Dodecylamin, 0,15 mmol Didodecyldimethylammoniumbromid und 0,15 mmol Goldsäuretrihydrat in 30 mL Toluol zusammen. In einem kleinen Kolben wird die Nanopartikel-Lösung vorgegeben und stark gerührt. Es wird dann 10 mL der Gold-Lösung über 10 Minuten hinzutropft und anschließend die Reaktionslösung für 12 bis 14 Stunden rühren gelassen.

Reinigung

Soweit nicht anders beschrieben, werden zur Reinigung der Nanopartikel diese gefällt und der Überstand verworfen. Die Lösung wird mit Aceton/Ethanol versetzt, bis ein Niederschlag sichtbar ist, und dann für 5 Minuten mit 5000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Feststoff in etwas Toluol/Hexan gelöst und anschließend wieder mit Aceton/Ethanol versetzt und zentrifugiert.

Für eine Lagerung wird der Feststoff in Chlorbenzol aufgenommen. Für eine direkte Weiterverarbeitung empfiehlt sich Hexan.

Photochemische Untersuchungen

Für die photochemische Untersuchung wurden drei Farbstoffe gewählt, um ein breites Spektrum an organischen Verbindungen abdecken zu können. Bei den Farbstoffen handelt es sich um:

- Rhodamin 6G (Laserfarbstoff, 100 $\mu\text{mol/mL}$)
- Methylenblau (Farbstoff in der Medizin und Textilindustrie, 0,12 $\mu\text{mol/mL}$)
- Methylorange (pH-Indikator, 0,20 $\mu\text{mol/mL}$)

Für den Standardabbauversuch wurde 1 mg der Nanopartikel in 1 mL *n*-Hexan gelöst und mit 2 mL des Farbstoffs versetzt. Von der Lösung wurde ein UV/VIS Absorptionsspektrum aufgenommen und anschließend mit einer Hand-UV-Lampe (364 nm, 4 W) belichtet. Die Belichtungsdauer waren 10 s, 20 s, 30 s, 4x 1 min und 5 min. Nach jeder Belichtung wurde ein neues Absorptionsspektrum aufgenommen. Somit ergibt sich eine Gesamtbelichtungsdauer von 10 Minuten bei insgesamt 7 Spektren. Die Beleuchtung der Probenlösung wurde direkt in der Quarzglasküvette durchgeführt, um Verluste durch Umfüllen zu vermeiden.

Bei den Abbauversuchen der Farbstoffe durch Sonnenlicht wurde ein Sonnensimulator (AMG 1.5G) bei 100 mW/cm² gewählt. Parallel zum Standardabbauversuch wurde 1 mg Nanopartikel in 1 mL *n*-Hexan gelöst und mit 2 mL Farbstoff versetzt. Als Belichtungsdauer wurden zweimal 5 Minuten gewählt. Für die Belichtung ohne UV-Anteil wurde ein Filter genutzt, der Strahlung unter 400 nm blockiert.

Beim Zyklisierungsversuch wurden 1 mg an Nanopartikel in 1 mL *n*-Hexan gelöst und mit 2 mL Rhodamin 6G versetzt. Von dieser Lösung wurde ein Absorptionsspektrum gemessen und anschließend mit einer Hand-UV-Lampe (364 nm, 4 W) für 15 Minuten belichtet. Danach wurde ein weiteres Absorptionsspektrum gemessen und die Lösung anschließend in ein Becherglas überführt. Hier wurde 1 mL Rhodamin 6G zugegeben, das Becherglas umgeschwenkt und aus dieser Lösung ein weiteres Absorptionsspektrum gemessen. Der Inhalt der Quarzglasküvette wurde wieder in das Becherglas überführt und die Lösung wieder 15 Minuten belichtet. Anschließend wurde wieder ein Absorptionsspektrum gemessen usw. Insgesamt wurden vier zusätzliche Zugaben an Farbstoff durchgeführt, was in fünf Zyklen für die vorgegebenen Nanopartikel resultiert.

Zum Vergleich wurden der Standardabbauversuch und der Abbau durch Sonnenlicht nochmals mit dem käuflichen Photokatalysator PI25 TiO₂ (0,14 mmol/mL) anstelle der selbstsynthetisierten Nanopartikel durchgeführt.

Die Abnahme der spezifischen Farbstoffabsorption wurde mit dem Abbau dieser gleichgesetzt. Ungeachtet blieb dabei der Absorptionsuntergrund, der durch nicht näher spezifizierte Bruchstücke des Farbstoffs und der Eigenabsorption der Nanopartikel gebildet wurde.

3 ZnS/CuInS₂-Nanopartikel

Als Alternative zu giftigen Cadmium- oder Blei-basierten Nanopartikeln bieten sich ternäre oder quaternäre Systeme wie CuInS₂ oder ZnS/CuInS₂ an. Sie bieten vergleichbare Eigenschaften, wie die Lage der Bandlücke oder die einfache Handhabung, sind aber von ihren eingesetzten Elementen nicht so giftig wie Cadmium oder Blei.

So wird z.B. das Material ZnS/CuInS₂ für Anwendungen in der Photovoltaik¹²⁹, für den Einsatz in LED's⁵⁰ oder in der Medizin¹⁵ erforscht. Gerade für die Photovoltaik ist dieses Material interessant, weil die Legierung zwischen ZnS und CuInS₂ (CIS) keine Mischungslücke aufweist und daher die Bandlücke auf die Erfordernisse eingestellt werden kann. So ist die Bandlücke von 1,5 eV^{12,15,16,130,131} (CIS) bis 3,7 eV^{12,132,133} (ZnS) einstellbar (vgl. Abbildung 3-1). Dadurch können definierte Teile des einfallenden Lichts effektiv genutzt werden.

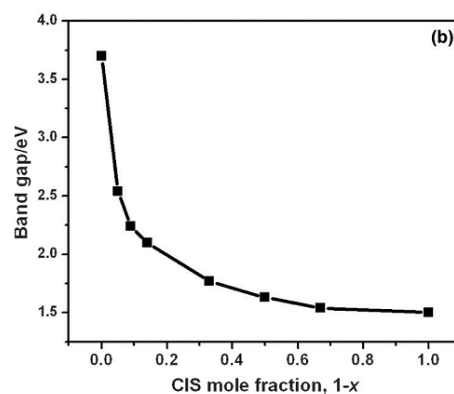


Abbildung 3-1: Darstellung der Bandlückenenergie in eV gegen die Molenfraktion von CIS in der Legierung ZnS/CuInS₂.¹²³

Dies erlaubt eine Anpassung der elektronischen Eigenschaften des Materials auf die angedachte Nutzung in einer Solarzelle. Wie in Abbildung 3-1 zu erkennen ist, haben geringe Mengen an ZnS in CIS nur geringe Auswirkungen auf die Bandlücke, während hingegen geringe Mengen CIS bei viel ZnS relativ starke Auswirkungen zeigen.

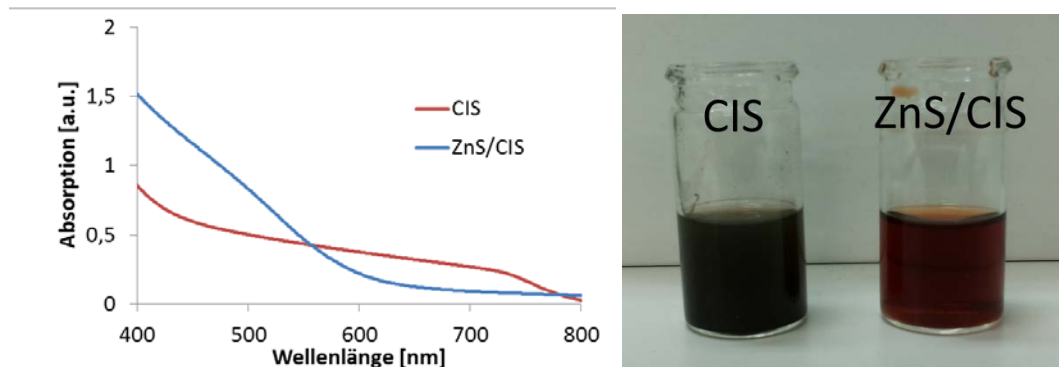


Abbildung 3-2: Qualitativer Vergleich der UV/VIS-Absorptionsspektren von CIS und ZnS/CIS (links), sowie ein Foto beider Proben (rechts).

Der Unterschied zwischen reinem CIS und einer ZnS/CIS Legierung wird in ihrem unterschiedlichen Absorptionsverhalten deutlich. In Abbildung 3-2 ist der Unterschied im direkten Vergleich deutlich sichtbar. Während reines CIS bereits bei 800 nm anfängt zu absorbieren und eine typische Schulter bei etwa 750 nm zeigt, fängt die Absorption von der ZnS/CIS Legierung erst bei etwa 650 nm an und ihr fehlt eine solch deutliche Schulter. Dieses Verhalten passt gut zu der u.a. von Ye *et al.*¹²³ beschriebenen Bandlückenaufweitung bei der Zugabe von Zink zur Reaktion⁵⁰. Auch in der Farbe der Lösung spiegelt sich das Absorptionsverhalten wieder. CIS ist gänzlich schwarz, während die ZnS/CIS Legierung rot ist.

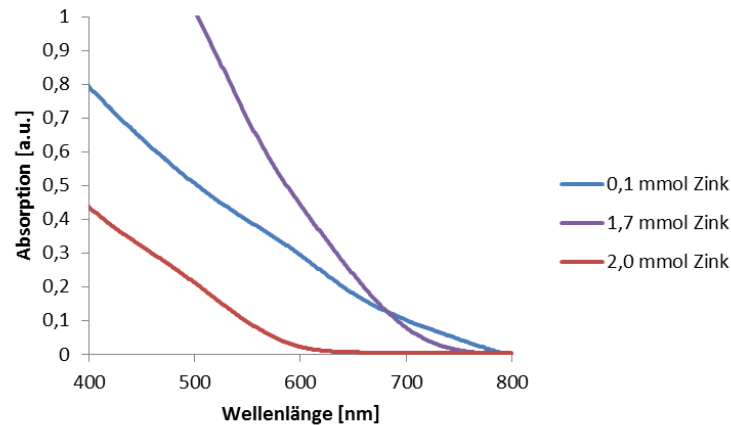


Abbildung 3-3: UV/VIS-Absorptionsspektren von unterschiedlichen ZnS/CIS-Legierungen.

Wie in Abbildung 3-3 zu erkennen, gibt es eine Blauverschiebung der UV/VIS-Absorption durch die Legierung von CIS mit steigenden Zinkmengen. Während kleine Mengen (0,1 mmol) Zink nur einen geringen Unterschied beim Absorptionsbeginn im Vergleich zum reinen CIS aufweisen (vgl. auch Abbildung 3-2, CIS), liegt bei 2,0 mmol ein deutlicher Unterschied von rund 200 nm Blauverschiebung vor. Die Beimischung von 1,7 mmol zeigt ebenfalls nur eine kleinere Blauverschiebung (ungefähr 50 nm), was jedoch gut zu der beschriebenen Bandlückenaufweitung passt (ausgeprägte Veränderungen bei steigenden Zinkkonzentrationen, vgl. Abbildung 3-1).

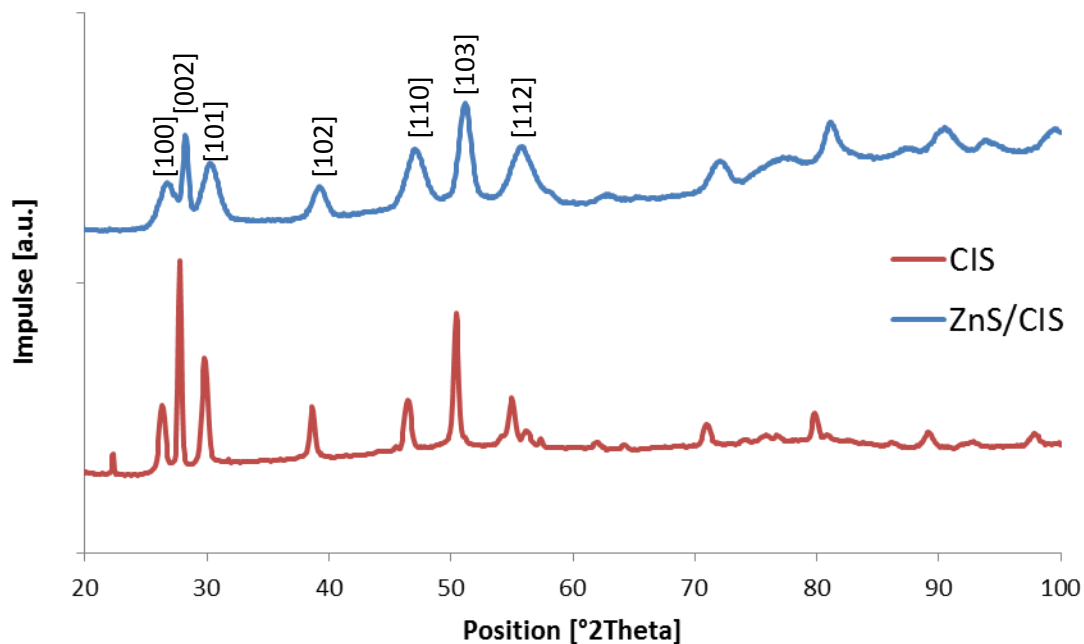


Abbildung 3-4: XRD's von ZnS/CIS mit hohem Zinkanteil (2 mmol, blau) und reinem CIS (rot), samt der wichtigsten Netzebenen²⁵.

Bei der Legierung von CIS mit ZnS verändern sich die Gitterparameter gegenüber den in der Literatur bekannten Parametern für CIS ($a=3.906 \text{ \AA}$, $c=6.425 \text{ \AA}$ ¹³⁴) und ZnS ($a=3.823 \text{ \AA}$, $c=6.261 \text{ \AA}$ ⁷⁶) geringfügig. Die berechneten Gitterparameter ($a=3.87 \text{ \AA}$ und $c=6,33 \text{ \AA}$) passen gut in den Bereich von CIS und ZnS. Diese geringen Unterschiede zwischen den Gitterparametern und der Nanopartikelausbildung werden in Abbildung 3-4, wo ein Diffraktogramm von Zn/CIS (blau) dem vom CIS (rot) gegenüber gestellt ist, deutlich. Verursacht wird die Verkleinerung der Gitterparameter durch den Einbau von Zink in das bestehende CuInS₂-Gitter, wobei größere Kupfer-Atome (145 pm) gegen kleinere

Zink-Atome (142 pm) getauscht werden. Gleichzeitig führt dies zu einer Verschiebung der XRD Reflexe zu höheren 2θ .

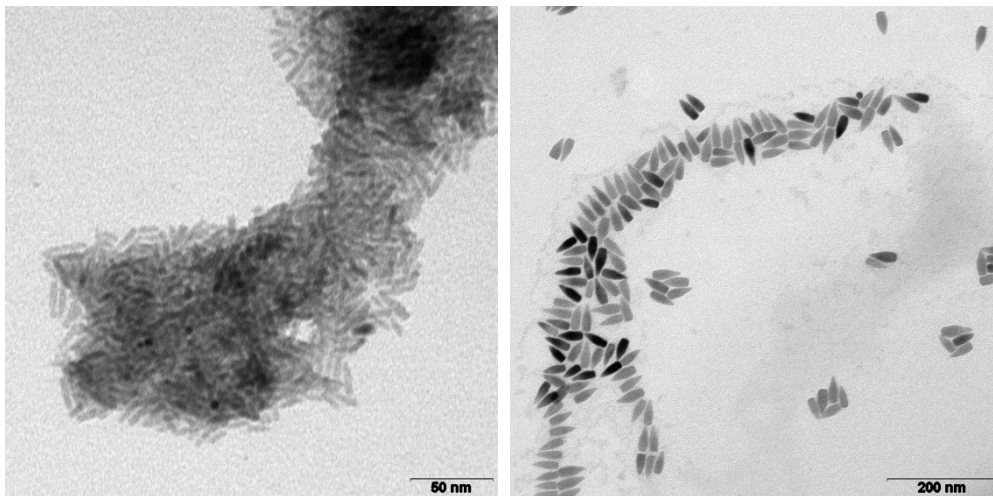


Abbildung 3-5: TEM Bilder von ZnS/CIS (links) und reinen CIS Partikeln (rechts).

Im Rahmen der Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf die Synthese von kleinen, elongierten Nanopartikeln gelegt, deren Bandlücke so gewählt war, das sie als Absorbermaterial in Hybridsolarzellen dienen können. Hierzu wurden verschiedene Ansatzvarianten getestet, indem die Edukte für die Zink- und Kupfer-Precursor getauscht, die zugegebenen Mengen an Stabilisatoren oder der Schwefelquellen variiert wurden (vgl. 10 Anhang, Syntheseverarianten).

Das verwendete Schwefel-Edukt, Dodecanthiol, liegt in zwei Varianten vor: 1- und *tert*-DDT. Diese beiden Modifikationen weisen unterschiedliche Eigenschaften auf. Besonders unterscheiden sich ihre Zersetzungstemperaturen. Während reines *t*-DDT sich bereits bei 260°C^a zersetzt, bleibt reines 1-DDT bis zu 350°C^b stabil. Sobald Kupfer-Ionen in der Reaktionslösung vorliegen, verringert sich die Zersetzungstemperatur drastisch. Die Bildung von CuS mit *t*-DDT ist bereit bei 60°C möglich. Verursacht wird dieses Verhalten durch das höhere Vermögen von *t*-DDT, dass bei einer Schwefelabspaltung entstehende Ion durch Hyperkonjugation zu stabilisieren. Daher wurde der Einfluss der beiden Schwefel-Edukte untersucht.

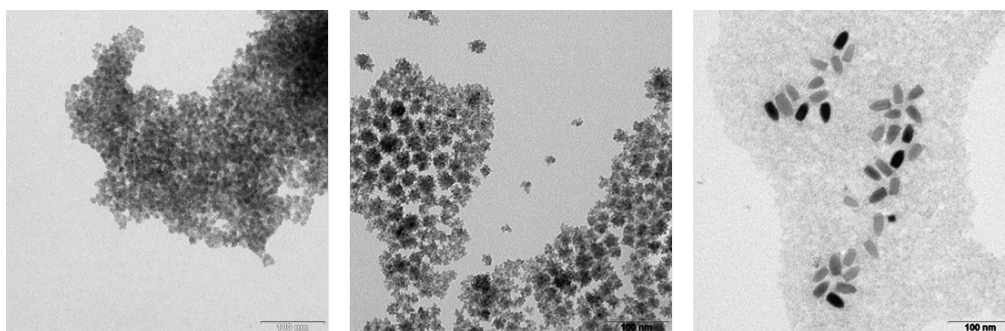


Abbildung 3-6: TEM-Bilder von ZnS/CIS Legierungen mit unterschiedlichen 1/*t*-DDT Zugaben bei Synthesestart; links mit 0/10 mL, mittig mit 0/5 mL und rechts mit 0,25/1,75 mL 1/*t*-DDT. Größenskalen je 100 nm.

Begonnen wurde mit einem großen Überschuss an *t*-DDT, welches von den beiden verwendeten DDT-Konfigurationen durch seine internen Stabilisierungsmöglichkeiten das thermolabilere darstellt. Dadurch sollte schnell ein großer Vorrat an Schwefel-Precursor im System bereitgestellt werden. Zeitgleich wird durch die schnelle thermische Zersetzung der mögliche Einsatz als Stabilisator unter-

^a Zersetzungstemperatur laut Sicherheitsdatenblatt von Merck-Milipor

^b Zersetzungstemperatur laut Sicherheitsdatenblatt von Merck-Milipor

bunden. Wie in der Abbildung 3-6 zu erkennen ist, bilden sich bei 10 mL *t*-DDT (links) kleine blumenartige Nanopartikel, die untereinander stark aggregieren. Ihre Größe variiert dabei um einen Durchmesser von 10 nm und sie zeigen eine rundliche Form. Wird die Konzentration an *t*-DDT verringert, indem nur noch 5 mL *t*-DDT zum Synthesebeginn hinzugegeben wird, so bilden sich erneut blumenartige Strukturen aus (oben Mitte). Diese sind dabei jedoch deutlich massiver und erreichen Größen um 30 nm. Man kann bei starker Vergrößerung erkennen, dass die einzelnen blumenartigen Gebilde dabei aus einzelnen Nanopunkten bestehen, die miteinander verschmolzen sind.

Wird hingegen ein Gemisch aus 0,25/1,75 mL 1/*t*-DDT zur Synthese genutzt (oben rechts), so zeigt sich ein komplett anderes Bild der Nanopartikel. Hierbei bilden sich einige große und massive Nanopartikel aus (etwa 40 nm lang und 10 nm breit), die reinen CIS Partikeln aus Abbildung 3-5 ähneln. Weiterhin sind diese großen Nanopartikel aus einem Teppich von relativ kleinen, elongierten Nanopartikeln umgeben, die stark aggregiert sind.

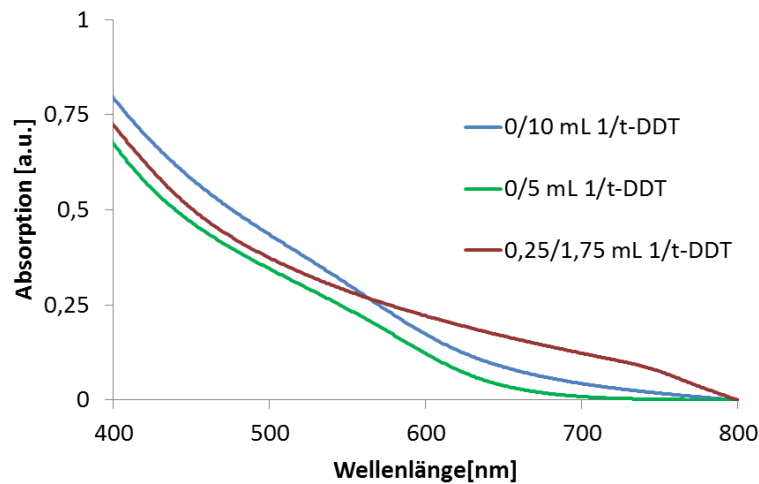


Abbildung 3-7: Vergleich der UV/VIS-Absorptionen bei unterschiedlichen DDT-Gehalten bei der Synthese.

Schaut man sich die UV/VIS-Absorptionen mit unterschiedlichen DDT-Mengen an, so ähneln sich die beiden Varianten, bei denen nur *t*-DDT genutzt wurde, während die Mischung aus 1- und *t*-DDT davon unterschiedlich ist. Während die Nutzung von *t*-DDT eine Absorptionskurve ähnlich der von ZnS/CIS aus Abbildung 3-2 zeigt, besitzt die Absorptionskurve der 1/*t*-DDT Mischung die für CIS typische Schulter bei etwa 750 nm. Nach den Arbeiten von Peng et al.¹¹⁰ und Chai et al.¹⁰⁹ kann eine Tauc-Grafik berechnet werden, um die optische Bandlücke zu ermitteln. Es ergibt sich, dass die beiden Proben mit reinem *t*-DDT Zusatz bei 1,60 eV (0/10 mL 1/*t*-DDT, direkter Halbleiter) und bei 1,75 eV (0/5 mL 1/*t*-DDT, direkter Halbleiter) liegen. Die Probe mit dem 1/*t*-DDT Gemisch liegt bei 1,50 eV (direkter Halbleiter), was reinem CIS entsprechen würde.

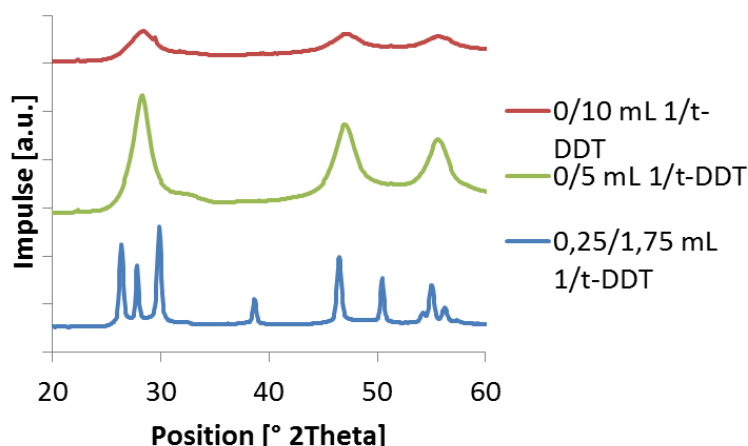


Abbildung 3-8: Diffraktogramme von den Synthesen mit 10 mL *t*-DDT (rot), 5 mL *t*-DDT (grün) und 0,25/1,75 mL 1/*t*-DDT (blau).

Die Diffraktogramme zeigen deutlich, dass die Synthese mit einem 1/*t*-DDT Gemisch zu CIS Partikeln führt. Die Lage der Signale passt gut zu denen von CIS (vgl. Abbildung 3-4, rot). Zu erkennen ist weiterhin, dass die beiden Varianten mit *t*-DDT zu einer Zinkblende-Kristallstruktur führen, während das Gemisch aus 1/*t*-DDT CIS eine Wurtzit-Struktur hervorbringt. Eine Rietveld-Analyse ergab folgende Gitterparameter für die drei Proben.

Tabelle 3-1: Gitterparameter der Proben mit 0/10 mL, 0/5 mL und 0,25/1,75 mL 1/*t*-DDT.

Gitterparameter	0/10 mL 1/ <i>t</i> -DDT	0/5 mL 1/ <i>t</i> -DDT	0,25/1,75 mL 1/ <i>t</i> -DDT
a	5,493	5,480	3,912
c	-	-	6,424

Werden die beiden Proben, die in der Zinkblende-Struktur vorliegen, mit den Gitterparametern von reinem ZnS (JCPDS00-005-0566, $a=5,406 \text{ \AA}$) und reinem CIS ($a=5,552 \text{ \AA}$)¹³⁵ verglichen, zeigt sich, dass Zink in die Partikel eingebaut wurde und sie nicht aus einem Reinformmaterial bestehen. So liegt das Verhältnis zwischen ZnS und CIS bei 0/10 mL 1/*t*-DDT bei 1:1,5 (ZnS:CIS) und bei 0/5 mL 1/*t*-DDT bei 1:1 (ZnS:CIS). Diese Verhältniswerte passen in ihrer Tendenz zu den ermittelten Bandlücken der Proben (1,60 eV (0/10 mL 1/*t*-DDT) und bei 1,75 eV (0/5 mL 1/*t*-DDT)), da mehr ZnS in der Legierung eine größere Bandlücke verursacht. Die Gitterparameter der Probe mit der DDT-Mischung liegen bei den Werten von reinem CIS ($a=3,906 \text{ \AA}$, $c=6,425 \text{ \AA}$)¹³⁴), wobei die Abweichung von *a* als Fehler vernachlässigt werden kann. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um reines CIS handelt.

Eine reine Veränderung der Schwefelmenge und der Art des verwendeten Edukts reicht alleine nicht aus, um kleine, elongierte ZnS/CIS Nanopartikel zu synthetisieren. Wie die Versuche mit unterschiedlichen DDT-Varianten und –Gehalten aufzeigten, wird ein zusätzlicher Stabilisator benötigt, um definierte Nanopartikel zu erhalten. In Analogie zu vergleichbaren Arbeiten wurde als zusätzlicher Stabilisator Ölsäure gewählt.

Wird mit unterschiedlichem Ölsäuregehalt und zeitgleich einer 1/*t*-DDT Mischung gearbeitet, werden elongierte Nanopartikel synthetisiert (vgl. Abbildung 3-9).

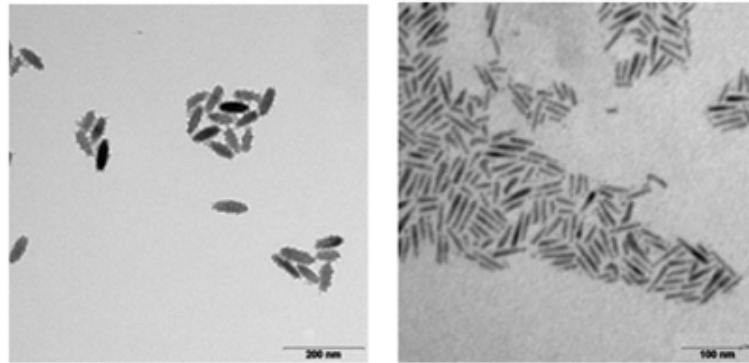


Abbildung 3-9: TEM Aufnahmen von Synthesen mit unterschiedlichem Ölsäuregehalt, links bei 0 mL Ölsäure (Größenskala 200 nm), rechts mit 16 mL Ölsäure (Größenskala 100 nm).

Durch den Zusatz von größeren Mengen Ölsäure wechselt die Nanopartikelform von etwa tropfenförmigen CIS Nanopartikeln mit kleinen ZnS/CIS Nanostäbchen zu elongierten Nanopartikeln bei hohen Ölsäurekonzentrationen. Gerade das letzte Ergebnis kommt dem gesuchten Vorgaben (elongierte ZnS/CIS Nanopartikel mit definierter Bandlücke) nahe.

Die mit Ölsäure und dem 1/t-DDT Gemisch synthetisierten Nanopartikel sind 15 ± 5 nm lang und zeigen einen Durchmesser von $4,5 \pm 1$ nm. Die TEM- und HRTEM-Aufnahmen zeigen dabei, dass die Partikel eine durchgehende kristalline Phase bilden und keine anders geformten Partikel vorhanden sind (vgl. Abbildung 3-10).

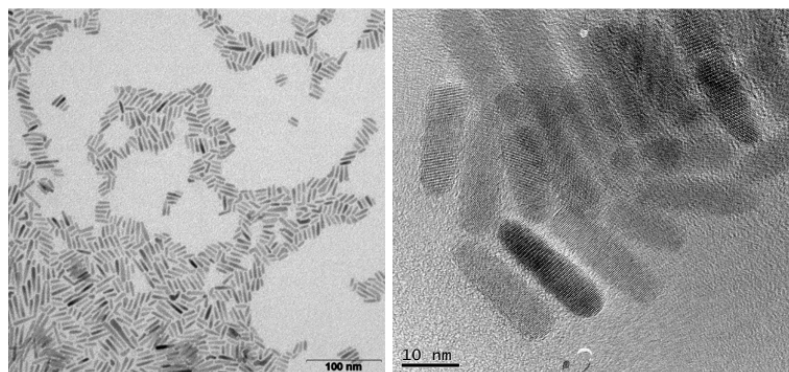


Abbildung 3-10: TEM- (links) und HRTEM-Aufnahmen (rechts) von elongierten ZnS/CIS Nanopartikeln.

Die synthetisierten ZnS/CIS Nanopartikel weisen eine Absorption auf, die ab etwa 630 nm beginnt und dann bis 400 nm nahezu linear ansteigt. Durch zwei Tauc-Grafiken wurde eine optische Bandlücke von 2,2 eV unter Annahme eines direkten Übergangs und 1,9 eV unter Annahme eines indirekten Übergangs bestimmt (vgl. Abbildung 3-11). Es wurden beide Varianten berücksichtigt, weil in der Literatur keine Aussage über die ZnS/CIS Legierung vorliegt, während das Ausgangsmaterial ZnS^{136,137} als direkter Halbleiter bekannt ist. Bei CIS und CISE ist zeitgleich ein lineares Verhalten in beiden Grafiken zu erkennen, was auf das Vorhandensein eines verbotenen direkten Übergangs zurückgeführt wird^{122,138}. Diese Annahme wird durch die Berechnung der Bandstruktur von CISE gestützt, da dort das Auftreten eines verbotenen direkten Übergangs vorhergesagt wurde¹³⁹. Dies kann durch Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur oder der nicht stöchiometrischen Zusammensetzung der Kristalle erklärt werden, da so Defektzustände hervorgerufen werden, die zu einem Verschmimmen der Bandkanten führen.

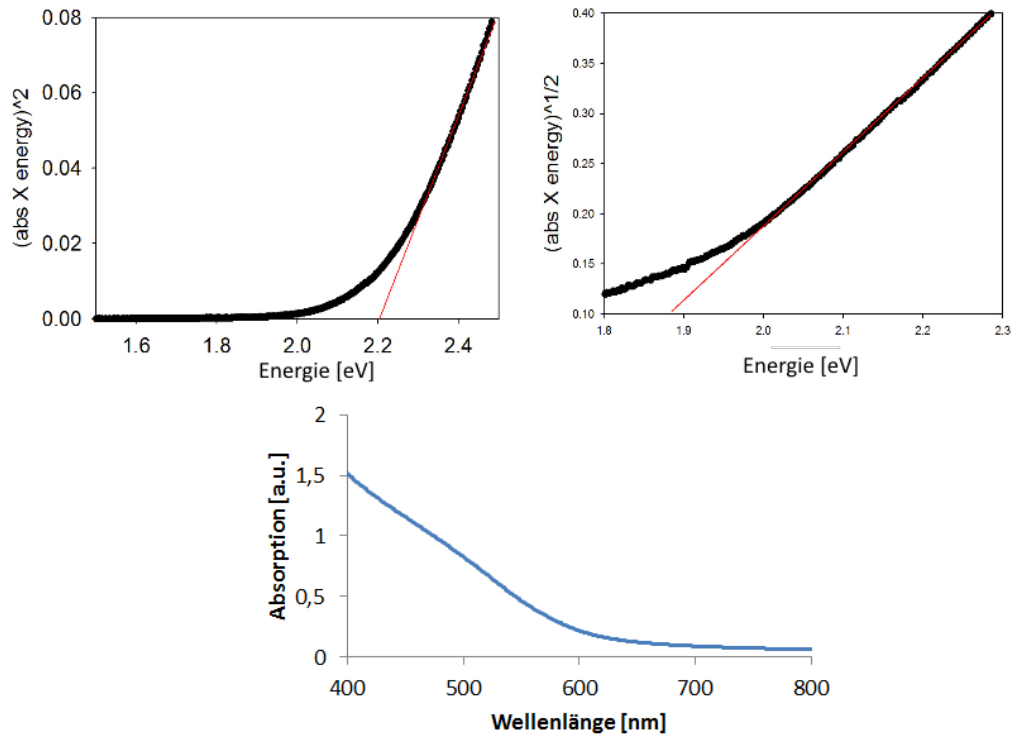


Abbildung 3-11: UV/VIS-Absorptionsspektrum (unten) und Tauc-Grafiken für direkten (oben, links) und indirekten Halbleiter (oben, rechts) von ZnS/CIS Nanostäbchen mit einem Zn:Cu Verhältnis bei Synthesestart von 1,4:1.

Wird eine Probe mit geringerem Zinkgehalt bei Synthesestart (Zn:Cu 1:1) eingesetzt, so verändert sich die Bandlücke wie erwartet (vgl. Abbildung 3-12).

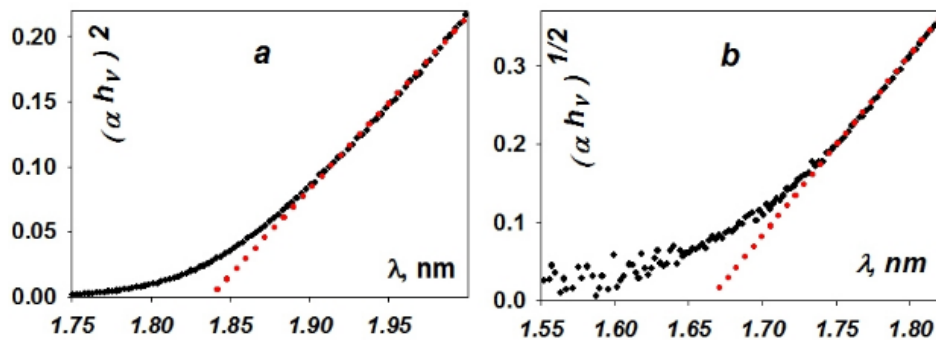


Abbildung 3-12: Tauc-Grafiken für direkte (links) und indirekte Halbleiter (rechts) einer ZnS/CIS Probe mit einem Zn:Cu Synthese-Verhältnis von 1:1.

Durch die Verringerung des Zinkanteils sinkt die Bandlücke für einen direkten Übergang von 2,2 eV auf 1,84 eV bzw. bei einem indirekten Übergang von 1,9 eV auf 1,67 eV.

Zusätzlich zur Bestimmung der Bandlücke per Tauc-Grafik wurde die Bandlücke per Cyclovoltammetrie (CV) gemessen. Die Messung wurde in Acetonitril mit 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) und 0,01 M AgNO₃ durchgeführt und Ferrocen als Standard genutzt. Als Gegenelektrode wurde Platin genutzt, als Referenzelektrode Silber und als Arbeitselektrode eine mit den Nanopartikeln benetzte Elektrode.

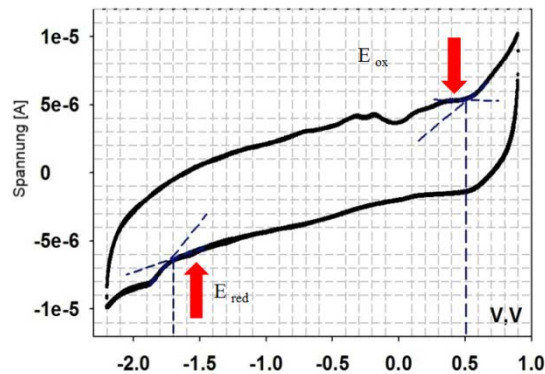


Abbildung 3-13: Cyclovoltammogramm der ZnS/CIS-Nanostäbchen.

Durch eine CV-Messung können die Valenz- und die Leitungsbandkante ermittelt werden. Für die Valenzbandkante ergaben sich $-5,2 \pm 0,1$ eV und für die Leitungsbandkante $-3,1 \pm 0,1$ eV. Die Differenz beider Werte, die Bandlücke, beträgt 2,1 eV. Da die elektronische Bandlücke sich aus der Summe der optischen Bandlücke und der Exzitonen-Bindungsenergie zusammensetzt, muss diese geringfügig größer sein als der per Tauc-Grafik ermittelte Wert der Bandlücke. Für CIS liegt der Wert der Exzitonen-Bindungsenergie zwischen 30 und 100 meV und sinkt bei steigendem Partikeldurchmesser^{140,141}. Ausgehend von den 2,1 eV aus der CV-Messung müsste die optische Bandlücke im Bereich von 2,0 und 2,07 eV liegen, wenn man die Exzitonen-Bindungsenergie von CIS als Grundlage nimmt. Dadurch ist eine Wertung, ob ein direkter oder indirekter Übergang stattfindet, nicht pauschal möglich. Vielmehr muss für eine konkrete Aussage über die Bandkanten und die Bandlücke die Bandstruktur für ZnS/CIS berechnet werden, was in der Literatur bisher noch nicht geschehen ist.

Die ermittelte Bandlücke von 2,1 eV würde nach der Arbeit von Ye et al.¹²³ ein ZnS:CIS-Verhältnis von etwa 2,3:1 bedeuten. Dies ist ein deutlich höherer Anteil an ZnS in der Legierung als in den hier synthetisierten Nanopartikeln vorliegt; im Vorgriff, das ZnS:CIS-Verhältnis liegt bei etwa 1,2:1, wie XRD und EDX zeigen. Dieser Unterschied kann über die Dimensionen der Nanopartikel erklärt werden. Die Nanopartikel von Ye et al. weisen einen Durchmesser von 8 nm auf, was größer als der Bohr-Exzitonenradius von ZnS/CIS ist. Dieser kann im Rahmen von 5 nm ($2r_B$ von ZnS) bis zu 8,2 nm ($2r_B$ von CIS) liegen¹²³. Die in dieser Arbeit synthetisierten Nanopartikel weisen einen Durchmesser von 4,5 nm auf, was unterhalb des $2r_B$ von ZnS liegt und damit einem Größenquantisierungseffekt unterliegt. Dadurch kommt es zu einer Bandlückenaufweitung.

Die Elementverteilung, ermittelt durch energiedisperse Röntgenspektroskopie, zeigt ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Kupfer, Indium und Zink mit einem Überschuss an Schwefel (vgl. Abbildung 3-14).

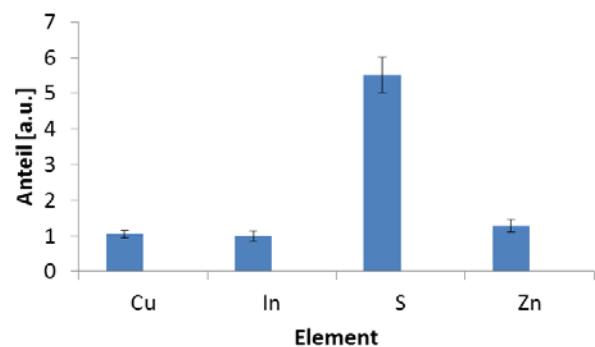


Abbildung 3-14: Elementverteilung der ZnS/CIS Nanostäbchen normiert auf Indium = 1; die Fehlerbalken spiegeln die Messunsicherheit bei fünf Einzelmessungen je Element wieder.

Insgesamt ergibt sich für die synthetisierten ZnS/CIS Nanostäbchen eine Summenformel von $\text{Zn}_{1,3}\text{S}_{1,3}/\text{Cu}_{1,1}\text{In}_{1,0}\text{S}_{4,2}$, was einen leichten Überschuss an ZnS und einen deutlichen Überschuss an Schwefel darlegt. Der zusätzliche Schwefel kann durch an der Oberfläche adsorbiertes 1-DDT erklärt werden. Es zeigt jedoch insgesamt, dass die Partikel schwefelreich sind. Das Zn:Cu Verhältnis liegt bei 1,2:1, wobei ein 1,4:1 Verhältnis für die Reaktion vorgegeben wurde. Das zeigt, dass während der Synthese der größte Zinkanteil in die Partikel eingebaut wurde und nur wenig als nicht-reagiertes Edukt bei der Reinigung entfernt wurde.

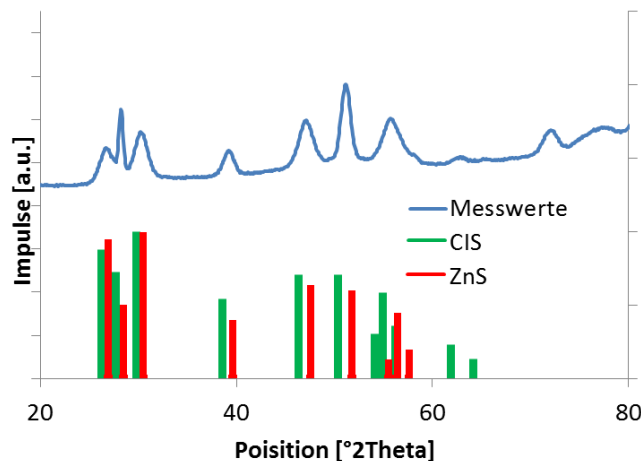


Abbildung 3-15: XRD von ZnS/CIS Nanopartikeln samt Referenzen für CIS (grün¹³⁵) und ZnS (rot, Pattern Nr. 00-010-0434).

Wie im XRD (vgl. Abbildung 3-15) zu erkennen, kristallisiert die Legierung in der Wurtzit-Struktur, während eine Zinkblende-Struktur in der Literatur verbreitet ist^{12–15,50}. Es liegen die Referenzsignale für CIS und ZnS relativ nah beieinander, so dass eine Unterscheidung nur schwer ist. Die aus dem Diffraktogramm ermittelten Gitterparameter mit $a=3.87 \text{ \AA}$ und $c=6,33 \text{ \AA}$ passen gut in den Bereich zwischen CIS ($a=3.906 \text{ \AA}$, $c=6.425 \text{ \AA}$ ¹³⁴) und ZnS ($a=3.823 \text{ \AA}$, $c=6.261 \text{ \AA}$ ⁷⁶). Der relativ scharfe Reflex der [002] Ebene bei $28^\circ 2\theta$ spiegelt das elongierte Wachstum entlang der c-Achse der Nanopartikel wieder (für die Position der Ebenen vgl. Abbildung 3-4). Ein Vergleich der in der Rietveld-Analyse ermittelten Gitterparameter ergab ein Molverhältnis zwischen ZnS und CIS von etwa 1:1, was gut zu der beobachteten Elementverteilung zwischen Kupfer und Zink durch die EDX Messungen (1,2:1 ZnS/CIS) passt, und dass elongierte Nanopartikel vorliegen müssen, was zu den TEM-Aufnahmen passt (vgl. Abbildung 3-16).

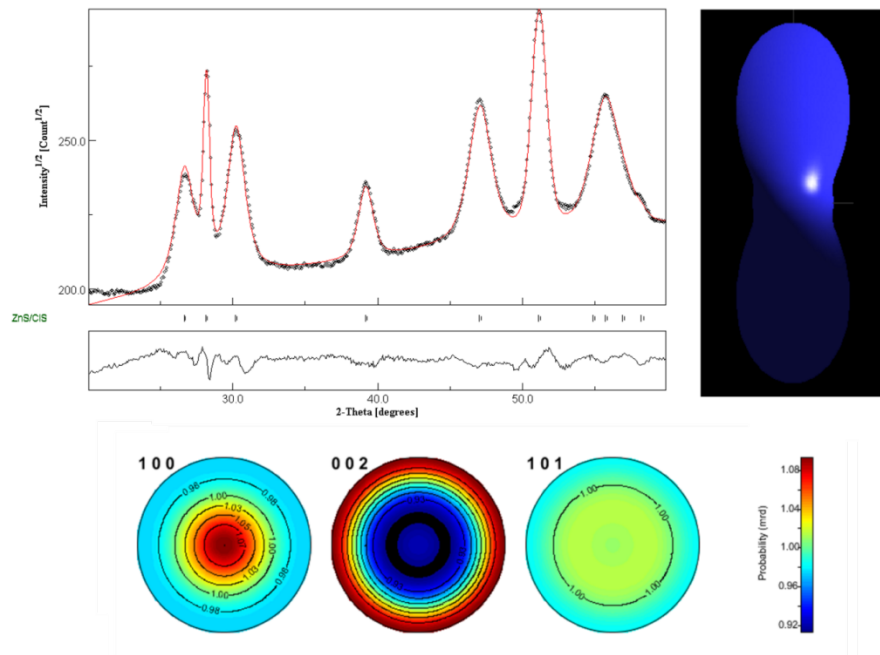


Abbildung 3-16: Rietveld-Analyse von ZnS/CIS-Nanopartikeln und daraus abgeleitete Ergebnisse. Oben links das zugrundeliegende XRD-Diffraktogramm (schwarz) und der Fit der Rietveld-Analyse (rot), rechts oben die daraus kalkulierte Partikelform und unten die daraus kalkultierten Polfiguren der Kristallebenen [100], [002] und [101].

In den mit der Rietveld-Analyse berechneten Polfiguren sieht man, dass fast eine statistische Verteilung in der Lage der Partikel auf dem Probenhalter vorliegt. Die [002]-Ebene, welche die c-Achse des Partikels repräsentiert, tritt bei einem Winkel von etwa 90° zur Probenhalterebene mit gerade mal 8% höherer Wahrscheinlichkeit auf. Das bedeutet, dass die elongierten Nanopartikel sich nicht bevorzugt parallel zur Probenhalterebene anordnen, sondern fast statistisch verteilt vorliegen. Ebenfalls kann aus der Rietveld-Analyse die Form der Nanopartikel nachgebildet werden. So ist dieser ebenfalls elongiert und zeigt eine Länge von 21,6 nm und eine Breite von 5,4 nm. Beide Werte sind zwar im Vergleich zu den aus den TEM-Abbildungen ermittelten Dimensionen etwas größer, allerdings bewegen sie sich innerhalb bzw. nahezu innerhalb der Fehler, die Anhand der TEM-Abbildungen bestimmt wurden.

Zusätzlich wurden Raman-Spektren aufgenommen, um die Materialeigenschaften zu bestimmen.

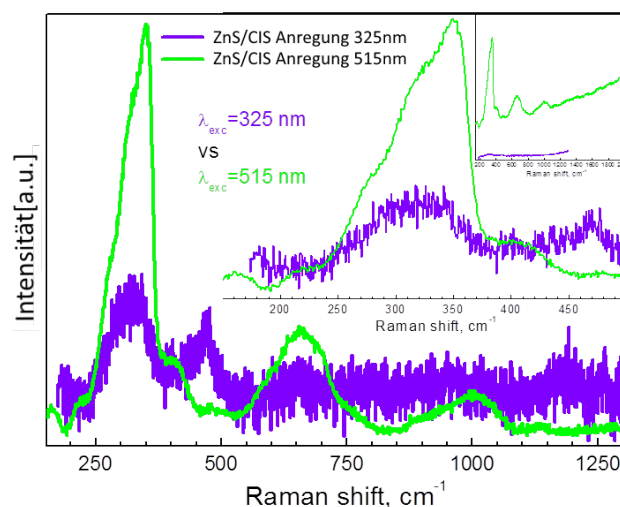


Abbildung 3-17: Raman-Messung von ZnS/CIS Nanopartikeln bei 325 nm Anregung (violett) und 515 nm Anregung (grün); Inlay Mitte zeigt den Ausschnitt zwischen 200 und 450 cm⁻¹ und Inlay oben rechts zeigt die aufgenommenen Spektren samt Untergrund.

Deutlich sichtbar sind bei einer Anregung von 515 nm drei starke Signale bei 250-350, 650-750 und um 1050 cm⁻¹. Das Signal bei 350 cm⁻¹ kann der Zn-S Vibration zugeordnet werden⁵⁸. Bei den beiden folgenden dürfte es sich um starke Obertonschwingungen handeln, die durch eine Resonanzanregung verursacht werden. Bei 325 nm Anregungswellenlänge verlieren sich die beiden Obertonsignale und es verbleibt nur das Signal bei 350 cm⁻¹ und ein weiteres bei etwa 480 cm⁻¹. Aus dieser Messung resultiert, dass das Signal bei 350 cm⁻¹ für das Vorhandensein von Zn-S-Bindungen in den Partikeln gewertet werden kann.

Für die Herstellung der Hybridsolarzellen wurden die elongierten Nanopartikel einem Ligandenaustausch unterzogen, um die langen Syntheseliganden durch das kürzere Hexanthiol zu ersetzen. Damit soll die elektrische Barriere der Ligandenhülle verringert werden. Anschließend wurden die Nanopartikel mit Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) im Volumenverhältnis von 3 Teilen Polymer mit 1 Teil Nanopartikellösung (25 mg/mL) versetzt. Diese Mischung wurde auf ein mit Indiumzinnoxid (ITO) und PEDOT:PSS beschichtetes Glassubstrat aufgebracht und mit einer Kalzium/Aluminium-Elektrode komplettiert.

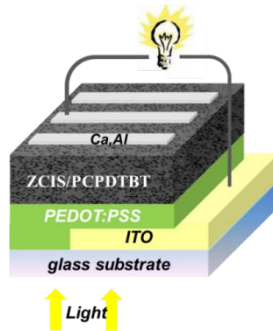


Abbildung 3-18: Schematischer Aufbau der verwendeten Hybridsolarzelle.

Die Messung von I-V-Kennlinien ergab, dass diese Hybridsolarzelle mit ZnS/CIS Nanopartikeln funktioniert und einen geringen Kurzschlussstrom sowie eine hohe Leerlaufspannung liefert.

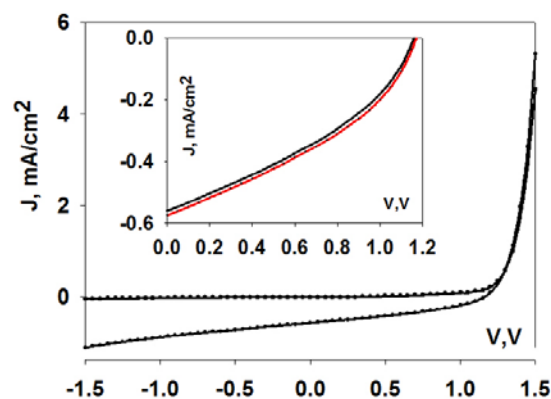


Abbildung 3-19: Grafik der gemessenen I-V-Kennlinie; Inlay ist die Vergrößerung des Schnittpunkts mit der Y-Achse.

Aus der I-V-Kennlinie ergeben sich ein Kurzschlussstrom von 0,6 mA/cm² und eine Leerlaufspannung von 1,15 V. Während die Stromstärke überaus gering ist (vergleichbare Systeme liefern im Schnitt 5-10 mA/cm²), ist die ausgegebene Spannung hoch. Bisherige Hybridsolarzellen erreichen zumeist Spannung von weniger als 1 V. Diese ersten Tests mit ZnS/CIS Nanopartikeln in Hybridsolarzellen unterstreichen die Möglichkeiten, die diese Halbleiterlegierung für photovoltaische Anwendung eröffnet.

4 ZnS@ZnS/CuInS₂ Core-Shell-Systeme

Die bekannten CIS und ZnS/CIS Nanopartikel haben für bestimmte Anwendungen, gerade in der Medizin, das Problem, dass ihre Fluoreszenz vernachlässigbar gering ausfällt; gerade im Vergleich mit den gut studierten CdSe-Nanopartikeln^{14,18,19,142}. Für die medizinische Anwendung von Nanopartikeln sind zwei Kriterien wichtig: ihre Ungiftigkeit und dass sie eine Fluoreszenz im biologischen Fenster (650-900 nm)^{18,74,131} besitzen. Um die geringe Fluoreszenz von ZnS/CIS-Nanopartikeln (gerade im nahen Infrarotbereich (NIR, 700-1100 nm)) zu verbessern, können diese Nanopartikel mit einer Hülle versehen werden, die u.a. Defekte absättigt und damit die Fluoreszenzquantenausbeute verbessert.

Für CIS-basierte Core-Shell-Systeme sind dabei Quantenausbeuten von 75% und mehr bekannt⁷⁵. Bei den ZnS/CIS Legierungen liegt schon eine höhere Grundfluoreszenz ohne Hülle vor; zumeist bei Nanopartikeln kleiner 10 nm und sphärischer Form^{13,15,16,50,130,131,142}. Die Optimierung durch das Ummannteln mit einer ZnS-Hülle ist dabei auch nur für diese kleinen Nanopunkte bekannt^{12,14,18,19,75,76,143}.

Ausgehend von den elongierten ZnS/CIS-Nanopartikeln soll ein Core-Shell-System synthetisiert werden, welches als Kern eine ZnS/CIS Legierung besitzt und mit einer ZnS-Hülle umgeben ist. Somit würden große Nanopartikel (>10 nm) und in einer nicht-sphärischen Form (elongiert) mit einer ZnS-Hülle umgeben werden, mit dem Ziel, die Fluoreszenz zu verbessern.

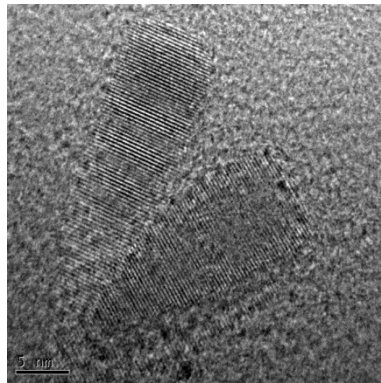


Abbildung 4-1: HRTEM-Abbildung von ZnS/CIS-Nanopartikeln, wobei durch Kationenaustausch sich der Anteil von Kupfer und Indium verringert hat. Gut sichtbar sind amorphe Bereiche im Inneren des unteren Partikels.

Da ZnS/CIS ein ionisches Kristallgitter aufweist⁵⁰, kann hier leicht ein Kationenaustausch durchgeführt werden. Was sich für die Herstellung von einer ZnS/CIS Legierung vorteilhaft auswirkt, kann bei der Umhüllung mit Zinksulfid problematisch sein. Um zu verhindern, das Kupfer/Indium zu großen Teilen durch Zink im Kernpartikel ersetzt werden, wird bei der Synthese der ZnS-Hülle zusätzlich eine Schwefelquelle zugefügt. Zeitgleich wurde die Zutropfgeschwindigkeit der Zn-Lösung zur Hüllenbildung gering gehalten, um eine starke Übersättigung der Reaktionslösung zu verhindern. Somit findet eine heterogene Nukleation statt, die als Kristallisationskeime die vorgegebenen ZnS/CIS Nanopartikel nutzt.

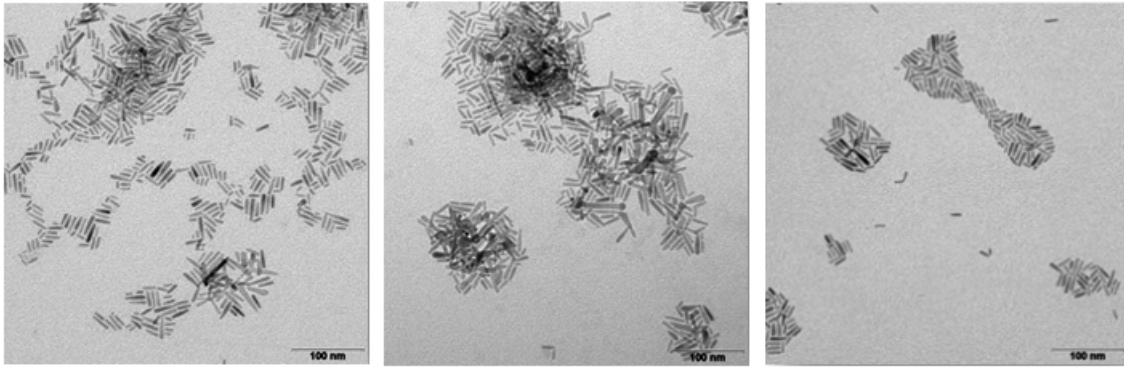


Abbildung 4-2: TEM Bilder von ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln mit steigendem Zn-Gehalt, der für die Hüllenbildung genutzt wurde; links mit 0,5 mmol Zn-Stearat, mitte mit 1,0 mmol Zn-Stearat und rechts mit 2,5 mmol Zn-Stearat. Die Größenskala beträgt jeweils 100 nm.

Durch die Steigerung der Zinkmengen, die für die Hüllenbildung genutzt wird, findet in den TEM Bildern (vgl. Abbildung 4-2) keine augenscheinliche Veränderung statt. Bei 0,5 und 1,0 mmol Zn-Stearat (bei Synthesestart) sind einige besonders große und einige sphärische Nanopartikel sichtbar. Im Vergleich zu der Ausgangslage haben sich die Nanopartikel jedoch wenig verändert. Die Größen- und Form-Verteilung ist beim Einsatz von 2,5 mmol Zn-Stearat insgesamt am homogensten. Hierbei behalten die Partikel nahezu ihre Ausgangsgrößenverteilung. Die Größe änderte sich von $15\pm 5/4,5\pm 1$ nm Länge/Durchmesser zu $16\pm 5/4,7\pm 1$ nm, was jeweils innerhalb der Standardabweichung bleibt.

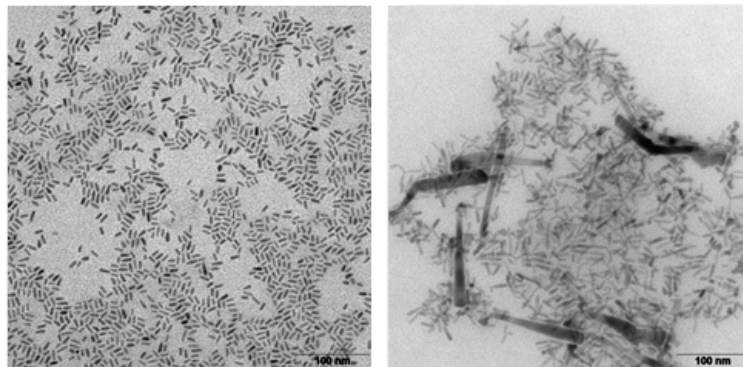


Abbildung 4-3: TEM-Aufnahmen von ZnS/CIS Nanopartikel bei unterschiedlicher Zugabedauer der Zn-Stearat-Lösung zur Synthese der ZnS-Hülle, links bei 5 Minuten, rechts bei 10 Minuten.

Da geringere Zugabezeiten der Zn-Stearat-Lösung als 5 Minuten zu einer homogenen Nukleation führen könnten, wurde der umgekehrte Weg gewählt. Die gleiche Menge an Zn-Stearat-Lösung wurde für die Synthese verwendet und über 5 und 10 Minuten zugegeben. In Abbildung 4-3 ist zu erkennen, dass bei 5 Minuten Zugabedauer die Nanopartikel relativ homogen sind. Bei einer Zugabedauer von 10 Minuten hingegen wurden einige extrem große Nanopartikel gebildet, wobei die meisten eine ungleichmäßige Längenverteilung aufweisen. Dadurch wurde sich auf eine Zugabedauer von 5 Minuten konzentriert.

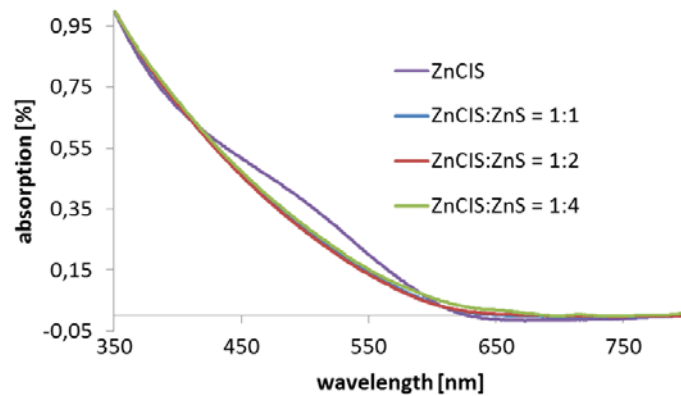


Abbildung 4-4: UV/VIS-Absorptionsspektren von ZnS/CIS und den daraus resultierenden ZnS@ZnS/CIS-Nanopartikeln.

Die Absorptionsspektren der unterschiedlichen ZnS@ZnS/CIS Core-Shell-Systeme zeigen keine größeren Auffälligkeiten untereinander (vgl. Abbildung 4-4). Im Absorptionsverlauf scheint die Hülle das Absorptionsverhalten des gesamten Partikels geringfügig zu beeinflussen. Der einzige Unterschied zu den eingesetzten ZnS/CIS Kernpartikeln ist eine leichte Verringerung der Absorption im Bereich von etwa 560 bis 440 nm. Der Kern kann bei der Umhüllung schrumpfen sowie seine Form unregelmäßig werden (vgl. 1.3 Hybridstrukturen – Core-Shell-Systeme), was, neben der Absättigung von Defektzuständen, die Veränderung erklären würde. Die Uniformität der Absorptionsverläufe ist dadurch zu erklären, dass durch die Vergrößerung der verwendeten Zinkmenge die Hüllendicke zunimmt, die grundlegende Zusammensetzung jedoch unverändert bleibt. Durch Tauc-Grafiken wurden die Bandlücken der einzelnen Proben bestimmt. Diese ändern sich durch die Bildung der Hülle nur geringfügig (3,5 eV zu 3,7 eV, direkter Halbleiter) und zeigen keine Veränderungen bei unterschiedlichen Zinkgehalten für die Hüllen.

Die Diffraktogramme weisen ähnlich wenige Unterschiede zwischen den einzelnen Zinkgehalten auf wie die UV/VIS-Absorptionsspektren. Wie in Abbildung 4-5 zu sehen, ändert sich in der Kristallstruktur durch die Ausbildung der ZnS-Hülle augenscheinlich nichts, weiterhin liegen die Nanopartikel in der Wurtzit-Struktur vor.

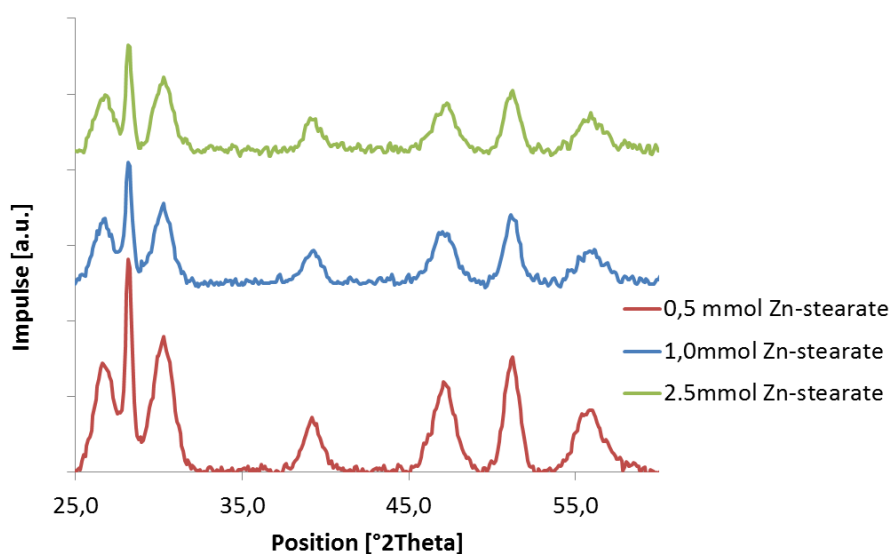


Abbildung 4-5: XRD der ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel mit unterschiedlichem Zinkgehalt für die Hülle; oben mit 0,5 mmol Zn-Stearat, die Mitte mit 1,0 mmol und unten mit 2,5 mmol Zn-Stearat.

Die Position der Signale unterscheidet sich innerhalb der drei Varianten nur geringfügig ($\approx 0,1^\circ 2\theta$) und insgesamt zeigt sich gegenüber der verwendeten ZnS/CIS Legierung auch nur eine geringe Ab-

weichung in der Position (max. 0,2° 2 θ). Die Gitterparameter ändern sich durch das Ummanteln mit ZnS nur minimal (<1%).

Tabelle 4-1: Gitterparameter der unterschiedlichen ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel und der zugrunde liegenden ZnS/CIS Nanopartikel.

Gitterparameter	ZnS/CIS	+0,5 mmol Zn-Stearat	+1,0 mmol Zn-Stearat	+2,5 mmol Zn-Stearat
a	3,880	3,852	3,854	3,856
c	6,361	6,326	6,326	6,322

Die aufgebrachte Hülle ist dabei so dünn, dass sie keinen Einfluss beim Anpassen einer Rietveld-Analyse besitzt.

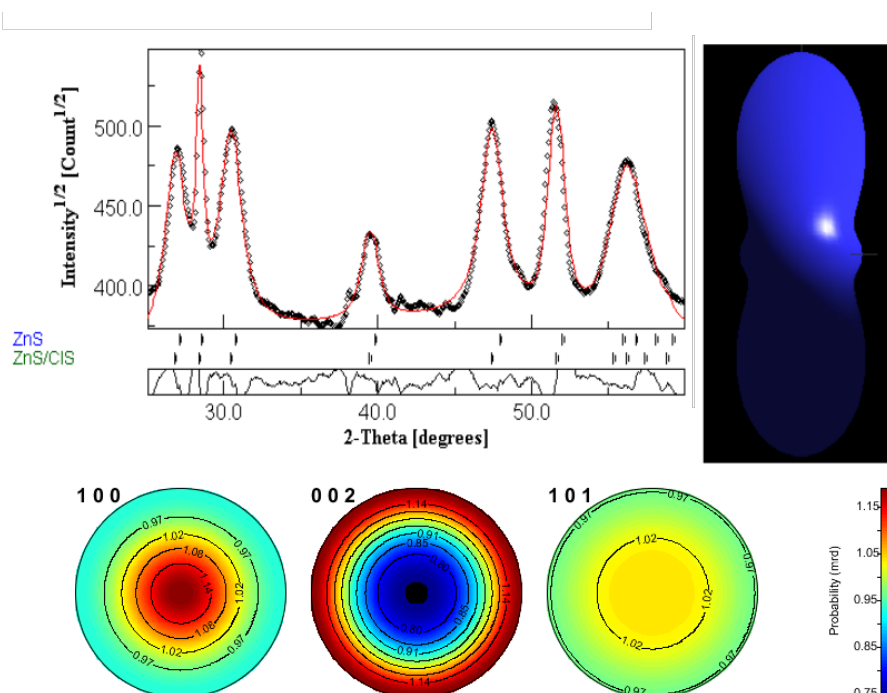


Abbildung 4-6: Rietveld-Analyse von ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel mit 2,5 mmol Zn-Stearat für die Hülle und daraus abgeleitete Ergebnisse. Oben links das zugrunde liegende XRD (schwarz) und der Fit der Rietveld-Analyse (rot), rechts oben die daraus kalkulierte Partikelform und unten die daraus kalkultierten Polfiguren der Kristallebenen [100], [002] und [101].

In den berechneten Polfiguren der Kern-Hülle-Nanopartikel sieht man fast keinen Unterschied zu denen der zugrunde liegenden ZnS/CIS Nanopartikel (vgl. Abbildung 3-16). Lediglich eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Anordnung parallel zur Probentellerebene von 15% ist zu verzeichnen. Ebenfalls kann aus der Rietveld-Analyse die Form der Nanopartikel nachgebildet werden. So ist dieser ebenfalls elongiert und zeigt eine Länge von 14,9 nm und eine Breite von 4,7 nm. Beide Werte passen mit den aus den TEM-Abbildungen ermittelten Werten (Länge/Durchmesser 16 $\pm$ 5/4,7 $\pm$ 1 nm) gut überein.

Mit größeren Änderungen als die UV/VIS-Absorptionsspektren oder die XRD-Diffraktogramme behaftet sind die Fluoreszenzspektren. Hier sind breite Fluoreszenzsignale sichtbar, deren Maximum mit steigendem Zinkgehalt eine leichte Blauverschiebung erfährt. Erklärt werden kann diese Verschiebung über die Hüllenbildung. Durch die Ausbildung der Hülle kommt es zu einer Verringerung des Kerndurchmessers, wodurch sich die Bandlücke vergrößert. Je höher der Zinkanteil bei der Synthese ist, desto dicker wird die Hülle und desto kleiner der Kern. So sinkt die Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums von 755 nm (ZnS/CIS) über 725 nm (Hülle mit 0,5 mmol Zink-Stearat), 715 nm

(Hülle mit 1,0 mmol Zink-Stearat) auf 700 nm (Hülle mit 2,5 mmol Zink-Stearat) (vgl. Abbildung 4-7). Die Verschiebung der drei Proben mit einer ZnS-Hülle scheint dabei fast linear mit der eingesetzten Zinkmenge zu verlaufen. Zur Anregung der Fluoreszenz wurde Licht der Wellenlänge 365 nm genutzt. Die Fluoreszenzsignale sind dabei breit, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die durch Defekte innerhalb des Partikels verursachte Fluoreszenz über die Bandkanten-Fluoreszenz dominiert.

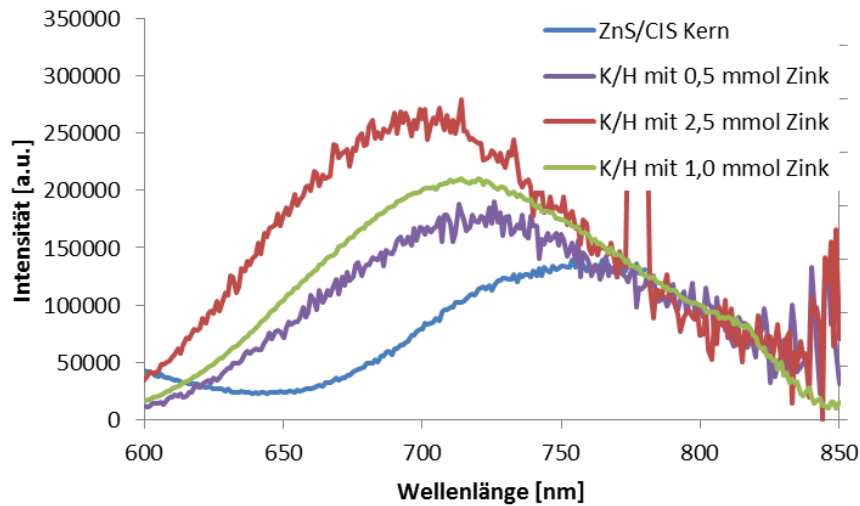


Abbildung 4-7: Fluoreszenzspektren von ZnS/CIS und ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln mit unterschiedlichen Zinkgehalt für die Hülle.

Neben der Bestimmung der Fluoreszenz und ihrer Wellenlänge wurde mit Rhodamin 6G auch die Quantenausbeute bestimmt, wobei R6G eine Quantenausbeute von 96% besitzt^{75,126}.

Tabelle 4-2: Quantenausbeuten der ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel bei unterschiedlichen Zinkgehalten für die Hülle.

	0,5 mmol Zn-Stearat	1,0 mmol Zn-Stearat	2,5 mmol Zn-Stearat
Quantenausbeute [%]	0,58	0,80	0,53

Für die Anregung der Proben wurden Wellenlänge zwischen 490 nm und 510 nm genutzt. Die jeweilig genutzten Wellenlängen lagen bei Kreuzungspunkten der Absorptionen von Nanopartikeln und Rhodamin 6G. Wie zu erkennen ist, sind die Quantenausbeuten bei unbrauchbar geringen Werten, die keinerlei Bezüge zu den in der Literatur erreichten 80-90% aufweisen. Auch zeigt sich keinerlei Korrelation zwischen eingesetzten Zinkmengen und der ermittelten Quantenausbeute. Zur Bestimmung, ob nun eine Hülle um die ZnS/CIS Nanopartikel synthetisiert wurde oder es nur zu einer Anreicherung von ZnS in das vorhandene Kristallgitter kam, wurden Raman-Messungen gemacht.

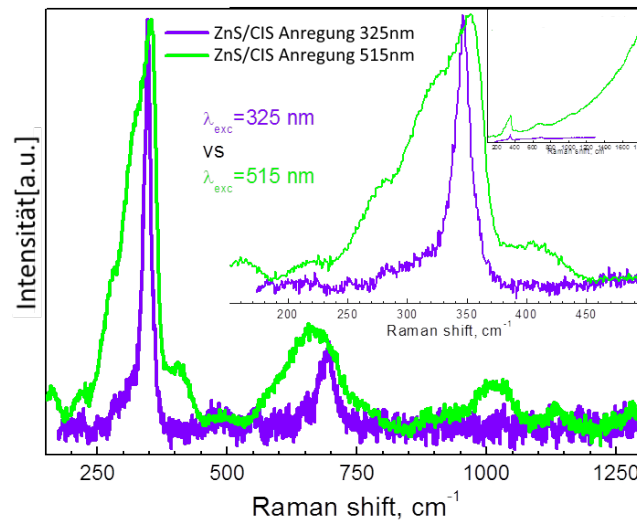


Abbildung 4-8: Raman-Messung von ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln bei 325 nm Anregung (violett) und 515 nm Anregung (grün); für die Hülle wurden 2,5 mmol Zn-Stearat genutzt; das Inlay in der Mitte zeigt den Ausschnitt zwischen 200 und 450 cm⁻¹ und das Inlay oben rechts zeigt die aufgenommenen Spektren samt Untergrund.

Analog zum Raman-Spektrum der ZnS/CIS Nanopartikel zeigen sich im Raman-Spektrum der ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel bei einer Anregung mit 515 nm ebenfalls drei deutliche Signale, die sich bei 250-350, 650-750 und um 1050 cm⁻¹ befinden. Der deutlichste Unterschied jedoch findet sich im Spektrum mit 325 nm Anregung. Hier ist ein scharfes Signal bei 325 cm⁻¹ zu erkennen, welches für die Zn-S-Vibration steht. Im Vergleich mit dem Spektrum der ZnS/CIS Legierung (vgl. Abbildung 3-17) ist der breite Untergrund zu erkennen, worauf ein scharfes Signal aufsitzt. Dies bedeutet, dass nicht nur die Zn-S-Vibration im Gitter der ZnS/CIS Nanopartikel vorliegt (breites Signal), sondern auch eine Vibration von reinem ZnS (scharfes Signal). Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine reine ZnS Phase vorliegen muss, was wiederum für eine ZnS Hülle von geringer Stärke um die ZnS/CIS Nanopartikel sprechen würde. Darüber hinaus passt die eingesetzte Wellenlänge von 325 nm gut zur Bandlücke von ZnS mit 3,7 eV (≈ 335 nm)^{132,144}.

5 ZnIn₂S₄ Nanopartikel

Eine mögliche Alternative zu giftigen binären Halbleitern in der Photochemie ist ZnIn₂S₄, ein Halbleiter, der eine hohe Variabilität aufweist. Die Bandlücke kann abhängig von der Form und der Größe der synthetisierten Nanopartikel von 2,2 eV bis zu 2,8 eV reichen. Parallel zu ZnS/CIS sind auch für ZnIn₂S₄ zwei Kristallmodifikationen bekannt: die kubische und die hexagonale Kristallstruktur⁵³. Die kubische Struktur weist dabei interessante thermoelektrische Eigenschaften¹⁴⁵ auf, während die hexagonale Kristallstruktur für den Einsatz in der Photovoltaik und der Photochemie genutzt werden kann^{21,109–112,146,147}.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen vielversprechende Ansätze; vor allem als photokatalytisches Material. Bisher sind jedoch nur wenige Synthesen ohne größeren apparativen Aufwand (Autoklaven, lange Reaktionszeiten) durchzuführen und die Herstellung von zweidimensionalen Nanopartikeln ist bisher nur wenig verbreitet.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten ZnIn₂S₄ Nanopartikel können durch eine einfache Hot-Injection-Synthese hergestellt werden und zeigen dabei als Ergebnis zweidimensionale Nanopartikel.

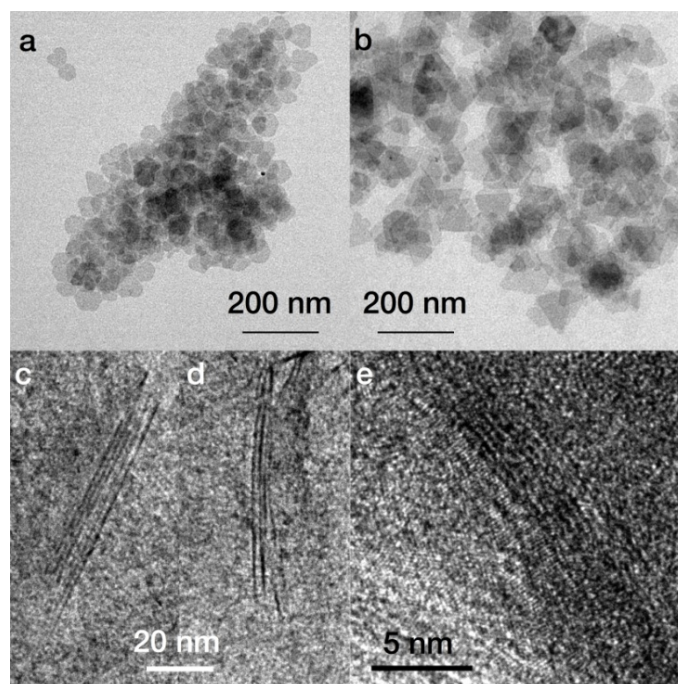


Abbildung 5-1: TEM-Aufnahmen von ZnIn₂S₄-Nanopartikeln, (a) und (b) zeigen auf einem TEM-Grid liegende Nanopartikel, (c) bis (e) zeigen auf der Seite liegenden Nanopartikel.

In Abbildung 5-1 kann man TEM-Abbildungen der synthetisierten Nanopartikel sehen. Die Platten liegen überwiegend in dreieckiger oder sechseckiger Form vor, wobei sie eine Ausdehnung von 100 nm aufweisen. Dies ist unabhängig davon, wie viel Zink für die Synthese genutzt wurde. Die Winkel der Platten liegen bei 60° (Dreiecke) bzw. 120° (Sechsecke). Andere Formen (unregelmäßig mit Bruchkanten) lassen sich ebenfalls finden, was jedoch auf die mechanische Belastung durch die Synthese (starkes Rühren) und der Aufarbeitung (mehrfaches Füllen, zentrifugieren und wieder lösen) zurückzuführen ist. Wie in den Bereichen (a) und (b) der Abbildung 5-1 zu sehen ist, liegen die meisten Nanoplatelets flach auf den verwendeten Cu-TEM-Grids und bilden dabei aufeinander liegende Aggregate aus. Seltener sind auf der Seite liegende Nanoplatelets zu sehen, die es erlauben, die Dicke der Platten zu bestimmen (Abbildung 5-1, (c)-(e)). Die ZnIn₂S₄ Nanoplatelets weisen dabei eine Dicke von 2,5 nm auf, was gut zu dem Wert der c-Achse von hexagonalem ZnIn₂S₄ passt (ICDD 03-065-2023).

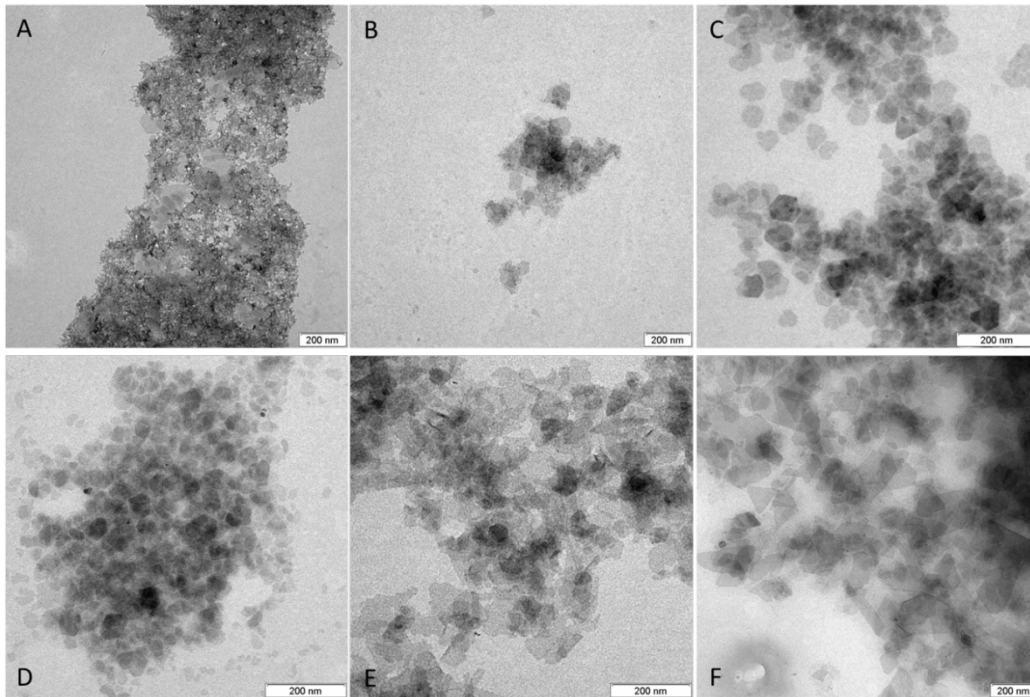


Abbildung 5-2: TEM-Abbildungen der Nanoplaten mit unterschiedlichen Zinkgehalt: (A) mit 1,6 mmol, (B) mit 1,1 mmol, (C) mit 0,6 mmol, (D) mit 0,3 mmol, (E) mit 0,1 mmol und (F) mit 0,0 mmol Zn-Stearat für die Synthese.

Die Abbildung 5-2 zeigt die Abhängigkeit der Plattenformation von der eingesetzten Zinkmenge. Sobald das In:Zn Verhältnis 1:0,8 überschreitet, bilden sich neben den Platten auch kleine ZnS Nanopartikel aus(A, B). Dabei steigt der Anteil an ZnS Nanopartikeln mit steigendem Zinkgehalt an; in Abbildung B sind nur wenige kleine Nanopartikel zu erkennen, in Abbildung A dominieren sie das Bild. Gleichzeitig verschlechtert sich die Formgebung der Platten bei fallendem Zinkgehalt. So zeigen sich vermehrt formlose Nanoplaten unterhalb eines In:Zn Verhältnisses von 1:0,1 (E, F). Innerhalb dieses Fensters (C, D) können gleichmäßige Nanoplaten mit dreieckiger oder sechseckiger Form synthetisiert werden, ohne dass Nebenprodukte entstehen.

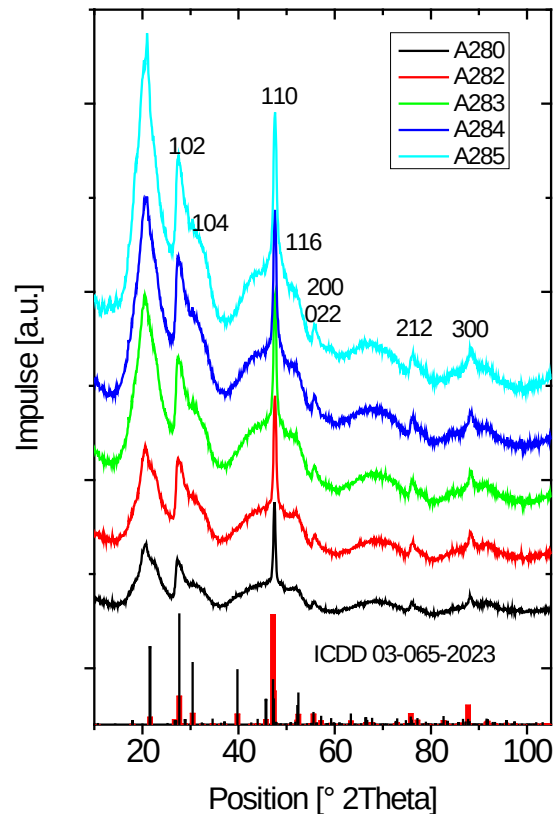


Abbildung 5-3: XRD's von ZnIn₂S₄-Nanoplaten mit unterschiedlichem Zinkgehalt (A280=0,57 mmol, A282=0,27 mmol, A283=0,14 mmol, A284=0,07 mmol, A285=0 mmol Zink-Stearat); eingepflegt wurden die Literaturreflexe von ZnIn₂S₄ (ICDD 03-065-2023, unten schwarz) und die Berechnung einer eigenen Messungen (rot).

Die Abbildung 5-3 zeigt Diffraktogramme von Proben mit unterschiedlichem Zinkgehalt, die für die Synthese verwendet wurden. Die Diffraktogramme zeigen, dass die Platten in der hexagonalen Struktur kristallisieren (ICDD 03-065-2023) und dass sie trotz unterschiedlichem Zinkgehalt keine sichtbaren Unterschiede aufweisen. Auffällig sind die unterschiedlichen Intensitäten zwischen der Literatur und den eigenen Messwerten. Besonders auffällig ist der [110]-Reflex, der relativ intensiv und scharf ist, was darlegt, dass die Nanoplaten in $\langle 110 \rangle$ Richtung wachsen. Andere Reflexe sind dagegen verbreitert oder konnten gar nicht gefunden werden. Zu letzteren zählen die Reflexe der [002] und [004] Ebenen. Um zu bestimmen, welche Reflexe in welcher Intensität durch die Nanoplaten verursacht werden können, wurde ein Diffraktogramm berechnet, unter der Annahme, dass die Größe der Nanoplatte 2,4 nm in der Höhe und 30 nm im Durchmesser beträgt. Die erhaltenen Positionen und Intensitäten wurden in Abbildung 5-3 als rote Balken über die Literaturdaten gelegt. Wie zu erkennen ist, liegen die berechneten Reflexe in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, so dass die Vorzugswachstumsrichtung entlang der $\langle 110 \rangle$ Ebene angenommen werden kann.

Das Signal bei 22° 2 θ konnte jedoch nicht annähernd an die Messergebnisse angepasst werden. Die ermittelten Reflexintensitäten sind deutlich höher als die berechneten. Dies kann durch die organische Ligandenhülle verursacht werden. Zum einen ist ein breites Signal um 20° 2 θ bei einem In³⁺-OLAM-Komplex bekannt¹⁴⁸, zum anderen konnte der Gitterabstand bei diesem Reflex mit 0,43 nm berechnet werden, was die kleinstmögliche Distanz zwischen zwei Kohlenstoffketten widerspiegelt. Normalerweise zeigt ein solcher Reflex, dass relativ viel organische Verunreinigung vorhanden ist, welche nicht entfernt wurde¹⁴⁹. Da dieser Reflex jedoch auch nach mehrmaligem Reinigen weiterhin auftritt, könnte er im Falle der Nanoplaten auf eine lokal geordnete Ligandenhülle hinweisen.

Auch wenn die einzelnen Diffraktogramme bei unterschiedlichem Zinkgehalt sich nicht verändern, zeigen die EDX Messungen, dass sich der Anteil an Zink in den Nanoplaten ändert.

Tabelle 5-1: Elementzusammensetzung der unterschiedlichen ZnIn₂S₄ Nanopartikel.

Probe	Cu	In	S	Zn
280	0.073	2	4.552	0.611
282	0.069	2	4.310	0.300
283	0.070	2	3.819	0.181
284	0.041	2	3.711	0.086
285	0.028	2	3.487	0

Wenn die Elementzusammensetzung der fertigen Nanoplaten mit dem zur Synthese eingesetzten Verhältnis verglichen wird, so fällt auf, dass nur etwa 50% des verwendeten Zinks auch wirklich in den Platten eingebaut wird. Insgesamt gesehen zeigt sich, dass die Platten immer etwas zinkärmer und schwefelreicher aufgebaut sind, als das von der Stöchiometrie von 1:2:4 (Zn:In:S) zu erwarten ist. Der zusätzliche Anteil an Schwefel kann durch Thiole erklärt werden, die an der Partikeloberfläche als Liganden gebunden sind. Der Kupferanteil ist in allen Proben sehr gering, im Verhältnis zum Indium etwa um den Faktor 35 kleiner. Die Zugabe von Kupfer war für die Synthese dahingehend notwendig, um eine Fluoreszenz zu erhalten. Synthesen ohne Kupfer zeigten wiederholt keine Fluoreszenz. Kupfer kann relativ leicht in das ZnIn₂S₄ Gitter eingebaut werden, da es einen kleineren Ionenradius (0,72 Å) aufweist als Zn²⁺ (0,75 Å) oder In³⁺ (0,81 Å)¹⁵⁰. Dadurch können neue Fehlstellen erzeugt werden, die die Fluoreszenz ermöglichen. Optisch spiegelt sich der Zinkgehalt auch anschaulich über die Farbe der Reaktionslösung wieder. So sind Nanoplaten-Lösungen mit hohem Zinkgehalt gelb, während bei sinkendem Zinkgehalt die Lösungen erst orange, dann rot-orange und schließlich rot-braun werden (vgl. Abbildung 5-4, oben).

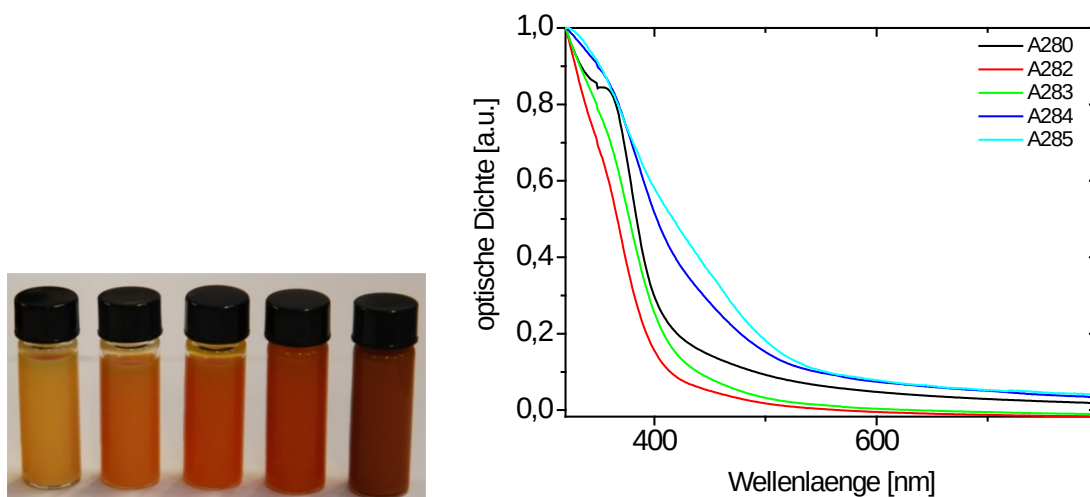


Abbildung 5-4: Gereinigte Lösungen von ZnIn₂S₄-Nanoplaten (links) mit hohem Zinkgehalt (links) hin zu keinem Zink (rechts); UV/VIS-Absorptionsspektren der unterschiedlichen Zinkgehalte (rechts); (A280=0,57 mmol, A282=0,27 mmol, A283=0,14 mmol, A284=0,07 mmol, A285=0 mmol Zink-Stearat).

Aus den UV/VIS-Absorptionsspektren (vgl. Abbildung 5-4, rechts) ist, aufgrund der relativ großen Nanopartikel, welche eine optische Trübung der Lösung auch bei überaus geringen Konzentrationen hervorrufen, nur schwer zu bestimmen, wann genau die optische Dichte zu steigen beginnt. Es kann jedoch deutlich gesehen werden, dass die optische Dichte der Lösungen unterhalb von 500 nm an-

steigt, was gut mit den in der Literatur berichteten Bandlücken (450-540 nm) übereinstimmt. Eine deutliche Steigerung des Anstiegs ist ab 400 nm zu sehen.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken wurden Tauc-Grafiken erstellt. Hierbei wurde der Absorptionskoeffizient nach Chai et al.¹⁰⁹ berechnet ($\alpha = \frac{1}{t} * \frac{A}{\log(e)}$) und anschließend die Tauc-Grafik mit $(\alpha h\nu)^{1/2}$ und $(\alpha h\nu)^2$ aufgetragen, da ZnIn₂S₄ in der Literatur sowohl als indirekter als auch als direkter Halbleiter angesehen wird. Shen et al. berechneten die Bandstruktur für ZnIn₂S₄ und zeigten, dass es sich um einen direkten Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,51 eV im Bulkmaterial handelt²¹. Es konnten Bandlücken zwischen 2,5 bis 2,8 eV für einen indirekten Halbleiter und 3,1 bis 3,4 eV für einen direkten Halbleiter berechnet werden (von kleinen zu hohen Zinkgehalten in den Nanoplaten). Ähnlich hohe Bandlücken für einen direkten Halbleiter wurden von Peng et al.¹¹⁰ beschrieben, während Chai et al.¹⁰⁹ etwas geringere Bandlücken für einen indirekten Halbleiter darlegten. Jedoch wurden bei Chai et al.¹⁰⁹ deutlich größere Nanosphären mit einem Durchmesser von 3-5 μm synthetisiert. Diese höheren Bandlücken (beim indirekten Halbleiter) könnten durch die geringe Dicke der Nanoplaten erklärt werden. Zwar zeigen die Nanoplaten in XY-Richtung eine Ausdehnung von rund 100 nm, die geringe Dicke von nur 2,5 nm in Z-Richtung könnte jedoch einen Größenquantisierungseffekt und damit größeren Bandlücken verursachen.

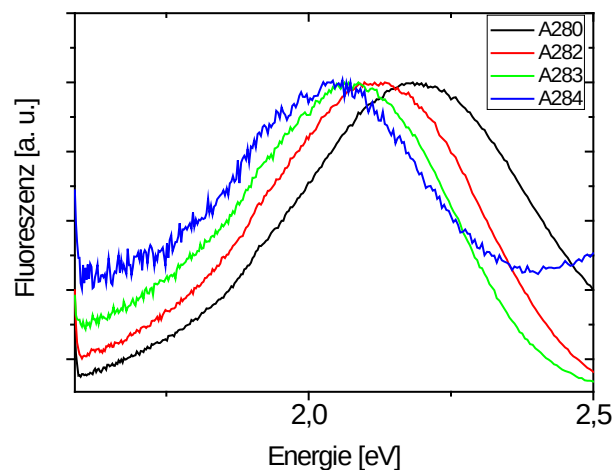


Abbildung 5-5: Normalisierte Fluoreszenzspektren der unterschiedlichen Nanoplaten (A280=0,57 mmol, A282=0,27 mmol, A283=0,14 mmol, A284=0,07 mmol Zink-Stearat).

Zusätzlich zu den UV/VIS-Absorptionsspektren wurden Fluoreszenzspektren gemessen. Hierbei zeigen alle Proben mit Zink in den Nanoplaten eine Fluoreszenz, während bei zinklosen Nanoplaten keine Fluoreszenz beobachtet werden konnte. Dabei verschiebt sich das Fluoreszenzmaximum von 620 nm bei geringem Zinkgehalt hin zu 569 nm bei hohem Zinkgehalt. Weiterhin sind die Fluoreszenzsignale breit, was unterschiedliche Ursachen haben kann. Neben einer hohen Defektdichte kann die Größenverteilung breit sein oder aber eine Eigenschaft des verwendeten Materials.

Die Raman-Messungen zeigen bei einer resonanten Anregung bei 325 nm ein Signal bei den zinkhaltigen Nanoplaten, während bei einer nicht-resonanten Anregung mit 515 nm kein Signal beobachtet werden kann. Bei den zinklosen Nanoplaten ist es genau umgekehrt; ein Signal ist nur bei 515 nm Anregungswellenlänge zu sehen.

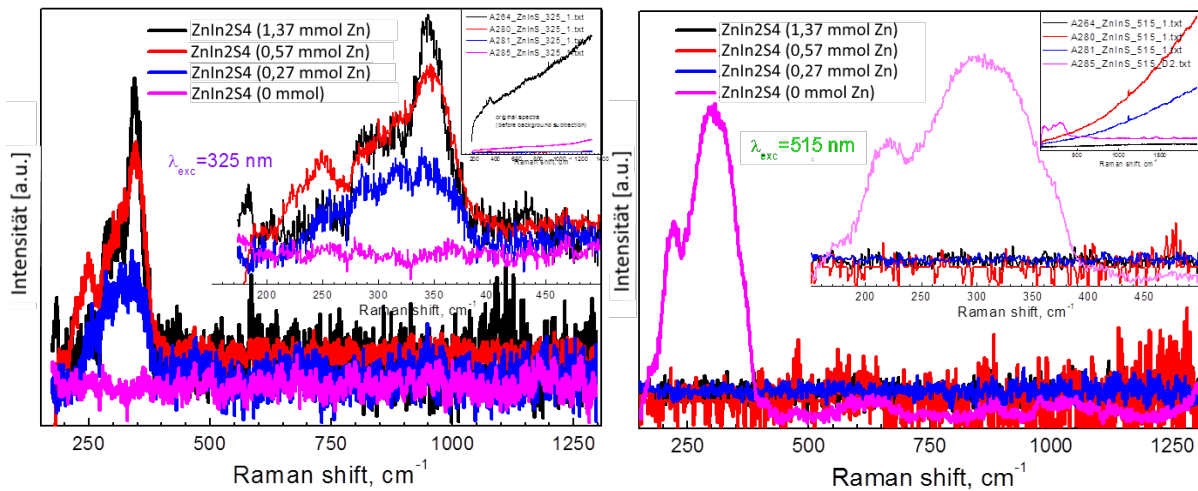


Abbildung 5-6: Raman-Spektren der Nanoplaten mit unterschiedlichen Zinkgehalt bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (325 nm links und 515 nm rechts).

Bei der Anregung mit 325 nm ist bei etwa 350 cm⁻¹ das Signal der Zn-S-Vibration, wie schon zuvor bei den ZnS/CIS Nanopartikel, zu erkennen. Mit steigendem Zinkgehalt steigt auch die Intensität des Signals bei 350 cm⁻¹. Die Signale sind dabei relativ breit und zeigen nicht die geringe Halbwertsbreite wie das Signal der ZnS-Hülle der ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel (vgl. Abbildung 4-8). Außerdem fehlen die Obertöne bei 700 cm⁻¹ und 1050 cm⁻¹. Es scheint eher eine lokal begrenzte Vibration oder eine Vibration im sub-nm Bereich zu sein, als ein weit ausgedehnter Bereich, wo es zu Zn-S-Vibrationen kommt. Bei der nicht-resonanten Anregung kann nur das Signal für die zinklosen Nanoplaten detektiert werden. Dies könnte durch die relativ starke Fluoreszenz der Nanoplaten erklärt werden, wodurch die Raman-Signale der zinkhaltigen Nanoplaten in der Fluoreszenz untergehen.

Die überaus starken Signale bei 220 cm⁻¹ und 300 cm⁻¹ der zinklosen Platten bei 515 nm Anregungswellenlänge hingegen passen nicht zu bekannten Raman-Spektren von In₂O₃, In₂S₃¹⁵¹ oder InS¹⁵². Das Signal bei 300 cm⁻¹ könnte eine S-S-Vibration darstellen, wie sie auch bei CIS oder CZTS zu finden ist. Insgesamt könnte die geringe Plattendicke und/oder Defekte im Kristallgitter zu einer Verbreiterung der Signale führen.

Der Reaktionsverlauf kann durch gezielt beendete Reaktionen aufgeklärt werden. Hierzu werden die Reaktionen normal durchgeführt, jedoch nach einigen wenigen Sekunden bis hin zu mehreren Minuten abgebrochen. So bildet sich kurz vor der Zugabe der DDT-Mischung eine transparente braune Lösung, die blumenförmiges Nanopartikeln beinhaltet. Diese konnten als In₂O₃ identifiziert werden¹⁵³.

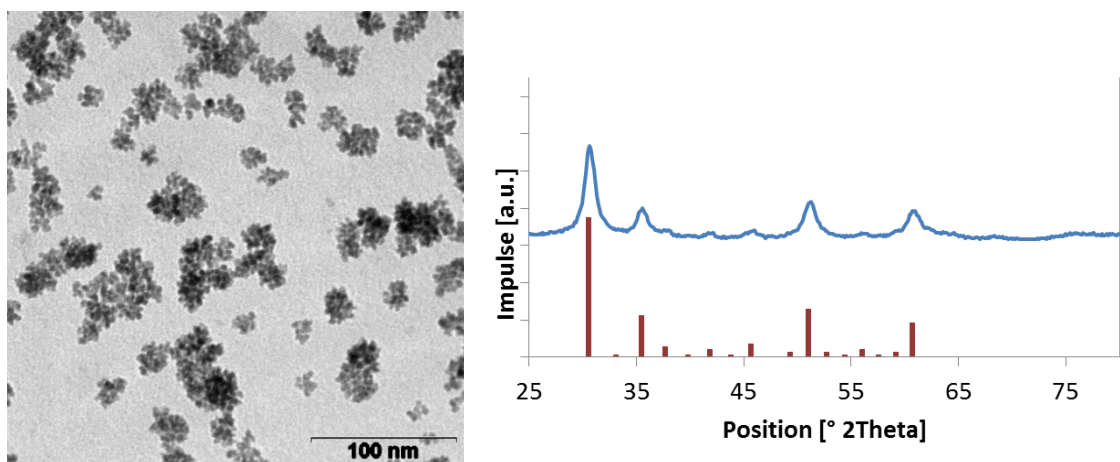


Abbildung 5-7: In₂O₃ Nanoblumen beim Synthesestart (links) und XRD samt Literaturreflexe (rechts, JCPDS 00-006-0416).

Ihre Bildung ist eine bekannte Reaktion zwischen Indium(III)acetat und Oleylamin¹⁵³. Dies bedeutet, dass das Indium als Edukt für die Nanoplaten nicht so einfach zugänglich ist wie das Schwefel-Edukt, welches zugespritzt wird.

Beim Zuspritzen der DDT-Mischung verändert sich die Farbe zu einem grün-braun, was durch eine Komplexierung der Kationen durch den Schwefel erklärt werden kann. Proben aus dieser frühen Reaktionsphase werden bei Raumtemperatur gelförmig, was auf ein an den Kationen koordiniertes Polymer aus Dodecanthiol oder Oleylamin schließen lässt. Solches Verhalten wurde bereits bei früher erfolgten, ähnlichen Reaktionen beobachtet. Dies bedeutet, dass die kationischen Edukte während der gesamten Reaktionszeit nutzbar in der Lösung vorliegen.

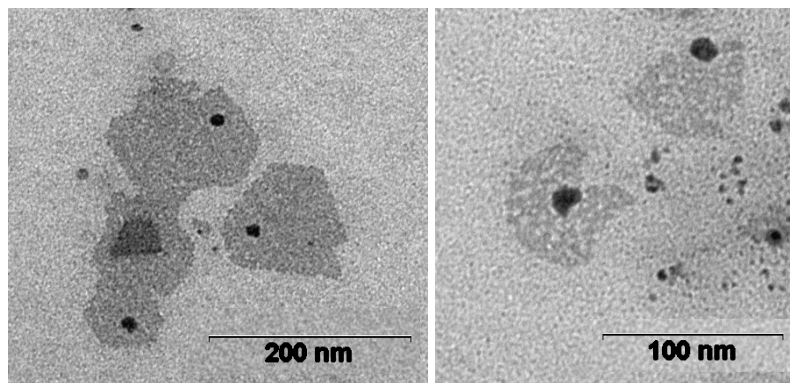


Abbildung 5-8: TEM-Abbildungen von wachsenden Nanoplaten. Zu erkennen sind die noch unregelmäßigen Formen, die Lücken innerhalb der Platte und die gezackten Kanten.

Nach einigen Minuten wird die Reaktionslösung orange, was den Start des Nanopartikelwachstums aufzeigt. Die nun entstehenden Nanoplaten haben noch eine unregelmäßige Form und zeigen viele Löcher, welche jedoch während der Reaktionszeit komplett geschlossen werden. Gleichzeitig wachsen die Platten in ihre dreieckige bzw. sechseckige Form heran. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Nanoplaten während der Reifephase kurzzeitig nahezu alle einen Bereich hohen Kontrast in den TEM-Bildern aufweisen.

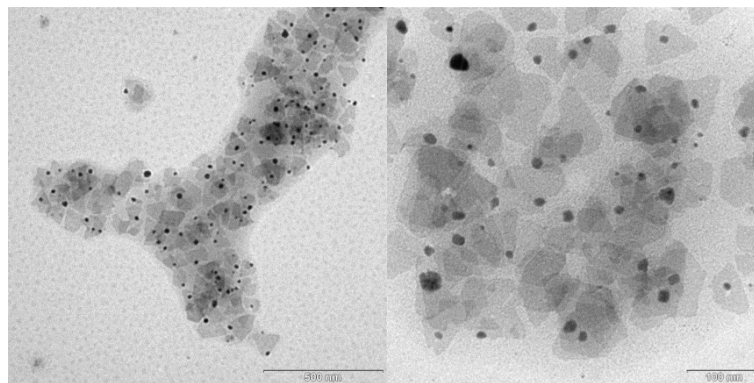


Abbildung 5-9: TEM-Aufnahme nach 5 Minuten Reaktionszeit. Deutlich sind innerhalb der Nanoplaten Bereiche mit relativ hohem Kontrast zu erkennen.

Dieser hohe Kontrast, die „schwarzen Punkte“, wird durch den Streuabsorptionskontrast verursacht, der bei Proben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auftritt. Es ist anzunehmen, dass Bereiche aus metallischem Indium diesen Kontrast hervorrufen. Jedoch konnten keine Messungen per XRD, noch per HRTEM diese These schlüssig stützen. Weder konnte ein Reflex, der durch metallisches Indium verursacht werden würde, gesehen werden, noch konnten diese Bereiche in HRTEM Aufnahmen und EDX-Messungen durch einen höheren Indiumgehalt identifiziert werden. Vielmehr verschwinden diese Bereiche beim Einschleusen in das TEM. Da die Probe sich im HRTEM stark erhitzt und Indium einen hohen Dampfdruck besitzt, könnte metallisches Indium bereits verdampfen.

Das Fenster, innerhalb dessen diese Bereiche hohen Kontrasts im TEM sichtbar sind, ist sehr klein und unregelmäßig. Bei einigen Synthesen konnten sie bei 2 Minuten beobachtet werden, bei anderen erst bei 5 Minuten. Auch verändern sich die Proben mit diesem Phänomen durch die Standzeit, so dass die Bereiche verschwinden.

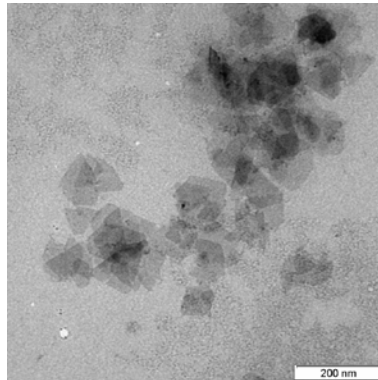


Abbildung 5-10: TEM-Aufnahme der gleichen Probe wie in Abb. 5-9 nach 3 Wochen Standzeit (dunkel unter Abschluss).

Es ist anzunehmen, dass diese Bereiche nicht stabil sind und ungeachtet der geringen Temperatur (Raumtemperatur) weiterreagieren.

6 Photochemische Ergebnisse

Der photochemische Abbau von organischen Verunreinigungen oder deren Modellchemikalien findet primär über die Bildung von OH-Radikalen und O_2 -Radikalen statt. Um Nanopartikel hierfür einzusetzen, muss das Redox-Potential der Radikale innerhalb der Bandlücke des Nanopartikels liegen¹⁵⁴. Daher sind viele bekannte Halbleiterkatalysatoren solche, die eine großen Bandlücke aufweisen, wie z.B. TiO_2 , WO_3 oder ZnO ⁴³. Beim Einsatz der $ZnIn_2S_4$ Nanoplaten wurde die Auswirkung unterschiedlicher Zinkgehalte in den Platten auf ihre photochemische Wirkung untersucht. Hierbei kamen Rhodamin 6G, Methylenblau und Methylorange als Modellverunreinigungen zum Einsatz. Um die photochemischen Eigenschaften zu testen, wurden die Nanopartikel zu einem der Farbstoffe gegeben und mit UV-Licht bestrahlt (s. 2.2 Synthesevorschriften).

Der Abbau der Farbstoffe kann über zwei Wege beschrieben werden, die unabhängig von- und gleichzeitig zueinander stattfinden können. Zum einen kann eine farbstoffbasierte indirekte Photokatalyse stattfinden, bei der der Farbstoff durch optische Anregung ein Elektron in den Nanopartikel induziert²². Am Nanopartikel kommt es zu der Radikalisierung von Sauerstoff, um das zusätzliche Elektron auszugleichen. Im Farbstoff kommt es nach der Abgabe eines zweiten Elektrons zu einer Umlagerungsreaktion, so dass die Ethylgruppe als Acetaldehyd abgespalten wird. Dies kann bei den gewählten Farbstoffen max. zweimal (Methylorange und Rhodamin 6G) bzw. viermal (Methylenblau) passieren.

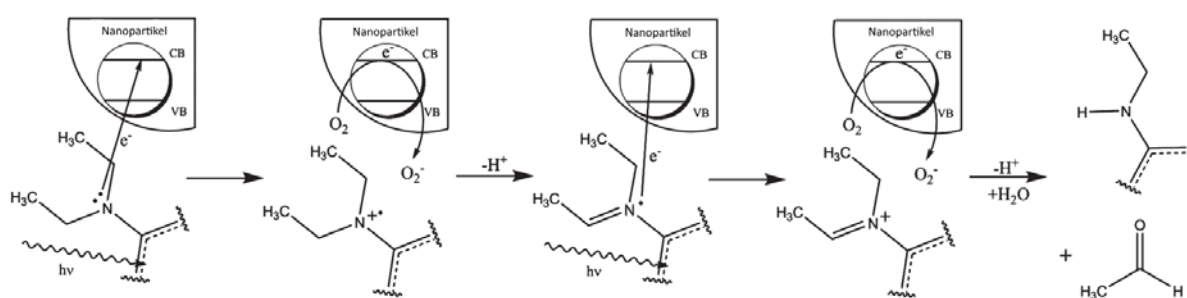


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Deethylierung nach Merka et al.²²

Der zweite mögliche Abbaupfad ist über die Bildung von Sauerstoffradikalen, die über weitere Reaktionen u.a. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bilden¹¹⁰. Hierbei wird ein Exziton im Nanopartikel generiert. Das Elektron im Valenzband reduziert den in der Lösung befindlichen Sauerstoff zum radikalischen $O_2^{\cdot-}$. Dieser reagiert schließlich mit Wasser zu Wasserstoffperoxid und OH-Komplexen. Das Wasserstoffperoxid zerfällt dann in OH-Radikale, die aktiv die organische Verunreinigung zersetzen.

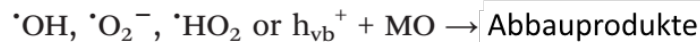
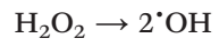
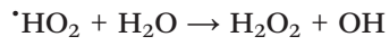
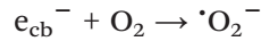
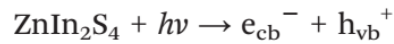


Abbildung 6-2: Abbauroute von Methylorange durch die Bildung von Sauerstoff-Radikalen.¹¹⁰

Zeitgleich zu der Bildung von radikalischem Sauerstoff werden die im Nanopartikel gebildeten Löcher auf den Farbstoff übertragen, was zu einer direkten Oxidation des Farbstoffs führt.

Um Sauerstoff reduzieren zu können, muss das Leitungsband hoch genug liegen, um das Redoxpotential von $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^*$ (-0,33 V gegen NHE) abzudecken. Vom ZnIn_2S_4 Vollmaterial sind die Bandkanten und die Bandlücke bekannt bzw. berechnet worden. Hier liegt die Leitungsbandkante hoch genug, um die Reduktion von O_2 zu O_2^* zu erlauben. Die direkte Bildung von OH-Radikalen kann durch Oxidation von OH^- -Ionen jedoch nicht durchgeführt werden, weil die Valenzbandkante zu hoch liegt.

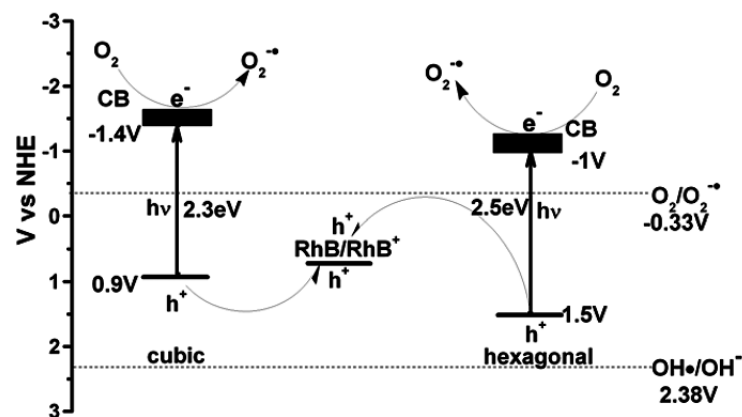


Abbildung 6-3: Berechnete Bandpositionen von kubischem und hexagonalem ZnIn_2S_4 und mögliche Reaktionen zum Abbau von Modellfarbstoffen. Eingezeichnet sind zusätzlich die Redoxpotentiale von O_2/O_2^* und OH^*/OH^- .

Um die Bandkanten abschätzen zu können, wurde eine empirische Formel genutzt, die Peng et al.¹¹⁰ anhand der Elektronegativität der eingesetzten Halbleiter aufgestellt haben.

$$E_{\text{VB}} = X - E_e + \frac{1}{2}E_g \quad (6.1)$$

Hierbei steht E_{VB} für die Energie der Valenzbandkante, X für das geometrische Mittel der Elektronegativitätswerte der beteiligten Atome (4,82 eV für ZnIn_2S_4), E_e ist die Energie eines freien Elektrons (gegen NHE, 4,5 eV) und E_g ist die Bandlücke des Materials.

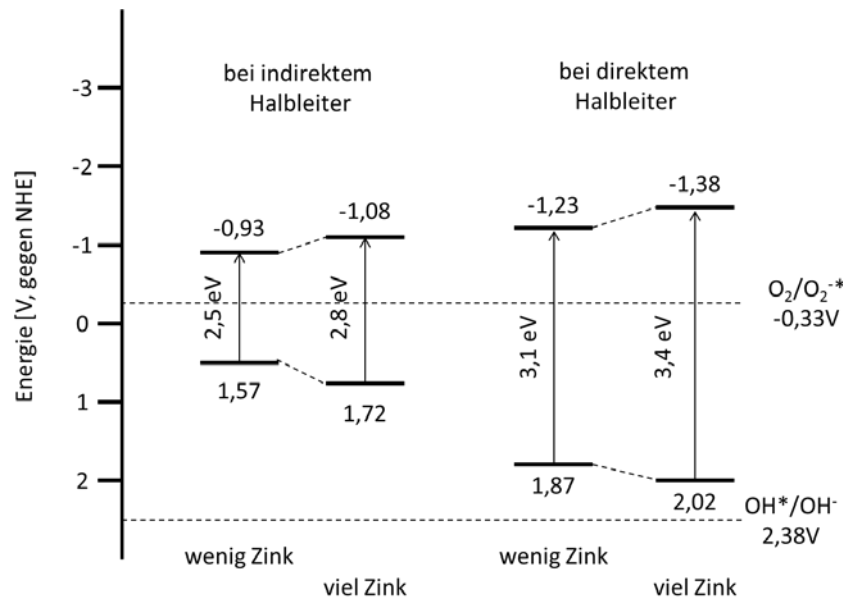


Abbildung 6-4: Banddiagramm mit berechneten Werten für Bandkanten und Bandlücken unter Annahme eines indirekten und eines direkten Halbleiters. Zusätzlich sind die Redoxpotentiale der Paare O_2/O_2^* und OH^*/OH^- eingezeichnet.

Die berechneten Werte für die Bandkanten unter Annahme eines indirekten oder direkten Halbleiters passen relativ gut zu den Werten in der Literatur^{21,109,110} und zeigen, dass eine Radikalisierung von Sauerstoff möglich ist. Wie in der Literatur beschrieben, ist die direkte Oxidation von OH-Anionen aber nicht möglich. Ein Abbau der gewählten Farbstoffe Rhodamin 6G, Methylenblau und Methylorange sollte also von den berechneten Energien her möglich sein.

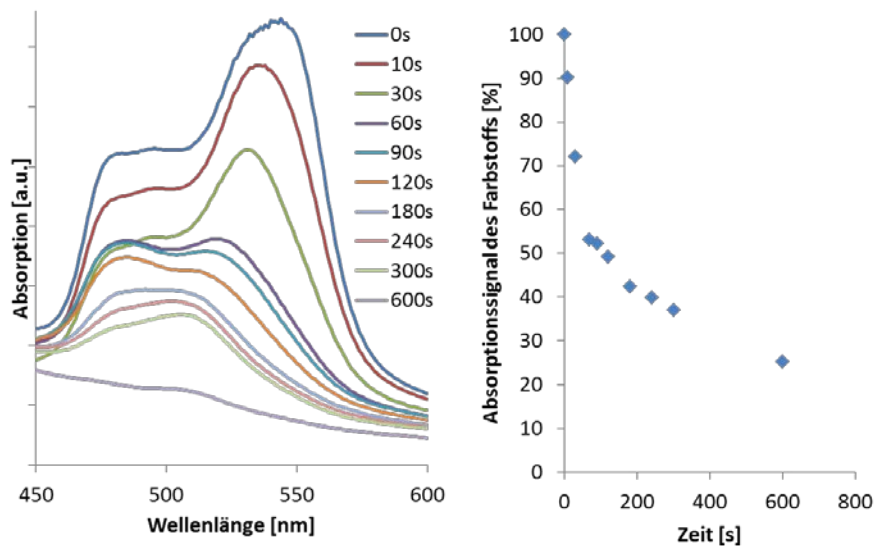


Abbildung 6-5: Beispiel für die Abnahme der Absorption (links) von R6G mit $ZnIn_2S_4$ Nanoplaten über 10 Minuten bei einem hohen Zinkgehalt der Nanoplaten; rechts der Verlauf der prozentualen Verringerung der Absorption gleicher Partikel.

Beim Einsatz der $ZnIn_2S_4$ Nanoplaten ist eine deutliche Abnahme der Absorption des R6G's zu erkennen (vgl. Abbildung 6-5, links). Die Blauverschiebung des Absorptionsmaximums ist dabei ein Resultat der Deethylierung des chromophoren Systems und literaturbekannt¹¹². In Abbildung 6-5 (rechts) ist zu erkennen, dass kein linearer Abfall der Farbstoffabsorption vorliegt. Vielmehr erscheint der Abfall teilweise exponentieller Natur zu sein. Problematisch ist, dass immer ein Untergrund im

Absorptionsspektrum vorhanden ist, der sich aus der Absorption der Nanoplaten und der Absorption der Abbauprodukte zusammensetzt. Gerade im Verlauf des Abbaus sammeln sich nicht näher definierte Mengen an Farbstoffbruchstücken. Es wurde davon abgesehen, den Untergrund vom Absorptionssignal zu subtrahieren.

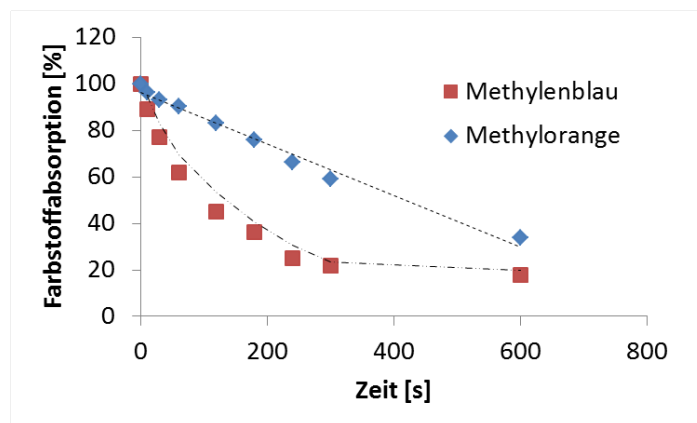


Abbildung 6-6: Zeitlicher Verlauf der Farbstoffabsorption bei Methylenblau und Methylorange.

Die Abnahme des Farbstoffsignals zeigt sich bei den beiden anderen Farbstoffen geringfügig anders. Bei Methylenblau kommt es zu einer dem exponentiellen Abfall ähnlichen Verringerung des Signals, analog des R6G-Abbaus.

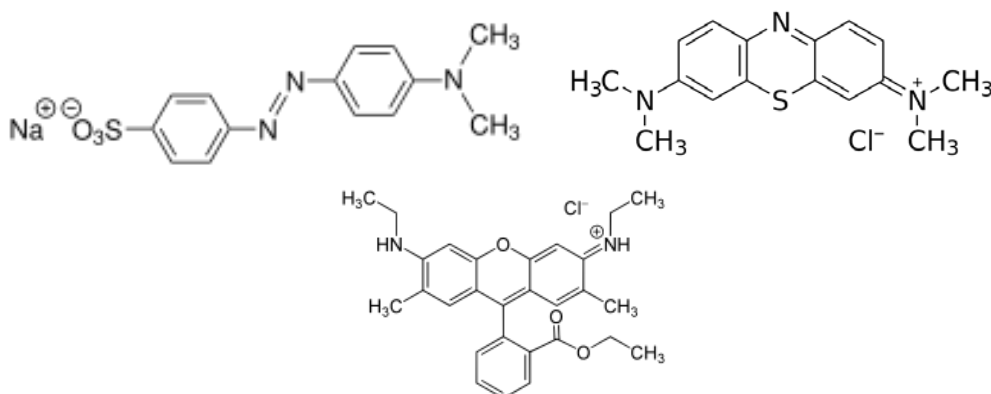


Abbildung 6-7: Strukturformeln von Methylorange (oben links), Methylenblau (oben rechts) und Rhodamin 6G (unten).

Konträr zu den beiden an einen exponentiellen Abfall erinnernden Verläufen von R6G und MB, ist die fast lineare Verringerung beim Methylorange-Abbau. Zum einen ist das Methylorange ein Diazofarbstoff, dessen chromophores System als Anion vorliegt (im Gegensatz zu den kationischen chromophoren Systemen der beiden anderen Farbstoffe), zum anderen ist es sterisch einfacher aufgebaut als Methylenblau oder Rhodamin 6G. In der Arbeit von Chen et al.¹¹² wird berichtet, das hexagonale ZnIn_2S_4 eine schwefelterminierte Oberfläche aufweist und diese damit negativ polarisiert sei. Dies würde zu einem schlechteren Abbau eines anionischen Moleküls, wie z.B. Methylorange, führen, da sich die Teilladungen abstoßen. Diese Abstoßung, die in einem schlechteren Abbau resultieren würde, konnte im Abbauverhalten nur bedingt beobachtet werden. Insgesamt liegt die Abbaurrate von Methylorange nur geringfügig niedriger als bei den anderen beiden Farbstoffen.

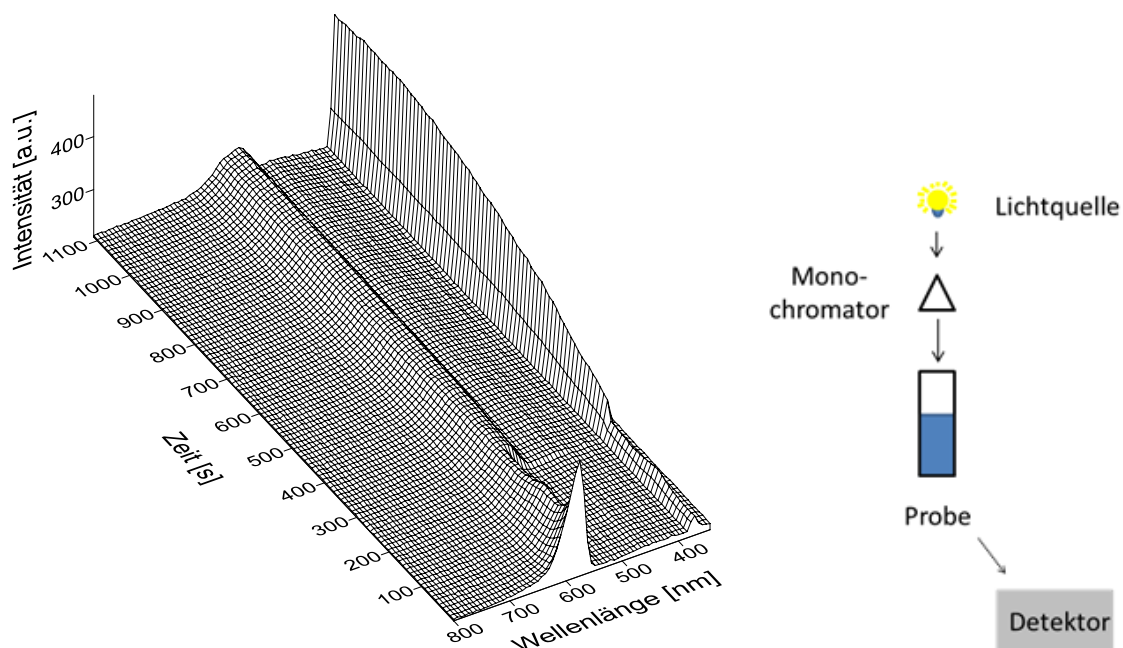


Abbildung 6-8: Fluoreszenzspektrum von R6G mit Nanoplaten unter UV-Belichtung (364 nm) über einen Zeitraum von 20 Minuten. Das Fluoreszenzsignal liegt bei etwa 600 nm, das Anregungssignal bei 364 nm (links), vereinfachte Darstellung des Strahlengangs.

Die Probe wurde im gleichen Fluorolog wie die reguläre Proben zur Photolumineszenz-Messung charakterisiert. Um eine höhere Zeitauflösung zu erhalten, wurde ein alternativer Detektor (getSpec UV/NIR 1311) genutzt, der per Lichtleiter eingekoppelt wurde. Dazu wurde der Lichtleiter in einem Winkel von 45° zum Strahlengang der Anregungsstrahlung aufgestellt. Dadurch konnte sowohl die Fluoreszenz als auch zeitgleich das Anregungssignal gemessen werden, ohne dass die Intensität den Detektor übersättigt oder schädigt.

Bei einer Belichtung durch UV-Licht werden das R6G und die Nanoplaten zur Fluoreszenz angeregt. Die Fluoreszenz der Nanoplaten ist dabei jedoch zu gering und wird zu Beginn vom Farbstoff überdeckt. Durch den Abbau des Farbstoffs verringert sich die Intensität des Fluoreszenzsignals mit der Zeit. Dieser Intensitätsabfall ist in Abbildung 6-8 bei 600 nm zu beobachten. Gleichzeitig ist eine leichte Verschiebung zu geringeren Wellenlängen während der Belichtung zu erkennen. Nach etwa 5 Minuten zeigt sich keine Veränderung des Fluoreszenzsignals mehr. Was stark auffällt, ist die Intensitätssteigerung des Anregungssignals ab der 5. Minute bei 365 nm. Es transmittiert also mehr Licht des Anregungsstrahls durch die Probe. Im Umkehrschluss würde dies bedeuten, dass immer weniger absorbierendes Material, Rhodamin 6G und Nanoplaten, in der Lösung vorliegen, die absorbieren können. Da die UV/VIS-Spektren des Abbaus eine Grundabsorption auch nach 10 Minuten aufweisen, die mit der der reinen Nanoplaten vergleichbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Anstieg des Anregungssignals den Abbau des Farbstoffs widerspiegelt. Die Fluoreszenz im Verlauf nach 5 Minuten könnte durch die Platten verursacht werden. Bei den Abbaupersonen für die UV/VIS-Absorptionsmessungen blieb nach 10 Minuten eine hell gelbe Lösung zurück, die eine zitronengelbe Fluoreszenz aufwies.



Abbildung 6-9: Änderung des Farbstoffs Rhodamin 6G und der Nanoplaten-Lösung (links, einzeln vorliegend) durch Vermischen beider (Mitte) und nach 10 Minuten UV-Belichtung (rechts).

Diese optische Beobachtung würde zu der Fluoreszenzmessung passen. Besonders, da keine sichtbare Veränderung mehr auftritt. Durch mangelnde Fluoreszenz der anderen Farbstoffe kann bei Methylenblau und bei Methylorange keine Fluoreszenzmessung durchgeführt werden.

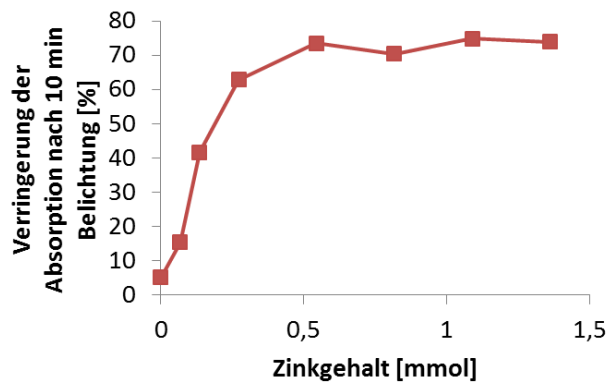


Abbildung 6-10: Verringerung der Farbstoffabsorption (R6G), und damit dessen Abbau, durch ZnIn_2S_4 -Nanoplaten nach 10 Minuten Belichtung durch UV-Licht.

Wie in Abbildung 6-10 zu erkennen ist, steigt der Abbau des R6G's schon durch Hinzufügen kleiner Mengen Zink zu den Nanoplaten stark an. Schon 0,05 mmol Zink bei der Synthese reichen aus, um die Farbstoffabsorption nach 10 Minuten Belichtung um mehr als 60% zu verringern. Jedoch zeigen höhere Zinkzugaben nur noch eine kleine Steigerung. Rund 77% Absorptionsverringern sind der maximal erzielbare Wert nach 10 Minuten Belichtung. Insgesamt zeigt sich ein Plateau über 0,1 mmol Zinkzugabe um 70%. Eine Steigerung des Zinkgehalts der Nanoplaten führt zu keinem stärkeren Abbau innerhalb von 10 Minuten. Aufgrund dieses Plateaus ist für den praktischen Einsatz bei der Photooxidation kein besonders hoher Zinkgehalt notwendig, solange Systeme abgebaut werden, die dem Rhodamin 6G ausreichend stark ähneln.

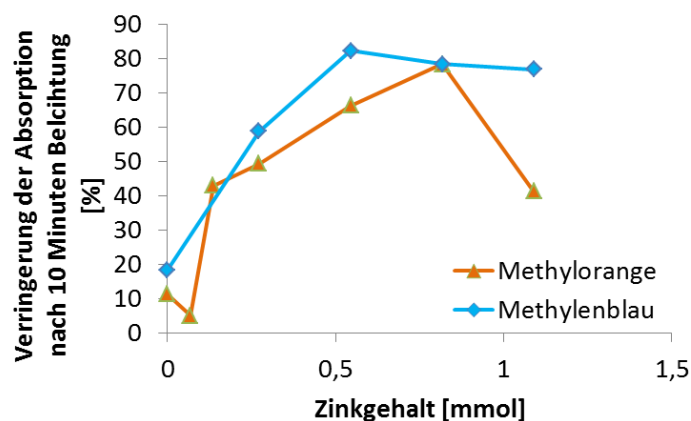


Abbildung 6-11: Verringerung der Farbstoffabsorption (MO, MB) und dessen Abbau durch ZnIn_2S_4 - Nanoplaten nach 10 Minuten Belichtung durch UV-Licht.

Analog kann dieses Abbauverhalten auch bei den beiden Farbstoffen Methylorange und Methylenblau gesehen werden. Bei keiner Zinkzugabe oder nur einer geringen ist die Absorptionsverringerung weniger stark ausgeprägt als bei Gehalten von 0,1 mmol oder mehr Zink. Hierbei zeigt Methylenblau ein ähnliches Verhalten wie Rhodamin 6G. Es bildet sich schnell ein Plateau, so dass weitere Zinksteigerungen keine stärkere Verringerung der Farbstoffabsorption aufweisen. Bei Methylorange ist hingegen ein streckenweise linearer Anstieg der Absorptionsverringerung zu sehen, bevor diese bei Zinkmengen über 1 mmol stark abfällt. Bei beiden Farbstoffen zeigte sich, dass bei Zinkmengen über 1,1 mmol für die Synthese es zu einem relativ schnellen Ausflocken der Lösung kam, so dass eine klare, farblose Lösung zurückblieb. Ein möglicher Abbau kann so jedoch nicht mehr per UV/VIS Absorptionsspektroskopie bestimmt werden, da die gallertartigen Flocken nicht in der Schwebe bleiben, sondern innerhalb weniger Sekunden sedimentieren.

Um die Leistung der Nanoplaten beim Farbstoffabbau vergleichen zu können, werden alle drei Farbstoffe zusätzlich mit dem käuflichen TiO_2 UV-Katalysator P25 von Evonik abgebaut. Hierbei werden die gleichen Parameter wie bei den Nanoplaten genutzt.

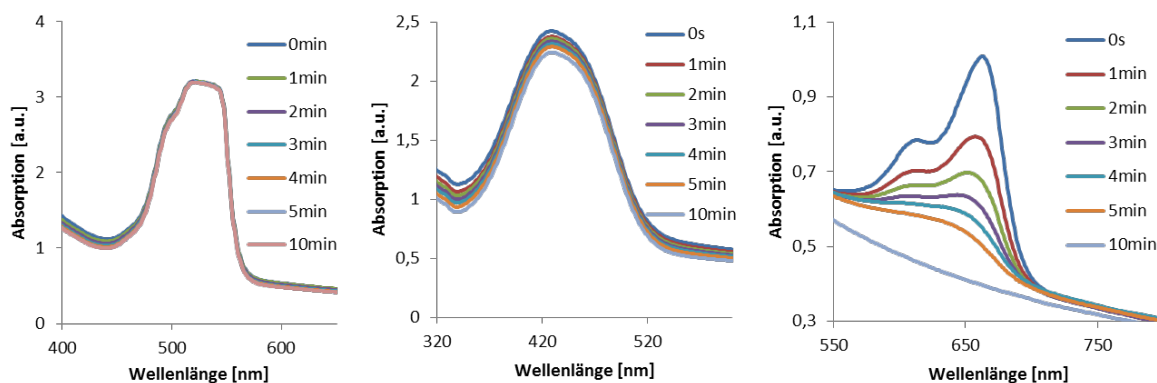


Abbildung 6-12: Absorptionsverlauf der Farbstoffe Rhodamin 6G (links), Methylorange (Mitte) und Methylenblau (rechts) mit 1 mL P25 Katalysator und UV-Belichtung.

Wie in Abbildung 6-12 zu erkennen, hat P25 stark unterschiedliche Wirkung auf die Farbstoffe. Das Rhodamin 6G wird gar nicht abgebaut; es ist keinerlei Veränderung der Absorption ersichtlich, die über die Messungenauigkeit hinausgeht. Beim Methylorange ist eine leichte Abnahme der Absorption und damit eine geringer Abbau von etwa 4% nach 10 Minuten Belichtung zu erkennen. Lediglich

Methylenblau kann nach den 10 Minuten Belichtungsdauer als vollständig abgebaut angesehen werden. Im Vergleich zu den Nanopartikeln ist die Abbaurate für Rhodamin 6G und Methylorange deutlich schlechter als die der Nanoplaten, während sie beim Methylenblau besser ist. Es ist damit also gezeigt, dass die Nanoplaten eine nutzbare Verringerung der Farbstoffabsorption und damit deren Abbau bedingen.

Neben einer Bestrahlung mittels einer UV-Lampe wurde auch die Bestrahlung per Sonnenlicht in einem Sonnensimulator getestet. Hier zeigte sich eine andere Verringerung der Farbstoffabsorption als bei der Belichtung per UV-Lampe.

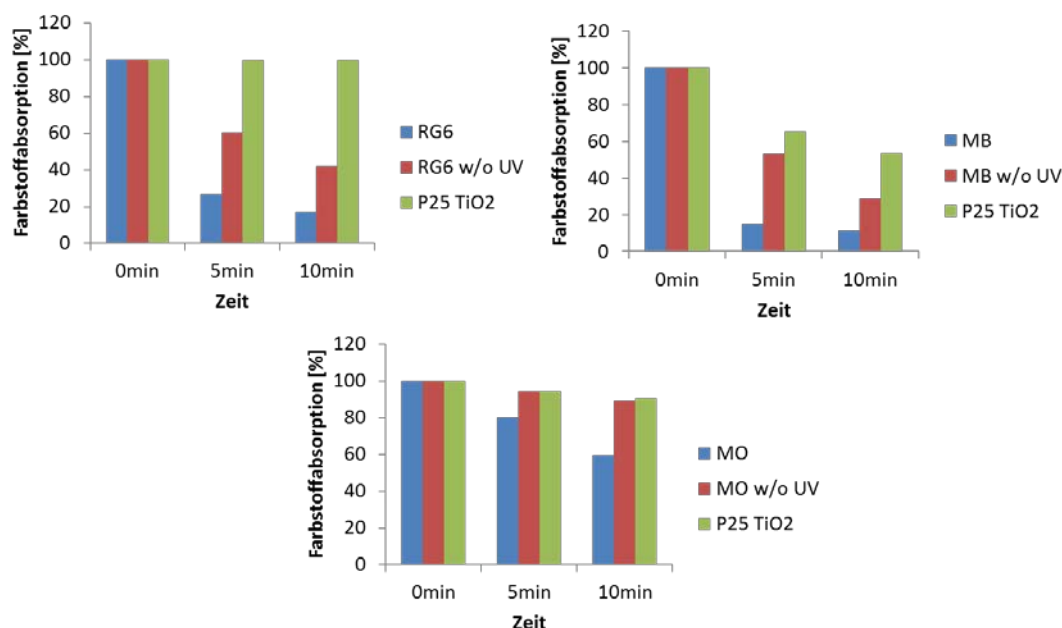


Abbildung 6-13: Absorptionsverlauf der Farbstoffe Rhodamin 6G (oben links), Methylenblau (oben rechts) und Methylorange (unten) mit 1 mL P25 Katalysator und Belichtung per Sonnensimulator.

Wie in Abbildung 6-13 zu sehen, ist in allen drei Fällen eine Verringerung der Absorption zu erkennen, sobald die Nanoplaten belichtet werden (blaue und rote Balken im Diagramm). Diese Verringerung ist deutlich stärker, wenn das komplette Sonnenspektrum genutzt wird. Sobald der UV-Anteil per Filter geblockt wird, ist die Verringerung der Farbstoffabsorption deutlich geringer als mit UV-Anteil. Der Farbstoffabbau, welcher durch P25 verursacht wird (grüne Balken), liegt dabei immer hinter der Verringerung durch die Nanoplaten zurück.

Insgesamt zeigen die Beleuchtungstests im Sonnensimulator, dass die photochemischen Eigenschaften der Nanoplaten auch mit einem Teilspektrum des Sonnenlichts erreicht werden können, auch wenn sie nicht so stark ausfallen wie beim vollen Sonnenspektrum. Erklärt werden kann dies über die UV/VIS-Spektren, da hier eine Absorption schon bei 500 nm sichtbar ist (vgl. Abbildung 5-5), wodurch die Nanoplaten in einem Fenster von etwa 100 nm absorbieren können (wenn der UV-Anteil herausgefiltert wird). Der Referenzkatalysator TiO_2 P25 absorbiert hingegen erst bei 400 nm und weniger¹⁵⁵, weshalb hier der UV-Anteil des Sonnenlichts unabdingbar für die Funktion ist. Somit haben die ZnIn_2S_4 Nanoplaten gegenüber einem TiO_2 -Katalysator den Vorteil, dass sie auch ohne UV-Anteil im eingestrahlten Licht einen Abbau von Modellchemikalien leisten können.

Um die Reaktionskinetik der Abbaureaktionen abschätzen zu können, trägt man den natürlichen Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit auf. Bei einem linearen Verlauf kann von einer Reaktionskinetik 1. Ordnung ausgegangen werden, die für eine katalytische Reaktion steht. Hierbei ist nur die Konzentration des abzubauenen Stoffes entscheidend, in diesem Fall die des Farbstoffs. Sollte eine Kurve aufgetragen werden, die einem exponentiellen Abfall ähnlich sieht, so kann dies auf eine

Reaktionskinetik 2. Ordnung deuten. Hierbei werden zwei Reaktionspartner umgesetzt, in diesem Fall der Farbstoff und die Nanoplaten. Insgesamt ist dies nur eine Methode, um eine grobe Übersicht zu bekommen und ersetzt keine genauen Experimente zur Bestimmung der Reaktionskinetik.

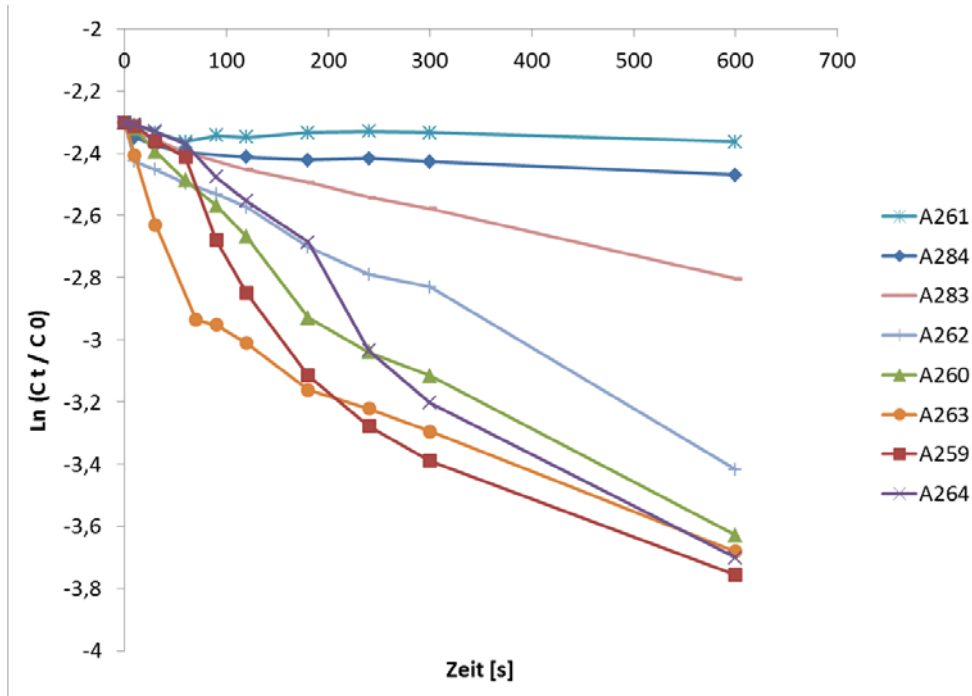


Abbildung 6-14: Auftragung $\ln(C_t/C_0)$ gegen Zeit zur Abschätzung der Reaktionskinetik des Abbaus von Rhodamin 6G. (A261=0mmol, A284=0,07mmol, A283=0,14mmol, A262=0,27mmol, A260=0,54mmol, A263=0,82mmol, A259=1,09mmol, A264=1,36mmol Zn-Stearat zur Synthese).

Wie in Abbildung 6-14 zu erkennen, sind die Verläufe nur bei sehr geringen Zinkkonzentrationen augenscheinlich linear. Vielmehr zeigen sich bei steigendem Zinkgehalt an exponentielle Abfälle angelehnte Verläufe. Über das Bestimmtheitsmaß einer linearen Anpassung kann ein Zahlenwert erhalten werden, um abzuschätzen, ob es sich eher um eine Reaktionskinetik 1. oder 2. Ordnung handelt.

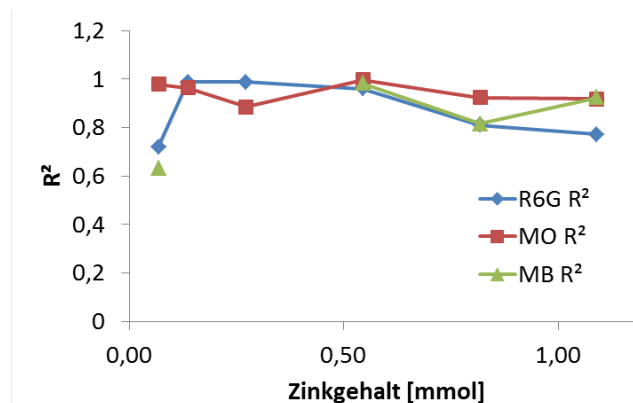


Abbildung 6-15: Bestimmtheitsmaß einer linearen Anpassung bei verschiedenen Zinkgehalten in den Nanoplaten.

Es ist schwer eine eindeutige Aussage zu treffen. Es scheint allerdings, in Verbindung mit den einzelnen $\ln(C_t/C_0)$ -Zeit-Graphen (vgl. z.B. Abbildung 6-14, A263)), der Fall zu sein, dass bei höheren Zinkkonzentrationen eine Reaktionskinetik 2. Ordnung vorliegt, während bei geringen Zinkmengen eine Reaktion 1. Ordnung vorzuliegen scheint. Eine genaue Bestimmung der Reaktionskinetik durch Variation der Temperatur und der Farbstoffkonzentration kann jedoch nicht durch die Abschätzung ersetzt werden.

Um zu bestimmen, ob die verwendeten Nanoplaten nur photochemische Eigenschaften aufweisen, und damit „verbraucht werden“, oder ob sie als Katalysator genutzt werden können, wurde ein Zyklisierungsversuch mit Rhodamin 6G durchgeführt.

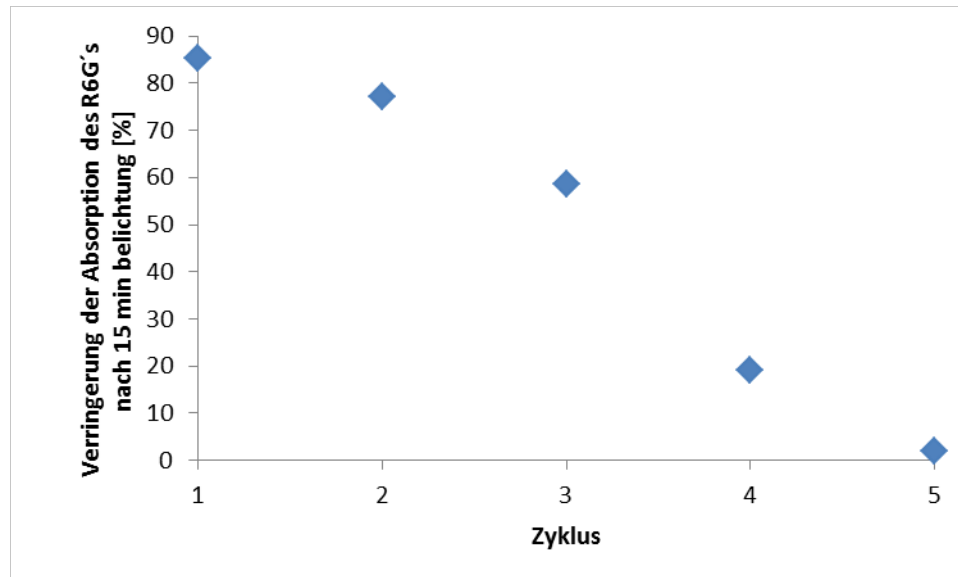


Abbildung 6-16: Verringerung der Farbstoffabsorption nach je 15 Minuten Belichtung bei unterschiedlichen Zyklen.

Wie in Abbildung 6-16 zu erkennen, sinkt die Verringerung der Farbstoffabsorption bei jedem Zyklus, bevor sie bei Zyklus 5 am Bereich der Messgenauigkeit trifft. Wird der letzte Zyklus außer Acht gelassen, so ergibt sich ein exponentieller Abfall, der sich mit hoher Genauigkeit ($R^2 = 0,996$) fitten lässt. Es ist offensichtlich, dass die Nanoplaten in ihrer Funktion den Farbstoff abzubauen gehindert werden. Eine Möglichkeit ist, dass die Partikeloberfläche mit Farbstoffbruchstücken aus den vorangegangenen Abbauzyklen irreversibel passiviert wird. Dadurch gelänge kein intakter Farbstoff mehr an die Partikeloberfläche, so dass kein Abbau mehr stattfinden kann. Eine zweite Möglichkeit wäre die Zersetzung der Nanoplaten. Bei der Bereitstellung der Redox-Äquivalente könnte die Nanoplatte selber mit dem gebildeten O_2/OH -Radikal reagieren, so dass sie sich zersetzt.

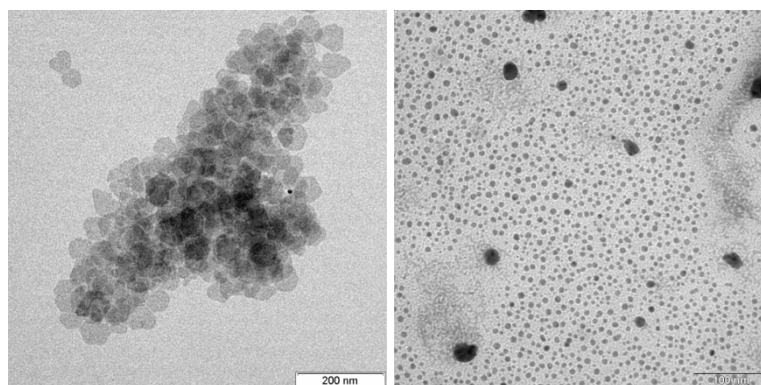


Abbildung 6-17: TEM Aufnahmen der für das Zyklisierungsexperiment verwendeten Nanoplaten. Links das Ausgangsbild, rechts nach 5 Zyklen (Skala 100 nm).

Die TEM-Aufnahmen belegen, dass die Struktur der eingesetzten Nanoplaten nach 5 Zyklen eine drastische Änderung erfahren hat. Zu Beginn werden gleichmäßige Platten eingesetzt, die etwa 100 nm Radius und eine in Richtung Dreieck tendierende Form aufweisen. Nach 5 Zyklen des Farbstoffabbaus sind diese Platten nicht mehr aufzufinden. Vielmehr zeigen sich kleine, etwa 10 nm große, etwa sphärische Partikel, die von kleinem granularen Partikeln und einzelnen großen Partikeln begleitet werden. Diese neuen Partikel scheinen dabei keine photochemischen Eigenschaften aufzuweisen, die den Abbau von Rhodamin 6G erlauben.

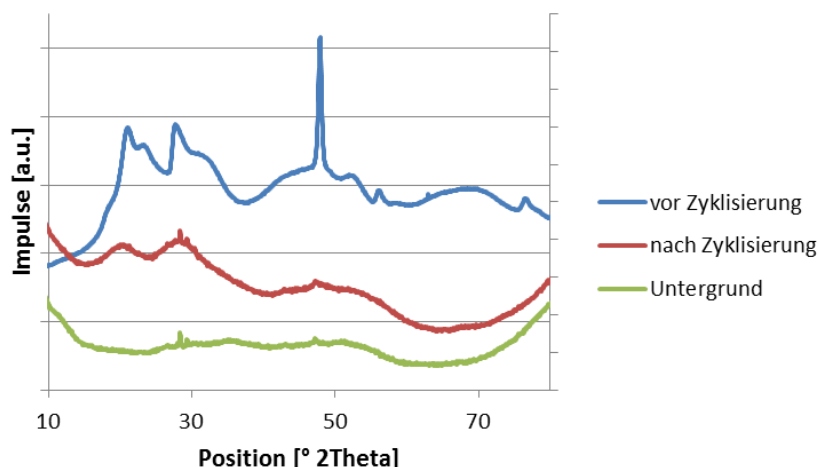


Abbildung 6-18: Gegenüberstellung der XRD's vor der Zyklisierung (blau) und nach der Zyklisierung (rot); zusätzlich ist eine Messung des leeren verwendeten Si-Trägers (grün) eingepflegt.

Wie in Abbildung 6-18 zu erkennen ist, ist nach der Zyklisierung der dominante XRD-Reflex bei $50^\circ 2\theta$ kaum noch zu erkennen, während die beiden Reflexe bei 20° und $30^\circ 2\theta$ noch sichtbarer sind. Eine Umkristallisation von der hexagonalen Struktur in die kubische Kristallstruktur kann nicht eindeutig widerlegt oder bestätigt werden, da die Reflexintensitäten zu gering sind. Bei einer kubischen Struktur würde zusätzlich zu einem intensiven Signal bei $50^\circ 2\theta$ ein weiteres bei $34^\circ 2\theta$ vorhanden sein¹⁴⁶; dies ist jedoch nicht zu beobachten.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass ZnIn_2S_4 Nanoplaten schon bei geringen Mengen von Zink in der Platte eine photochemische Wirkung auf die drei Modellfarbstoffe zeigen, die über oder auf dem Niveau des Abbauvermögens des käuflichen Katalysator TiO_2 P25 liegen (vgl. Abbildung 6-13). Im Vergleich zu anderen ZnIn_2S_4 Synthesen zeigt sich ein ähnlich starker Abbau, jedoch in kürzerer Zeit. So zeigen die Nanopartikel von Peng *et al.*¹¹⁰ einen kompletten Abbau von Methylorange, brauchen dafür mit sichtbarem Licht jedoch 3 Stunden, während Chen *et al.*¹¹² bei Rhodamin B nach 10 Stunden einen kompletten Abbau haben. Eine mögliche Erklärung ist der Einsatz einer wässrigen Lösung für die Abbauprobe. Die Nanopartikel durchliefen in beiden Fällen keinen Ligandenaustausch, um eine Löslichkeit in polaren, protischen Lösungsmitteln wie Wasser zu gewährleisten. Es ist daher vorstellbar, dass ein Großteil der eingesetzten Nanopartikel aggregieren und die Abbaureaktion gehemmt wird.

Jedoch zeigte sich auch, dass die Nanoplaten im Gegensatz zu den literaturbekannten Nanopartikeln keine Langzeitstabilität aufweisen und spätestens bei einem fünften Zyklus keine photochemische Aktivität mehr feststellbar war. Unterstützt wird dies durch TEM-Aufnahmen, XRD-Messungen, grobe Abschätzung der Reaktionskinetik und UV/VIS-Absorptionsmessung über mehrere Zyklen. Dieses Verhalten ist für Sulfid-haltige Nanopartikel bekannt^{43,107,108} und wird durch das Unvermögen begründet, die Redox-Reaktionen, die an ihrer Oberfläche ablaufen, zu überstehen. Damit bleiben die ZnIn_2S_4 -Nanoplaten photochemisch aktive Zusatzstoffe, können jedoch nicht als Katalysatoren eingesetzt werden. Eine Möglichkeit, die Widerstandsfähigkeit der Nanoplaten gegenüber Redox-Reaktionen zu steigern, wäre durch die nachträgliche asymmetrische Hybridisierung mit einem zweiten Material. Dabei würde das zweite Material an der Oberfläche der Nanopartikel abgeschieden, so dass an diesem die Reduktion oder Oxidation stattfindet. Dadurch würde die zugrunde liegende ZnIn_2S_4 Nanoplatte vor den aggressiven Redox-Reaktionen geschützt und die Generation von Redox-Äquivalenten kaum vermindert werden.

7 Gold- Nanopartikel-Hybridstrukturen

Für die Synthese von asymmetrischen Nanopartikeln wird Gold genutzt, da hier eine Ladungstrennung bei lichtinduzierter Ladungsträgergeneration (vgl. 1.3 Hybridstrukturen – asymmetrische Nanopartikel) stattfindet. Theoretisch kann zeitgleich eine Wechselwirkung zwischen Oberflächenplasmonen und den Exzitonen beobachtet werden. Die Synthese von Goldnanopartikeln findet bei weniger als 100°C in wässriger Lösung statt^{156–158} und die Hybridisierung mittels Gold-Nanopunkten u.a. bei Raumtemperatur⁸¹. Dabei wurde beobachtet, dass die Gold-Nanopunkte bevorzugt an einer schwefelreichen Oberfläche entstehen⁸², bei elongierten Nanopartikeln an einem oder beiden Enden^{34,71,81,82}. Diese Position der elongierten Nanopartikel ist durch ihre relativ schlechte Ligandenbedeckung und ihr hohes chemisches Potential gut für das Wachstum der metallischen Phase geeignet. Erst danach werden weitere Positionen an dem elongierten Nanopartikel besetzt. Bevorzugt werden dabei die [111] Facette, gefolgt von der [110] und anschließend der [100] Facette⁷⁰, was bei PbS gezeigt wurde.

In der Vergangenheit wurden solche Gold-basierten asymmetrischen Nanopartikel mit binären Trägerpartikeln durchgeführt. Gerade cadmium- oder bleihaltige Nanopartikel wurden ausgiebig genutzt und der Reaktionsmechanismus erforscht. Um jedoch die giftigen Schwermetalle zu abstrahieren, werden in anderen Bereichen vermehrt I-III-VI Halbleiter genutzt, z.B. CuInS_2 . Für die Bildung von asymmetrischen Nanopartikeln sind diese neuen Materialien kaum untersucht worden. Bisher sind nur drei Varianten, Au@CIGS , Au@CIS und Au@CISe , bekannt^{153,159}.

In dieser Arbeit wurden ZnS/CIS , ZnS@ZnS/CIS und ZnIn_2S_4 Nanopartikel mit Gold Nanopunkten versehen. Hierzu wurde eine nachträgliche Beschickung von fertigen Nanopartikeln nach der Methode von Saunders et al. gewählt⁸¹.

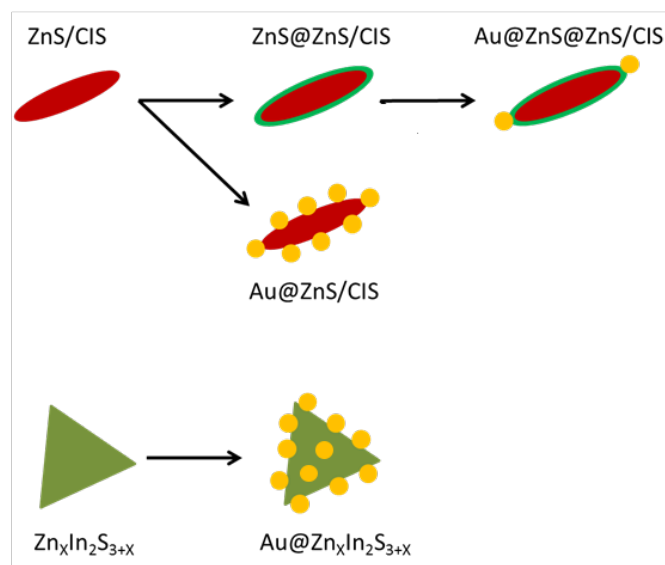


Abbildung 7-1: Schematische Syntheseroute zur Herstellung von Au@ZnS/CIS und Au@ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln (oben), sowie $\text{Au@ZnIn}_2\text{S}_4$ (unten).

Ausgehend von elongierten ZnS/CIS Nanopartikeln (Synthese und Charakterisierung s. 2.2 Synthesevorschriften - ZnS/CuInS_2 Nanopartikeln) zeigt sich, dass die Partikel keine größere Veränderung in Form und Größe erfahren (vgl. Abbildung 7-2).

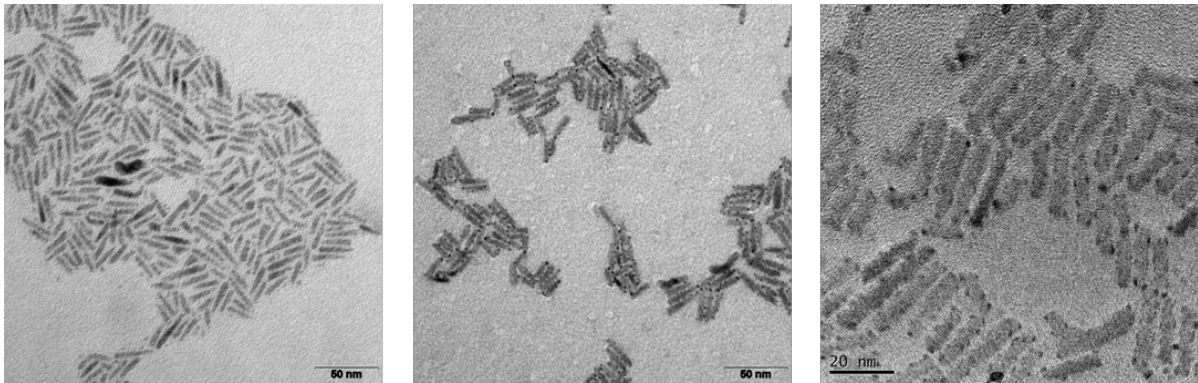


Abbildung 7-2: (HR-)TEM Bilder von ZnS/CIS (links, Größenskala 100 nm) und Au@ZnS/CIS Nanopartikel (mitte Größenskala 50 nm, rechts Größenskala 20 nm).

Die Größe änderte sich dabei von $23,3 \pm 3/4,2 \pm 1$ nm zu $28,1 \pm 2/4,4 \pm 1$ nm (Länge/Breite). Die Gold-Nanopunkte weisen dabei eine Größe von $1,6 \pm 0,4$ nm auf und befinden sich an der gesamten Oberfläche der Trägerpartikel. Das Vorkommen der Gold-Nanopunkte an der gesamten Oberfläche der Trägerpartikel zeigt, dass die Oberfläche sehr defektreich ist, was auch schon durch das breite Fluoreszenzsignal vermutet werden konnte (vgl. Abbildung 4-7). Somit sind viele Positionen möglich, an denen es zu einer Energieminimierung kommt, wenn dort ein Nanopunkt wächst.

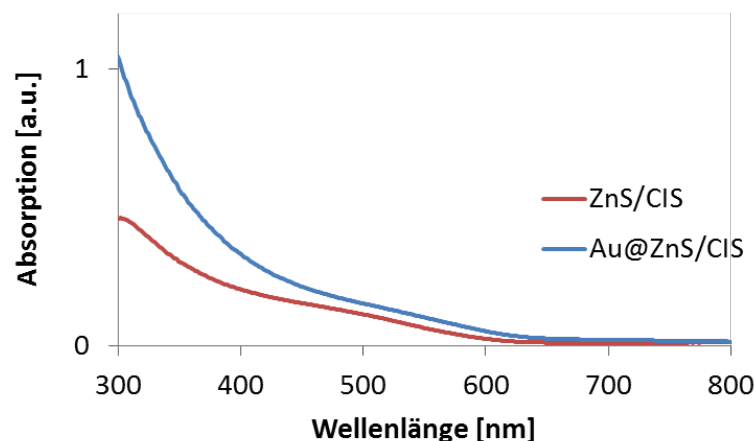


Abbildung 7-3: UV/VIS-Absorptionsspektren von ZnS/CIS und Au@ZnS/CIS Nanopartikel.

Die UV/VIS-Absorptionsspektren (vgl. Abbildung 7-3) der ZnS/CIS und Au@ZnS/CIS Nanopartikel weisen keine starken Unterschiede zueinander auf. Zu erwarten ist eine Rotverschiebung, da Elektronen sich nicht nur im Trägerpartikel befinden, sondern auch in die Gold-Nanopunkte überwechseln können (vgl. 1.3 Hybridstrukturen). Dadurch erscheint die Partikellänge größer als der Trägerpartikel alleine ist, was in einer kleineren Bandlücke resultiert. In der starken Vergrößerung der Absorptionskurven kann eine Rotverschiebung durch das Aufbringen der Gold-Nanopunkte gesehen werden. Die Absorption scheint bereits bei 800 nm zu steigen. Ebenfalls wird die Rotverschiebung im Bereich zwischen 450 und 350 nm sichtbar, wo die Absorption noch einmal deutlich ansteigt. Hier absorbieren die Au@ZnS/CIS Partikel früher als die reinen ZnS/CIS Partikel. Die Plasmonenresonanz der Gold-Nanopunkte um $540 \text{ nm}^{156,157}$ konnte jedoch nicht gesehen werden. Der Partikeldurchmesser ist für eine sichtbare Absorption zu klein und ein mögliches Signal scheint durch die Absorption des Trägerpartikels überlagert.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden XRD's vor und nach der Beschickung mit Gold gemessen.

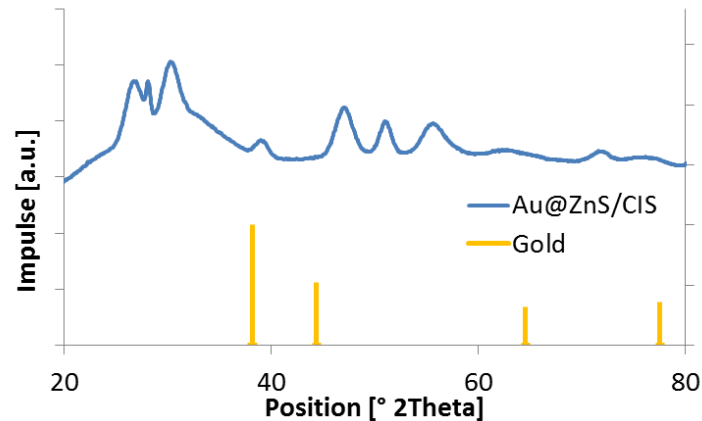


Abbildung 7-4: XRD von Au@ZnS/CIS Nanopartikel und Gold-Referenz (JCPDS 00-004-0784); der Untergrund im Bereich zwischen 25 und 40° 2 θ der Au@ZnS/CIS Probe wird durch den Einsatz eines Glassubstrats verursacht.

Das Diffraktogramm der Au@ZnS/CIS Nanopartikel ist dem von reinen ZnS/CIS Nanopartikel ähnlich, einzig einige Intensitäten bei 26° und 30° 2 θ unterscheiden sich. Die Reflexe, die typisch wären für Gold-Nanopartikel, können nicht detektiert werden. Da die Gold-Nanopunkte nur rund 1,6 nm groß sind, müssen von ihnen verursachten Reflexe relativ breit sein. Mit der Scherrer-Gleichung ($\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cdot \cos(\theta)}$) lässt sich die theoretische Halbwertsbreite der Gold-Nanopunkte mit dem Reflex bei 38° 2 θ berechnen. Demnach müsste die Halbwertsbreite bei ungefähr 6,8° 2 θ liegen. Da der Reflex bei 40° 2 θ jedoch auch typisch für ZnS ist, würde ein Gold-Reflex nur einen breiten Untergrund verursachen. Die Gitterparameter verändern sich nur minimal (<1%). Ausgehend von $a=3.868 \text{ \AA}$ und $c=6.334 \text{ \AA}$ (ZnS/CIS) verändern sich die Parameter zu $a=3.864 \text{ \AA}$ und $c=6.354 \text{ \AA}$; die c-Achse erfährt durch das Aufbringen der Gold-Nanopunkte eine geringfügige Streckung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Kristallgitter der Trägerpartikel keine Veränderung durch das Aufbringen der Gold-Nanopunkte erfährt.

Das Aufbringen von Gold-Nanopunkten auf einem ZnS@ZnS/CIS Nanopartikel liefert geringfügig andere Ergebnisse als bei den zugrundeliegenden ZnS/CIS Nanopartikeln.

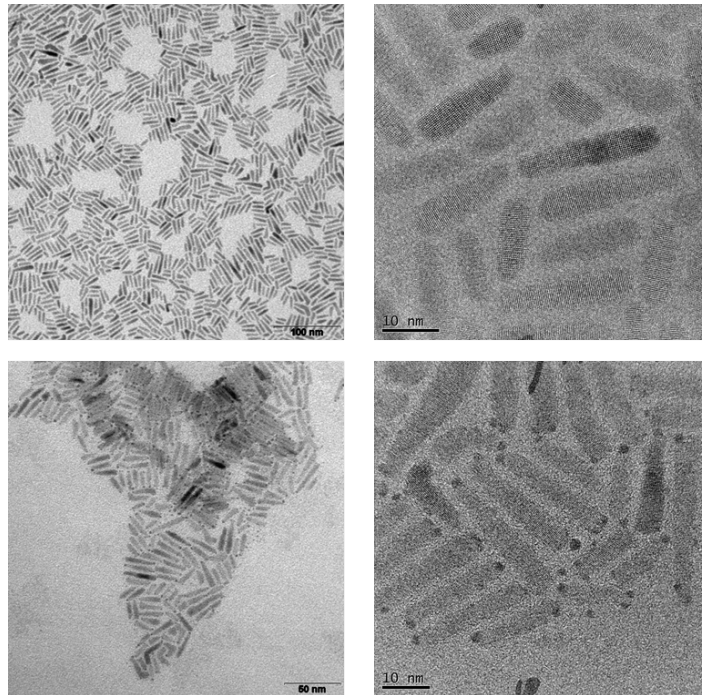


Abbildung 7-5: HR-TEM und TEM-Aufnahmen von ZnS@ZnS/CIS (oben) und Au@ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln (unten).

Wie in Abbildung 7-5 zu sehen ist, entstehen durch die Synthese wieder Gold-Nanopunkte an den ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln. Diese sind jedoch an den Enden der Partikel lokalisiert. Die Trägerpartikel besitzen dabei zwischen null und zwei Gold-Nanopunkten an den Enden, jedoch keine entlang der Flanken. Durch die Bildung der ZnS Hülle werden die vorhandenen Oberflächendefekte abgesättigt, so dass diese potentiellen Wachstumsstellen nicht weiter vorhanden sind. Durch dieses Wachstumsverhalten ist indirekt bestätigt, dass erfolgreich eine Hülle um die Nanopartikel gelegt werden konnte. Zumeist ist auch nur ein Gold-Nanopunkt zu erkennen. Das andere Ende bleibt unbesetzt. Dieses Verhalten wurde bereits durch Mokari et al.⁸² berichtet und beruht auf einer der Ostwald-Reifung ähnlichen Reaktion. Durch eine hohe Startkonzentration an Monomeren wachsen an beiden Enden des elongierten Nanopartikels Gold-Nanopunkte. Sobald die Lösung an Monomeren verarmt ist, kommt es zu einer Auflösung des kleineren Nanopunktes. Dies passiert, wenn seine Größe unterhalb des thermodynamisch stabilen Radius' liegt. Die so frei gewordenen Monomere werden anschließend wieder an den verbleibenden Nanopunkt angelagert. Dieser Vorgang wird elektrochemische Ostwald-Reifung genannt^{70,82}.

Für die beiden Varianten von Gold-Nanopunkten auf ZnS/CIS Nanopartikeln wurden Raman-Spektren aufgenommen, um den Einfluss durch die Gold-Nanopunkte zu ermitteln.

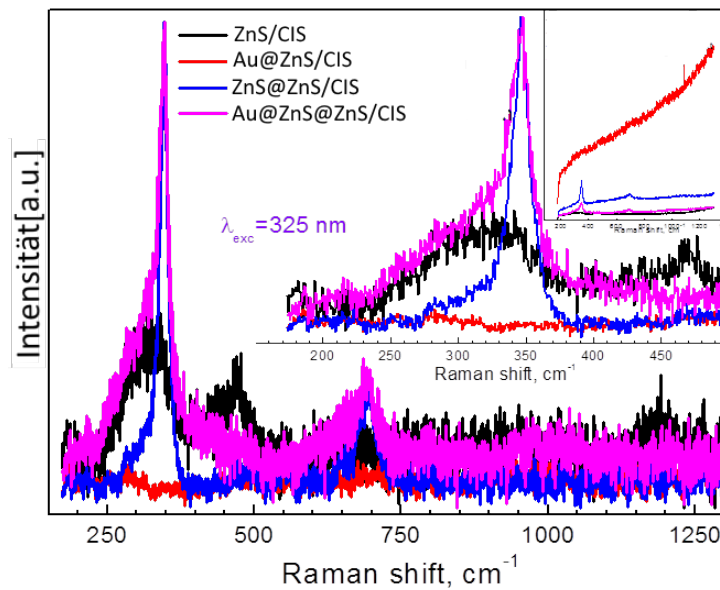


Abbildung 7-6: Raman-Messungen von ZnS/CIS (schwarz), Au@ZnS/CIS (rot), ZnS@ZnS/CIS (blau) und Au@ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln (violett) bei 325 nm Anregung; Inlay Mitte zeigt den Ausschnitt zwischen 200 und 450 cm^{-1} und Inlay oben rechts zeigt die aufgenommenen Spektren samt Untergrund.

Wie in Abbildung 7-6 zu erkennen, liegen die Spektren relativ nah beieinander. Deutlich sichtbar sind die beiden scharfen Peaks bei 325 cm^{-1} , welche die ZnS Hüllen der beiden Proben (ZnS@ZnS/CIS, blau und Au@ZnS@ZnS/CIS, violett) repräsentieren. Es ist im Inlay der unveränderten Messungen zu erkennen, dass die Intensität geringfügig niedriger ist, sobald die Gold-Nanopunkte aufgetragen werden. Die Form und Position der Signale bleibt jedoch unbeeinflusst. Bei dem Paar ZnS/CIS (schwarz) und Au@ZnS/CIS (rot) verliert sich jedoch das Signal bei 325 cm^{-1} . Weiterführende Messungen bei 515 nm Anregungswellenlänge zeigten jedoch einen zu den sonstigen Proben identischen Verlauf der Emission, was darauf schließen lässt, dass das Signal unterhalb der Detektionsschwelle gefallen ist.

Dieser Abfall der Intensität, wie auch der gleiche Abfall bei dem ZnS@ZnS/CIS und Au@ZnS@ZnS/CIS Paar, kann durch die Gold-Nanopunkte und die Methodeneinschränkungen erklärt werden. Die Raman-Spektroskopie nutzt nur einen kleinen Teil des an einer Probe gestreuten Lichts (Faktor 10^{-8} kleiner als der Teil des eingestrahnten Lichts, der ungehindert die Probe passiert)¹²⁴, so dass dieses wenige Licht schon durch einige wenige Gold-Nanopunkte an der Oberfläche des Trägerpartikels vom Detektor weggestreut oder wieder Richtung Trägerpartikel zurückgestreut werden kann. Zusätzlich verdecken die Nanopunkte einen nicht unerheblichen Anteil der Oberfläche der Trägerpartikel. Da die Signalposition und Form der Zn-S-Vibration sich durch das Aufbringen von Gold-Nanopunkte jedoch nicht verändert, kann davon ausgegangen werden, dass keine Veränderung des Gitters vorliegt.

Um zu testen, ob sich Gold-Nanopunkte auch auf ein ternäres System aufbringen lassen, wurden ZnIn_2S_4 Nanoplaten genutzt.

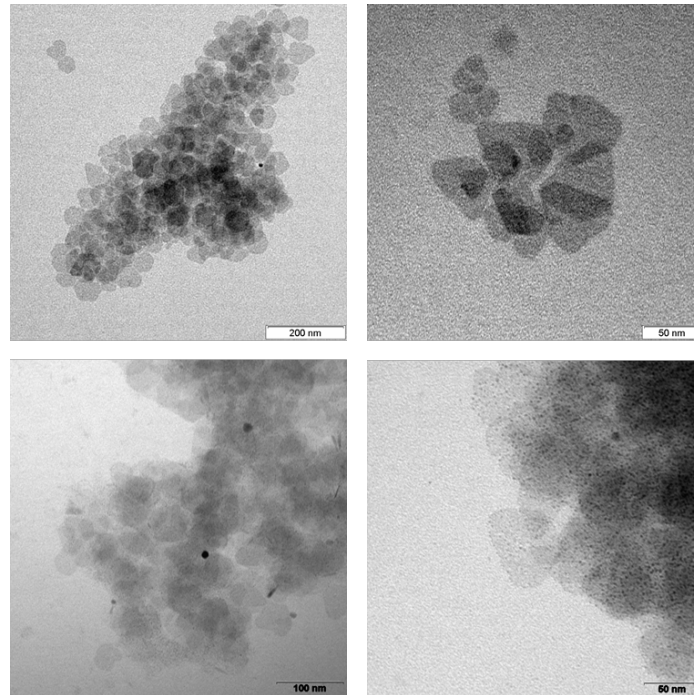


Abbildung 7-7: TEM-Aufnahmen von ZnIn_2S_4 (oben) und $\text{Au@ZnIn}_2\text{S}_4$ (unten); die aufgebrachten Gold-Nanopunkte sind erst bei relativ hoher Vergrößerung als kleine schwarze Punkte sichtbar, die sich über die gesamte Oberfläche der Trägerpartikel erstrecken (unten rechts).

Durch das Aufbringen der Gold-Nanopunkte verändert sich weder Form noch Größe der Trägerpartikel. Eine genaue Messung ist jedoch durch die starke Neigung der Nanoplaten zur Agglomeration nicht möglich. Weiterhin ist keine bevorzugte Wachstumsstelle der Gold-Nanopunkte ersichtlich. Vielmehr scheinen sie sich gleichmäßig über die gesamte Partikeloberfläche zu erstrecken. Dies zeigt eine hohe Defektdichte an der Oberfläche, was schon durch die breiten Fluoreszenzsignale angedeutet wurde. Eine elektrochemische Ostwald-Reifung ist bei der gewählten Zugabegeschwindigkeit nicht zu beobachten.

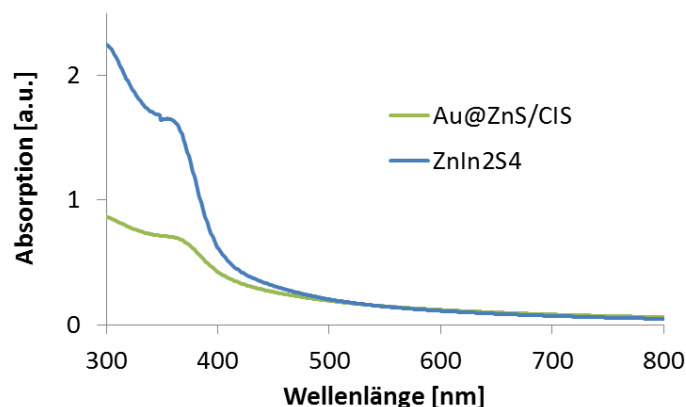


Abbildung 7-8: UV/VIS-Absorptionsspektren der $\text{Au@ZnIn}_2\text{S}_4$ Nanoplaten und der zugrunde liegenden ZnIn_2S_4 Trägerpartikel.

Die UV/VIS-Absorptionsspektren zeigen ebenfalls keine großen Veränderungen zwischen den ursprünglichen Trägerpartikeln und den Gold-beschickten Hybridpartikeln. Einzig bei der Absorption kleiner 400 nm ist ein geringerer Anstieg als bei den unbehandelten Nanoplaten ersichtlich. Eine

solche Verringerung der Absorption ist auch literaturbekannt⁷⁰. Auch hier, analog zu den ZnS/CIS und ZnS@ZnS/CIS Nanopartikeln, ist die Plasmonenresonanz^{156,157} nicht zu erkennen.

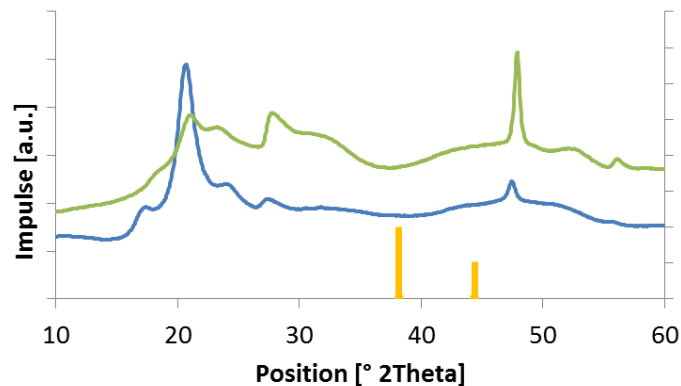


Abbildung 7-9: XRD der Au@ZnIn₂S₄ Nanoplaten vor der Synthese (grün) und nach (blau) der Synthese der Gold-Nanopunkten samt Gold-Referenz (JCPDS 00-004-0784, gelb).

Durch das Aufbringen der Gold-Nanopunkte ändert sich das Diffraktogramm der Partikel in den Positionen der Reflexe nur gering. Das Signal bei 20° 2θ ist in seiner Intensität deutlich stärker geworden. Dies kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann die Probe nicht genügend gereinigt worden sein, so dass das Signal durch organische Verunreinigungen verursacht wird¹⁴⁹. Zum anderen könnte die Ligandenhülle durch das Aufbringen der Gold-Nanopunkte eine deutlich stärkere Ordnung aufweisen als ohne (vgl. 5 ZnIn₂S₄ Nanopartikel). Was nicht beobachtet werden kann, sind Gold-Reflexe, die bei 38° und 44° 2θ zu erwarten gewesen wären. Wie zuvor ist davon auszugehen, dass die Gold-Nanopunkte zu klein sind, so dass sie ein sehr breites Signal mit geringer Intensität verursachen würden, was im XRD nicht sichtbar ist.

Die Au@ZnIn₂S₄ Nanoplaten wurden ebenfalls per Raman-Spektroskopie untersucht. Jedoch konnte kein Signal bei den verwendeten Wellenlängen von 325 und 515 nm gefunden werden. Es ist anzunehmen, dass die zahlreichen Gold-Nanopunkte das Licht so stark streuen, dass ein Signal unterhalb der Detektionsschwelle bleibt und sich daher im Rauschen verliert. Dies würde zu den bisher beobachteten Intensitätsabnahmen durch den Goldauftrag passen. Untermauert wird dies dadurch, dass die zugrunde liegenden ZnIn₂S₄ Nanoplaten bei beiden Wellenlängen ein Signal liefern können.

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit umfasst die Synthese und Charakterisierung von Cu-Zn-In-S-legierten Halbleiternanopartikeln, sowie ihre Eignung als Absorbermaterial in Hybridsolarzellen und als photoaktive Zusatzstoffe. Für die Charakterisierung wurden UV/VIS-Absorptionsspektroskopie, Photolumineszenz-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie, Cyclovoltammetrie und Kernresonanzspektroskopie genutzt.

Ternäre und quaternäre Halbleiternanopartikel können vielversprechend als Absorbermaterial in Solarzellen genutzt werden. Erhofft wird sich dadurch, giftiges Cadmium oder Blei zu substituieren und gleichzeitig das Absorptionsfenster des Absorbermaterials gegenüber organischen Solarzellen zu vergrößern. Vielversprechend erscheint das Halbleitermaterial ZnS/CIS, welches als Legierung einfach handzuhaben sowie ungiftig ist und aus relativ günstigen Edukten synthetisiert werden kann. In dieser Arbeit konnte eine einfache Synthese per Hot-Injection-Technik gezeigt werden, die es erlaubt, elongierte Nanopartikel mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{1,3}\text{S}_{1,3}/\text{Cu}_{1,1}\text{In}_{1,0}\text{S}_{4,2}$ herzustellen. In einem zweiten Schritt konnte erfolgreich eine Hybridsolarzelle gebaut werden, die zwar nur einen geringen Kurzschlussstrom liefert, jedoch eine hohe Leerlaufspannung besitzt. Dass diese Hybridsolarzelle ohne Optimierungen bereits solche Ergebnisse liefert, weckt Hoffnungen für die Nutzbarkeit dieses Halbleitermaterials. In einem dritten Schritt konnte per Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass es möglich ist, um diese elongierten Nanopartikel in einem einfachen, nachschaltbaren Syntheseschritt eine nur wenige Atomlagen dicke ZnS-Hülle herum zu synthetisieren. Eine erhoffte Steigerung der Quanteneffizienz blieb jedoch aus.

Der ternäre Halbleiter ZnIn_2S_4 ist als photochemisch aktiver Halbleiter bekannt und zeigt vielversprechende Ansätze, auch als Katalysator stabil genug zu sein. Jedoch ist der apparative und zeitliche Aufwand bei vielen Synthesen hoch. Hier konnte eine schnelle und einfache Hot-Injection-Synthese gezeigt werden, die dreieckige und sechseckige Nanoplaten mit unterschiedlichen Zinkgehalten erlaubt. Diese Platten haben eine Ausdehnung von etwa 100 nm und eine Dicke von 2,5 nm und zeigen beinahe keine Zinkabhängigkeit in ihrer Größe und Form. Die photochemischen Eigenschaften wurden an den Modellchemikalien Rhodamin 6G, Methylenblau und Methylorange untersucht und zeigen bei allen drei Farbstoffen ein schnelles Abbauverhalten von über 70% innerhalb von 10 Minuten. Im Vergleich wurde der käufliche Katalysator TiO_2 P25 genutzt, der in allen drei Fällen einen geringeren Abbau aufweist. Die Langzeitstabilität wurde über fünf Zyklen mit Rhodamin 6G getestet, wobei jedoch gezeigt werden konnte, dass die Nanoplaten sich irreversibel zersetzen und photochemisch-inaktive Nanopartikel zurückbleiben.

Die Hybridisierung von ternären oder quaternären Nanopartikeln ist kaum verbreitet. In dieser Arbeit konnte erfolgreich die Hybridisierung von ZnS/CIS, ZnS@ZnS/CIS und ZnIn_2S_4 -Nanopartikeln mit Gold-Nanopunkten gezeigt werden, die in einer einfachen Eintopfsynthese auf die Trägerpartikel aufgebracht werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass eine ZnS-Hülle um ZnS/CIS-Nanopartikel die Oberflächendefekte komplett absättigt, da hier nur an den Partikelenden sich Gold-Nanopunkte bilden. Zeitgleich zeigt die Hybridisierung, dass die synthetisierten ZnS/CIS- und ZnIn_2S_4 -Nanopartikel sehr viele Oberflächendefekte aufweisen, was sich in der hohen Anzahl an Gold-Nanopunkten auf der kompletten Oberfläche widerspiegelt. Die erhaltenen Gold-Nanopunkte wiesen dabei eine Größe von 1,6 nm auf, wobei sie kein erkennbares Signal in den UV/VIS-Absorptionsspektren oder den XRD's aufwiesen. Vielmehr konnte eine starke Zunahme der Intensität des Signals gesehen werden, welches mit einer organischen Verunreinigung bzw. der Ordnung der Ligandenhülle zusammenhängt. Zuletzt konnte per Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass sie die Signalstärke der Zn-S-Vibration bei 350 cm^{-1} verringern, indem sie vermehrt Licht streuen, welches zur Detektion genutzt werden würde.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit die Synthese von zwei unterschiedlichen Cu-In-Zn-S-Halbleitern auf, die in der Photovoltaik wie auch in der Photochemie Anwendung finden können, sowie zwei unterschiedlichen nachschaltbaren Modifikationen (ZnS Hülle und Gold-Nanopunkte), die den Grundpartikeln eine zusätzliche Variabilität verleihen. Dabei konnten die Synthesewege dargestellt

und die erhaltenen Nanopartikel charakterisiert werden, was eine weitere Anpassung für zusätzliche Nutzungsfelder in der Photovoltaik, Photochemie, Optoelektronik oder Medizin erlaubt. Alle Variationsmöglichkeiten für Nanopartikel sind noch lange nicht erbracht, daher bleibt dieses Arbeitsfeld auch in Zukunft spannend und interessant.

9 Literatur

- (1) Brinkmann, M. Autolack von morgen: Hightech in der Haut
<http://www.spiegel.de/auto/aktuell/autolack-von-morgen-hightech-in-der-haut-a-387405.html>.
- (2) SCHIELE-TRAUTH, U. Nano-Gold im Kirchenfenster
<http://www.ingenieur.de/Fachbereiche/Mikro-Nanotechnik/Nano-Gold-im-Kirchenfenster>.
- (3) Dr. Mathias Schulenburg. Nanopartikel – kleine Dinge, große Wirkung
http://www.bmbf.de/pub/nanopartikel_kleine_dinge_grosse_wirkung.pdf.
- (4) Bréchnignac, C.; P.Houdy; M.Lahmani. *Nanomaterials and Nanochemistry*; First.; Springer: Berlin, 2006; p. 745.
- (5) Brillux. Wie Nano Farbe macht <http://www.farbimpulse.de/Wie-Nano-Farbe-macht.297.0.html>.
- (6) Freiburger Materialforschungszentrum. Gold – Nanopartikel http://www.fmf.uni-freiburg.de/ueber_uns/zeittafel/sci-days-2006-fotos/2008-04-30.7091287344.
- (7) Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145–181.
- (8) Feynman, R. P. Plenty of Room at the Bottom, 1959.
- (9) Henglein, A.; Gutiérrez, M.; Fischer, C.-H. Photochemistry of Colloidal Metal Sulfides 6. Kinetics of Interfacial Reactions at ZnS-Particles. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1984**, 88, 170–175.
- (10) Brus, L. E. Electron–electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- (11) Choi, J.; Jin, J.; Lee, J.; Park, J. J. H.; Kim, H. J. H.; Oh, D.-H.; Ahn, J. R.; Son, S. U. Successive Heating of Colloidal 2D Nanomaterials on Graphene as an Efficient Strategy for New Anode Materials in Lithium Ion Batteries: The Case of In₂S₃ Nanoplates. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11107.
- (12) Zhang, W.; Zhong, X. Facile Synthesis of ZnS-CuInS(2)-Alloyed Nanocrystals for a Color-Tunable Fluorochrome and Photocatalyst. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4065–4072.
- (13) Tang, X.; Cheng, W.; Choo, E. S. G.; Xue, J. Synthesis of CuInS(2)-ZnS Alloyed Nanocubes with High Luminescence. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, 5217–5219.
- (14) Zhang, J.; Xie, R.; Yang, W. A Simple Route for Highly Luminescent Quaternary Cu-Zn-In-S Nanocrystal Emitters. *Chem. Mater.* **2011**, 3357–3361.
- (15) Yong, K.-T.; Roy, I.; Hu, R.; Ding, H.; Cai, H.; Zhu, J.; Zhang, X.; Bergey, E. J.; Prasad, P. N. Synthesis of Ternary CuInS(2)/ZnS Quantum Dot Bioconjugates and Their Applications for

- Targeted Cancer Bioimaging. *Integrative biology : quantitative biosciences from nano to macro*, 2010, 2, 121–129.
- (16) Pons, T.; Pic, E.; Lequeux, N.; Cassette, E.; Bezdetnaya, L.; Guillemin, F.; Marchal, F.; Dubertret, B. Cadmium-Free CuInS₂/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity. *ACS Nano* **2010**, 4, 2531–2538.
 - (17) Wang, M.; Liu, X.; Cao, C.; Wang, L. Highly Luminescent CuInS₂–ZnS Nanocrystals: Achieving Phase Transfer and Nuclear Homing Property Simultaneously through Simple TTAB Modification. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21979.
 - (18) Li, L.; Daou, T. J.; Texier, I.; Chi, T. T. K.; Liem, N. Q.; Reiss, P. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In ViVo Imaging. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2422–2429.
 - (19) Park, J.; Kim, S. CuInS₂/ZnS Core/shell Quantum Dots by Cation Exchange and Their Blue-Shifted Photoluminescence. *J. Mater. Chem.* **2011**.
 - (20) Kim, H.; Suh, M.; Kwon, B.-H.; Jang, D. S.; Kim, S. W.; Jeon, D. Y. In Situ Ligand Exchange of Thiol-Capped CuInS₂/ZnS Quantum Dots at Growth Stage without Affecting Luminescent Characteristics. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 363, 703–706.
 - (21) Shen, S.; Zhao, L.; Zhou, Z.; Guo, L. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution over Cu-Doped ZnIn₂S₄ under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 16148–16155.
 - (22) Merka, O.; Yarovy, V.; Bahnemann, D. W.; Wark, M. pH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 8014–8023.
 - (23) Lindner, M.; Bahnemann, D. W.; Hirthe, B.; Griebler, W.-D. Solar Water Detoxification: Novel TiO₂ Powders as Highly Active Photocatalysts. *J. Sol. Energy Eng.* **1997**, 119, 120.
 - (24) Sergeev, G. B.; Klabunde, K. J. *Nanochemistry*; First.; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005; p. 359.
 - (25) Kruszynska, M.; Borchert, H.; Parisi, J.; Kolny-Olesiak, J. Synthesis and Shape Control of CuInS₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15976–15986.
 - (26) Xie, R.; Rutherford, M.; Peng, X. Formation of High-Quality I-III-VI Semiconductor Nanocrystals by Tuning Relative Reactivity of Cationic Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5691–5697.
 - (27) Wang, Y.-H. A.; Zhang, X.; Bao, N.; Lin, B.; Gupta, A. Synthesis of Shape-Controlled Monodisperse Wurtzite CuIn(x)Ga(1-x)S₂ Semiconductor Nanocrystals with Tunable Band Gap. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11072–11075.
 - (28) Wang, J.-J.; Wang, Y.-Q.; Cao, F.-F.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. Synthesis of Monodispersed Wurtzite Structure CuInSe₂ Nanocrystals and Their Application in High-Performance Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12218–12221.
 - (29) Lu, X.; Zhuang, Z.; Peng, Q.; Li, Y. Controlled Synthesis of Wurtzite CuInS₂ Nanocrystals and Their Side-by-Side Nanorod Assemblies. *CrystEngComm* **2011**, 13, 4039.

- (30) Kolny-Olesiak, J.; Weller, H. Synthesis and Application of Colloidal CuInS₂ Semiconductor Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12221–12237.
- (31) Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- (32) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343–1348.
- (33) Chen, S.; Carroll, D. L. Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1003–1007.
- (34) Carbone, L.; Cozzoli, P. D. Colloidal Heterostructured Nanocrystals: Synthesis and Growth Mechanisms. *Nano Today* **2010**, *5*, 449–493.
- (35) Han, W.; Yi, L.; Zhao, N.; Tang, A.; Gao, M.; Tang, Z. Synthesis and Shape-Tailoring of Copper Sulfide/indium Sulfide-Based Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13152–13161.
- (36) Meulenkamp, E. A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566–5572.
- (37) Jun, Y.; Choi, J.; Cheon, J. Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3414–3439.
- (38) Jun, Y.; Choi, J.; Cheon, J. Formkontrolle von Halbleiter- Und Metalloxid-Nanokristallen Durch Nichthydrolytische Kolloidverfahren. *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 3492–3517.
- (39) Schmid, G.; Corain, B. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3081–3098.
- (40) Janiak, C.; Klapötke, T. M.; Meyer, H.-J.; Riedel, E. *Moderne Anorganische Chemie*; second.; deGruyter: Berlin, 2003.
- (41) Wautelet, M. *Nanotechnologie*; Second.; Oldenbourg: München, 2008; p. 241.
- (42) Smith, A. M.; Nie, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 190–200.
- (43) Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G.; McEvoy, S. Role of Nanoparticles in Photocatalysis. *J. Nanoparticle Res.* **1999**, 439–458.
- (44) Hartmann, U. *Nanostrukturforschung Und Nanotechnologie Band 1: Grundlagen*; First.; Oldenbourg: München1., 2012; p. 518.
- (45) Eychmüller, A. Structure and Photophysics of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6514–6528.
- (46) Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R. Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2765–2782.

- (47) Castro, S. L.; Bailey, S. G.; Raffaele, R. P.; Banger, K. K.; Hepp, A. F. Synthesis and Characterization of Colloidal CuInS₂ Nanoparticles from a Molecular Single-Source Precursor. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12429–12435.
- (48) Wiley Information Services GmbH. Zinkblende Struktur
http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/zinkblende_00045struktur.glos.html.
- (49) Wiley Information Services GmbH. Wurtzit Struktur
http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/wurtzit_00045struktur.glos.html.
- (50) Trizio, L. De; Prato, M.; Genovese, A. Strongly Fluorescent Quaternary Cu–In–Zn–S Nanocrystals Prepared from Cu_{1-X}InS₂ Nanocrystals by Partial Cation Exchange. *Chem. ...* **2012**, 1–7.
- (51) Krause, C.; Miranti, R.; Witt, F.; Neumann, J.; Fenske, D.; Parisi, J.; Borchert, H. Charge Transfer and Recombination in Organic/inorganic Hybrid Composites with CuInS₂ Nanocrystals Studied by Light-Induced Electron Spin Resonance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *124*, 241–246.
- (52) *Ternary Compounds, Organic Semiconductors*; Madelung, O.; Rössler, U.; Schulz, M., Eds.; Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2000; Vol. 41E.
- (53) Gou, X.; Cheng, F.; Shi, Y.; Zhang, L.; Peng, S.; Chen, J. Shape-Controlled Synthesis of Ternary Chalcogenide ZnIn₂S₄ and CuIn(S, Se)₂ Nano- / Microstructures via Facile Solution Route Recently, Semiconducting Materials of Ternary Chalcogenide. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7222–7229.
- (54) *Guss Aus Kupferlegierungen*; Fachverlag Schiele & Schoen, 1986; p. 368.
- (55) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (56) Kruszynska, M. Colloidal Synthesis of Copper-Based Semiconductor Nanocrystals and Their Photovoltaic Applications, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg: Oldenburg, 2012.
- (57) Aldakov, D.; Lefrançois, A.; Reiss, P. Ternary and Quaternary Metal Chalcogenide Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3756.
- (58) Tiong, V. T.; Zhang, Y.; Bell, J.; Wang, H. Phase-Selective Hydrothermal Synthesis of Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystals: The Effect of the Sulphur Precursor. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4306.
- (59) Liu, W. C.; Guo, B. L.; Wu, X. S.; Zhang, F. M.; Mak, C. L.; Wong, K. H. Facile Hydrothermal Synthesis of Hydrotropic Cu₂ZnSnS₄ Nanocrystal Quantum Dots: Band-Gap Engineering and Phonon Confinement Effect. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3182.
- (60) Camara, S. M.; Wang, L.; Zhang, X. Easy Hydrothermal Preparation of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Nanoparticles for Solar Cell Application. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 495401.
- (61) Asokan, S.; Krueger, K. M.; Colvin, V. L.; Wong, M. S. Shape-Controlled Synthesis of CdSe Tetrapods Using Cationic Surfactant Ligands. *Small* **2007**, *3*, 1164–1169.

- (62) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONODISPERSE NANOCRYSTALS AND PACKED NANOCRYSTAL ASSEMBLIES. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
- (63) Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8844–8850.
- (64) Løver, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. Functionalization and Capping of a CdS Nanocluster: A Study of Ligand Exchange by Electrospray Mass Spectrometry. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1878–1886.
- (65) Løver, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. Electrospray Mass Spectrometry of Thiophenolate-Capped Clusters of CdS, CdSe, and ZnS and of Cadmium and Zinc Thiophenolate Complexes: Observation of Fragmentation and Metal, Chalcogenide, and Ligand Exchange Processes. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3711–3723.
- (66) Warner, M. G.; Reed, S. M.; Hutchison, J. E. Small, Water-Soluble, Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles Synthesized by Interfacial Ligand Exchange Reactions. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3316–3320.
- (67) Lin, X. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. Ligand-Induced Gold Nanocrystal Superlattice Formation in Colloidal Solution. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 198–202.
- (68) Kruszynska, M.; Knipper, M.; Kolny-Olesiak, J.; Borchert, H.; Parisi, J. Charge Transfer in Blends of P3HT and Colloidally Prepared CuInS₂ Nanocrystals. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 7374–7377.
- (69) Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Warmoth, E. K.; Chen, S.; Hartshorn, C. M.; Krishnamurthy, V. M.; Forbes, M. D. E.; Murray, R. W. Gateway Reactions to Diverse, Polyfunctional Monolayer-Protected Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845–4849.
- (70) Costi, R.; Saunders, A. E.; Banin, U. Colloidal Hybrid Nanostructures: A New Type of Functional Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 4878–4897.
- (71) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. Synthesis, Properties and Perspectives of Hybrid Nanocrystal Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195–1208.
- (72) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5*, 154–168.
- (73) Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466–11467.
- (74) Cassette, E.; Pons, T.; Bouet, C.; Helle, M.; Bezdetnaya, L.; Marchal, F.; Dubertret, B. Synthesis and Characterization of Near-Infrared Cu–In–Se/ZnS Core/Shell Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chem. Mater.* **2010**, 101019134405004.
- (75) Song, W.-S.; Yang, H. Efficient White-Light-Emitting Diodes Fabricated from Highly Fluorescent Copper Indium Sulfide Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2012**, 120503152238006.
- (76) Li, L.; Pandey, A.; Werder, D. J.; Khanal, B. P.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1176,1179.

- (77) Booth, M.; Brown, A. Determining the Concentration of CuInS₂ Quantum Dots from the Size-Dependent Molar Extinction Coefficient. *Chem. Mater.* **2012**, 2–6.
- (78) Rubahn, H.-G. *Nanophysik Und Nanotechnologie*; second.; Teubner Verlag: Wiesbaden, 2004.
- (79) Li, L.; Zhang, Q.; Ding, Y.; Cai, X.; Gu, S.; Cao, Z. Application of L-Cysteine Capped Core-shell CdTe/ZnS Nanoparticles as a Fluorescence Probe for Cephalexin. *Anal. Methods* **2014**, 6, 2715.
- (80) Aboulaich, A.; Michalska, M.; Schneider, R.; Potdevin, A.; Deschamps, J.; Deloncle, R.; Chadeyron, G.; Mahiou, R. Ce-Doped YAG Nanophosphor and Red Emitting CuInS₂/ZnS Core/shell Quantum Dots for Warm White Light-Emitting Diode with High Color Rendering Index. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 252–258.
- (81) Saunders, A. E.; Popov, I.; Banin, U. Synthesis of Hybrid CdS-Au Colloidal Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25421–25429.
- (82) Mokari, T.; Rothenberg, E.; Popov, I.; Costi, R.; Banin, U. Selective Growth of Metal Tips onto Semiconductor Quantum Rods and Tetrapods. *Science* **2004**, 304, 1787–1790.
- (83) Dimitrijević, N. M.; Rajh, T.; Ahrenkiel, S. P.; Nedeljković, J. M.; Mičić, O. I.; Nozik, A. J. Charge Separation in Heterostructures of InP Nanocrystals with Metal Particles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18243–18249.
- (84) Menagen, G.; Macdonald, J. E.; Shemesh, Y.; Popov, I.; Banin, U. Au Growth on Semiconductor Nanorods: Photoinduced versus Thermal Growth Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17406–17411.
- (85) Kamat, P. V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters †. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18737–18753.
- (86) Universität Bayreuth. Chemische Grundlagen der Farbfotografie <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/farbfotografie/farbfoto.htm>.
- (87) Baumann, E. Fotografie - Belichtung und Entwicklung <http://www.elmar-baumann.de/fotografie/fotobuch/node14.html>.
- (88) Fouassier, J. P.; Ruhlmann, D.; Erddalane, A. Photoinduced Polymerization Reactions in the Presence of Light Stabilizers: Reactivity of the Photoinitiator in Solution and in Bulk. *Macromolecules* **1993**, 26, 721–728.
- (89) Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. Photoinduced Controlled Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 58–62.
- (90) Zhang, X.; Xu, S.; Li, M.; Shen, Y.; Wei, Z.; Wang, S.; Zeng, Q.; Wang, C. Photo-Induced Polymerization and Isomerization on the Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8950–8955.
- (91) Lemieux, V.; Branda, N. R. Reactivity-Gated Photochromism of 1,2-Dithienylethenes for Potential Use in Dosimetry Applications. *Org. Lett.* **2005**, 7, 2969–2972.

- (92) Takeshita, M.; Uchida, K.; Irie, M. Novel Saccharide Tweezers with a Diarylethene Photoswitch. *Chem. Commun.* **1996**, 1807.
- (93) Nguyen, T.-V.; Wu, J. C. S. Photoreduction of CO₂ in an Optical-Fiber Photoreactor: Effects of Metals Addition and Catalyst Carrier. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 335, 112–120.
- (94) Berr, M.; Vaneski, A.; Susha, A. S.; Rodríguez-Fernández, J.; Döblinger, M.; Jäckel, F.; Rogach, A. L.; Feldmann, J. Colloidal CdS Nanorods Decorated with Subnanometer Sized Pt Clusters for Photocatalytic Hydrogen Generation. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 093108.
- (95) Müller, B. R.; Majoni, S.; Meissner, D.; Memming, R. Photocatalytic Oxidation of Ethanol on Micrometer- and Nanometer-Sized Semiconductor Particles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, 151, 253–265.
- (96) Fachgruppe Fotochemie - GDCh <https://www.gdch.de/index.php?id=117>.
- (97) Mills, A.; Le Hunte, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, 108, 1–35.
- (98) Yola, M. L.; Eren, T.; Atar, N. A Novel Efficient Photocatalyst Based on TiO₂ Nanoparticles Involved Boron Enrichment Waste for Photocatalytic Degradation of Atrazine. *Chem. Eng. J.* **2014**, 250, 288–294.
- (99) Kavitha, S. R.; Umadevi, M.; Janani, S. R.; Balakrishnan, T.; Ramanibai, R. Fluorescence Quenching and Photocatalytic Degradation of Textile Dyeing Waste Water by Silver Nanoparticles. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 127, 115–121.
- (100) Nong, H. N.; Gan, L.; Willinger, E.; Teschner, D.; Strasser, P. IrO_x Core-Shell Nanocatalysts for Cost- and Energy-Efficient Electrochemical Water Splitting. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2955.
- (101) Yu, X.; Shavel, A.; An, X.; Luo, Z.; Ibáñez, M.; Cabot, A. Cu₂ZnSnS₄-Pt and Cu₂ZnSnS₄-Au Heterostructured Nanoparticles for Photocatalytic Water Splitting and Pollutant Degradation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9236–9239.
- (102) Zhang, Y.; Ligthart, D. A. J. M.; Quek, X.-Y.; Gao, L.; Hensen, E. J. M. Influence of Rh Nanoparticle Size and Composition on the Photocatalytic Water Splitting Performance of Rh/graphitic Carbon Nitride. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 11537–11546.
- (103) Pelizzetti, E.; Minero, C. Mechanism of the Photo-Oxidative Degradation of Organic Pollutants over TiO₂ Particles. *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 47–55.
- (104) Uni Kiel. Sonnenspektrum http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/kap_6/illustr/t6_4_1.html.
- (105) Das Sonnenspektrum - physikalische Grundlagen http://www.iundm.de/lars/2_Grundlagen.htm.
- (106) Kundu, J.; Pradhan, D. Controlled Synthesis and Catalytic Activity of Copper Sulfide Nanostructured Assemblies with Different Morphologies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 1823–1834.

- (107) Fischer, C.-H.; Lilie, J.; Weller, H.; Katsikas, L.; Henglein, A. Photochemistry of Colloidal Semiconductors 29. Fractionation of CdS Sols of Small Particles by Exclusion Chromatography. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1989**, *93*, 61–64.
- (108) Howe, R. F. Recent Developments in Photocatalysis. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* **2008**, *6*, 55–84.
- (109) Chai, B.; Peng, T.; Zeng, P. Template-Free Hydrothermal Synthesis of ZnIn₂S₄ Floriated Microsphere as an Efficient Photocatalyst for H₂ Production under Visible-Light Irradiation. *J. Phys. ...* **2011**, *115*, 6149–6155.
- (110) Peng, S.; Li, L.; Wu, Y.; Jia, L.; Tian, L. L.; Srinivasan, M.; Ramakrishna, S.; Yan, Q.; Mhaisalkar, S. G. Size-and Shape-Controlled Synthesis of ZnIn₂S₄ Nanocrystals with High Photocatalytic Performance. *CrystEngComm* **2013**, 1922.
- (111) Shi, L.; Yin, P.; Dai, Y. Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnIn₂S₄ Nanotubes and Nanowires. *Langmuir* **2013**, *29*, 12818–12822.
- (112) Chen, Y.; Huang, R.; Chen, D.; Wang, Y.; Liu, W.; Li, X.; Li, Z. Exploring the Different Photocatalytic Performance for Dye Degradations over Hexagonal ZnIn₂S₄ Microspheres and Cubic ZnIn₂S₄ Nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*, 2012, *4*, 2273–2279.
- (113) Gao, C.; Li, X.; Zhu, X.; Chen, L.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Duan, H.; Xie, E. Branched Hierarchical Photoanode of Titanium Dioxide Nanoneedles on Tin Dioxide Nanofiber Network for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* **2014**, *264*, 15–21.
- (114) Farbstoffsolarzellen https://www.fmf.uni-freiburg.de/projekte/pg_energie/solar/farbstoffsolarzellen.
- (115) Praus, P.; Svoboda, L.; Tokarský, J.; Hospodková, A.; Klemm, V. Core/shell CdS/ZnS Nanoparticles: Molecular Modelling and Characterization by Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *292*, 813–822.
- (116) Thongkasee, P.; Thangthong, A.; Janthasing, N.; Sudyoasuk, T.; Namuangruk, S.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Promarak, V. Carbazole-Dendrimer-Based Donor- π -Acceptor Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of the Size of the Carbazole Dendritic Donor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8212–8222.
- (117) Qin, P.; Fang, G.; Ke, W.; Cheng, F.; Zheng, Q.; Wan, J.; Lei, H.; Zhao, X. In Situ Growth of Double-Layer MoO₃/MoS₂ Film from MoS₂ for Hole-Transport Layers in Organic Solar Cell. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2742.
- (118) Nakayama, Y.; Nguyen, T. L.; Ozawa, Y.; Machida, S.; Sato, T.; Tokairin, H.; Noguchi, Y.; Ishii, H. Complete Demonstration of the Valence Electronic Structure Inside a Practical Organic Solar Cell Probed by Low Energy Photoemission. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, n/a–n/a.
- (119) Lin, C.-F.; Nichols, V. M.; Cheng, Y.-C.; Bardeen, C. J.; Wei, M.-K.; Liu, S.-W.; Lee, C.-C.; Su, W.-C.; Chiu, T.-L.; Han, H.-C.; *et al.* Chloroboron subphthalocyanine/C₆₀ Planar Heterojunction Organic Solar Cell with N,N-Dicarbazolyl-3,5-Benzene Blocking Layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *122*, 264–270.

- (120) Noone, K. M.; Anderson, N. C.; Horwitz, N. E.; Munro, A. M.; Kulkarni, A. P.; Ginger, D. S. Absence of Photoinduced Charge Transfer in Blends of PbSe Quantum Dots and Conjugated Polymers. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1345–1352.
- (121) Jiang, X.; Schaller, R. D.; Lee, S. B.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I.; Zakhidov, A. A. PbSe Nanocrystal/conducting Polymer Solar Cells with an Infrared Response to 2 Micron. *J. Mater. Res.* **2011**, *22*, 2204–2210.
- (122) Radychev, N.; Scheunemann, D.; Kruszynska, M.; Frevert, K.; Miranti, R.; Kolny-Olesiak, J.; Borchert, H.; Parisi, J. Investigation of the Morphology and Electrical Characteristics of Hybrid Blends Based on poly(3-Hexylthiophene) and Colloidal CuInS₂ Nanocrystals of Different Shapes. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 3154–3164.
- (123) Ye, C.; Regulacio, M. D.; Lim, S. H.; Xu, Q.-H.; Han, M.-Y. Alloyed (ZnS)_x(CuInS₂)(1-x) Semiconductor Nanorods: Synthesis, Bandgap Tuning and Photocatalytic Properties. *Chemistry* **2012**, *18*, 11258–11263.
- (124) Hesse, M.; H. Meier; Zehe, B. *Spektroskopische Methoden Der Organischen Chemie*; 7.Edition ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2005.
- (125) Liu, Q.; Lu, W.; Ma, A.; Tang, J.; Lin, J.; Fang, J. Study of Quasi-Monodisperse In₂O₃ Nanocrystals: Synthesis and Optical Determination. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5276–5277.
- (126) Johnson, A. R.; Lee, S.; Klein, J.; Kanicki, J. Absolute Photoluminescence Quantum Efficiency Measurement of Light-Emitting Thin Films Absolute Photoluminescence Quantum Efficiency Measurement of Light-Emitting Thin Films. *Am. Inst. Phys.* **2012**, 096101.
- (127) Zhou, B.; Hermans, S.; Somorijai, G. A. *Nanotechnology in Catalysis - Volume II*; 1. Edition.; Springer: New York, 2004.
- (128) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Springer US: Boston, MA, 2009.
- (129) Li, T.-L. T.; Lee, Y.-L. Y.; Teng, H. High-Performance Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on Sensitization with CuInS₂ Quantum dots/CdS Heterostructure. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5315.
- (130) Nam, D.-E.; Song, W.-S.; Yang, H. Facile, Air-Insensitive Solvothermal Synthesis of Emission-Tunable CuInS₂/ZnS Quantum Dots with High Quantum Yields. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18220.
- (131) Deng, D.; Chen, Y.; Cao, J.; Tian, J.; Qian, Z. High-Quality CuInS₂/ZnS Quantum Dots for in Vitro and in Vivo Bioimaging. *Chem. Mater.* **2012**, 3029–3037.
- (132) Zhu, H.; Lian, T. Wavefunction Engineering in Quantum Confined Semiconductor Nanoheterostructures for Efficient Charge Separation and Solar Energy Conversion. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9406.
- (133) Van de Walle, C. G.; Neugebauer, J. Universal Alignment of Hydrogen Levels in Semiconductors, Insulators and Solutions. *Nature* **2003**, *423*, 626–628.

- (134) Kruszynska, M.; Borchert, H. Synthesis and Shape Control of CuInS₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15976–15986.
- (135) Pan, D.; An, L.; Sun, Z.; Hou, W.; Yang, Y.; Yang, Z.; Lu, Y. Synthesis of Cu-In-S Ternary Nanocrystals with Tunable Structure and Composition. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5620–5621.
- (136) Uni Ulm. Halbleiter - Grundlagen http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/physikalischeelektronik/phys_elektr/phys_elektrse10.html.
- (137) Bergmann, L.; Schaefer, C. *Lehrbuch Der Experimentalphysik 6. Festkörper*; Walter de Gruyter, 2005; p. 998.
- (138) Khemiri, N. Synthesis and Characterization of CuIn_{2n+1}S_{3n+2} (with N = 0, 1, 2, 3 and 5) Powders. *Open J. Synth. Theory Appl.* **2013**, *02*, 33–37.
- (139) Varela, M.; Bertran, E. Optical Properties of Co-Evaporated CuInSe₂ Thin Films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1986**, *127*.
- (140) Zhong, H.; Lo, S. S.; Mirkovic, T.; Li, Y. Y.; Ding, Y.; Scholes, G. D. Noninjection Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Pyramidal CuInS₂ Nanocrystals and Their Size-Dependent Properties. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5253–5262.
- (141) Pan, D.; Wang, X.; Zhou, Z. H.; Chen, W.; Xu, C.; Lu, Y. Synthesis of Quaternary Semiconductor Nanocrystals with Tunable Band Gaps. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2489–2493.
- (142) Komarala, V. K.; Xie, C.; Wang, Y.; Xu, J.; Xiao, M. Time-Resolved Photoluminescence Properties of CuInS₂/ZnS Nanocrystals: Influence of Intrinsic Defects and External Impurities. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 124314.
- (143) Beaune, G. G.; Tamang, S.; Bernardin, A.; Bayle-Guillemaud, P.; Fenel, D.; Schoehn, G.; Vinet, F.; Reiss, P.; Texier, I. Luminescence of Polyethylene Glycol Coated CdSeTe/ZnS and InP/ZnS Nanoparticles in the Presence of Copper Cations. *Chemphyschem* **2011**, *12*, 2247–2254.
- (144) Zhong, H.; Lo, S. S.; Mirkovic, T.; Li, Y. Y.; Ding, Y.; Scholes, G. D. Noninjection Gram-Scale Synthesis of Monodisperse Pyramidal CuInS₂ Nanocrystals and Their Size-Dependent Properties. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5253–5262.
- (145) Seo, W.; Otsuka, R.; Okuno, H.; Ohta, M.; Koumoto, K. Thermoelectric Properties of Sintered Polycrystalline ZnIn₂S₄. *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 4176–4181.
- (146) Chen, Y.; Hu, S.; Liu, W.; Chen, X.; Wu, L.; Wang, X.; Liu, P.; Li, Z. Controlled Syntheses of Cubic and Hexagonal ZnIn₂S₄ Nanostructures with Different Visible-Light Photocatalytic Performance. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2607–2613.
- (147) Mei, Z.; Ouyang, S.; Tang, D.-M. D.; Kako, T.; Golberg, D.; Ye, J. An Ion-Exchange Route for the Synthesis of Hierarchical In₂S₃/ZnIn₂S₄ Bulk Composite and Its Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2687–2690.

- (148) Tang, J.; Konstantatos, G.; Hinds, S.; Myrskog, S.; Pattantyus-abraham, A. G.; Clifford, J.; Sargent, E. H. Heavy-Metal-Free Solution-Processed Nanoparticle-Based Photodetectors: Doping of Intrinsic Vacancies Enables Engineering. *ACS Nano* **2009**, *3*, 331–338.
- (149) Tang, J.; Konstantatos, G.; Hinds, S.; Myrskog, S.; Pattantyus-abraham, A. G.; Clifford, J.; Sargent, E. H. Heavy-Metal-Free Solution-Processed Nanoparticle-Based Photodetectors: Doping of Intrinsic Vacancies Enables Engineering. *ACS Nano* **2009**, *3*, 331–338.
- (150) Shen, S.; Zhao, L.; Zhou, Z.; Guo, L. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution over Cu-Doped ZnIn₂S₄ under Visible Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16148–16155.
- (151) Datta, A.; Panda, S. K.; Ganguli, D.; Mishra, P.; Chaudhuri, S. In₂S₃ Micropompons and Their Conversion to In₂O₃ Nanobipyramids: Simple Synthesis Approaches and Characterization. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 163–169.
- (152) Gasanly, N. M.; Özkan, H.; Aydinli, A.; Yilmaz, İ. Temperature Dependence of the Raman-Active Phonon Frequencies in Indium Sulfide. *Solid State Commun.* **1999**, *110*, 231–236.
- (153) Selishcheva, E.; Parisi, J.; Kolny-Olesiak, J. Copper-Assisted Shape Control in Colloidal Synthesis of Indium Oxide Nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 711.
- (154) Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 69–96.
- (155) Zhang, D.; Li, G.; Wang, F.; Yu, J. C. Green Synthesis of a Self-Assembled Rutile Mesocrystalline Photocatalyst. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1759.
- (156) Bastús, N.; Comenge, J.; Puntès, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 Nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* **2011**, 1–9.
- (157) Goulet, P. P. J. G.; Bourret, G. G. R.; Lennox, R. B. Facile Phase Transfer of Large, Water-Soluble Metal Nanoparticles to Nonpolar Solvents. *Langmuir* **2012**, *28*, 2909–2913.
- (158) Ye, X.; Jin, L.; Caglayan, H.; Chen, J.; Xing, G.; Zheng, C.; Doan-Nguyen, V.; Kang, Y.; Engheta, N.; Kagan, C. R.; *et al.* Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2804–2817.
- (159) Xu, Y.; Li, Q. Heterostructured CIGS-Au Nanoparticles: From Au-CIGS Side-by-Side Structure to Au-core/CIGS-Shell Configuration. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3238–3243.

10 Anhang

Verwendete Chemikalien und deren H- und P-Sätze und Symbole

Aufbau der H- und P-Sätze

Hxyz / Pxyz

H / P – Gefahrenhinweise (H) / Sicherheitshinweise (P)

X – Einteilung in unterschiedliche Themenbereiche (z.B. Physikalische Gefahren, Prävention)

YZ – Fortlaufende Nummer innerhalb eines Themenbereichs

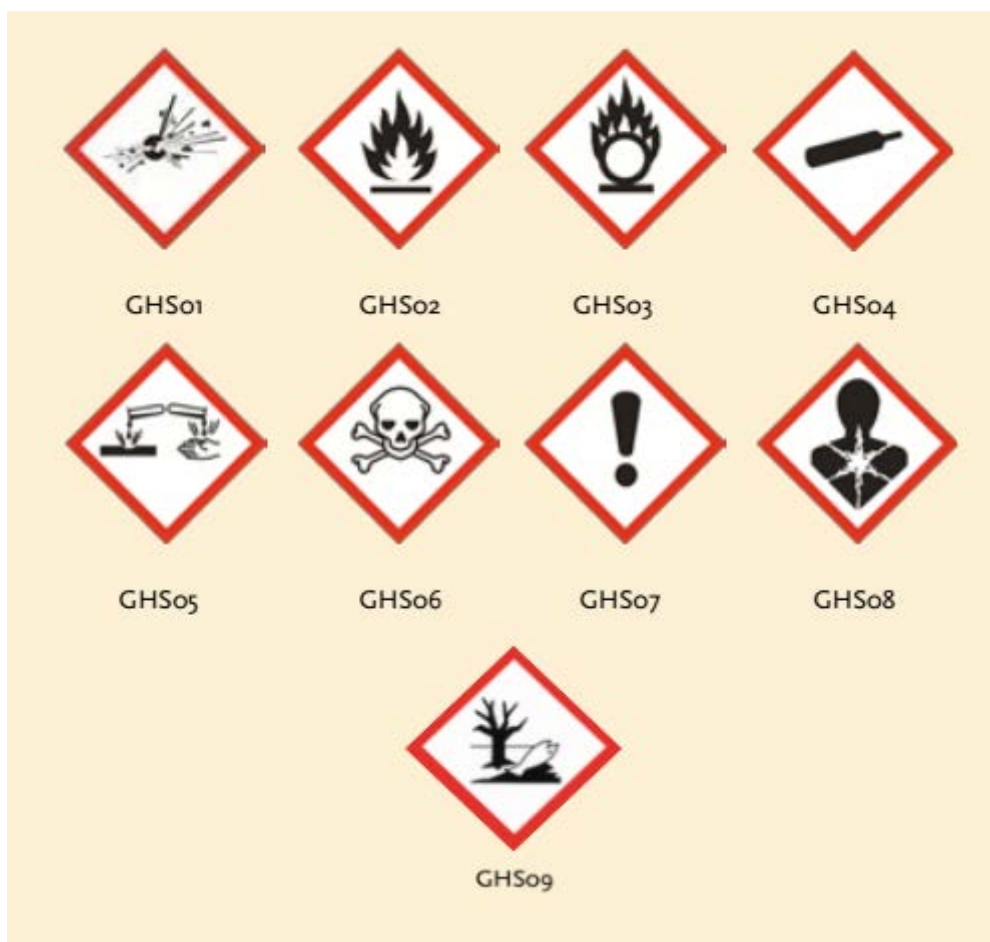


Abbildung 10-1: Symbole des GHS, die auf Chemikalien zu finden sind.

Verwendete Chemikalien

1-Dodecanthiol

Symbol: Korrosiv GHS05, Umweltschädigend GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H314-H410

Sicherheitshinweis: P273-P280-P305 + P351 + P338-P310-P501

tert-Dodecanthiol

Symbol: Reizend GHS07, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H314-H319-H410

Sicherheitshinweis: P273-P305 + P351 + P338P501

1-Octadecen

Symbol: Gesundheitsschädlich GHS08

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H304

Sicherheitshinweis: P301 + P310-P331

Chloroform-d

Symbol: Reizend GHS07, Gesundheitsschädlich GHS08

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H302-H315-H351-H373

Sicherheitshinweis: P281

Kupfer(I)acetat

Symbol: Reizend GHS07

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H315-H319-H335

Sicherheitshinweis: P261-P305 + P351 + P338

Ethanol

Symbol: Entzündlich GHS02

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H225

Sicherheitshinweis: P210

n-Hexan

Symbol: Entzündlich GHS02, Reizend GHS07, Gesundheitsschädlich GHS08, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H225-H304-H315-H336-H361f-H373-H411

Sicherheitshinweis: P210-P261-P273-P281-P301 + P310-P331

Indium(III)acetat

Symbol: Reizend GHS07

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H315-H319-H335

Sicherheitshinweis: P261-P305 + P351 + P338

Oleylamin

Symbol: Ätzend GHS05, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H314-H400

Sicherheitshinweis: P273-P280-P305 + P351 + P338-P310

Zink(II)acetat-dihydrat

Symbol: Reizend GHS07, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Achtung

Gefahrenhinweis: H302+H410

Sicherheitshinweis: P262+P273

Indium(III)chlorid

Symbol: Reizend GHS07, Ätzend GHS05

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H302-314

Sicherheitshinweis: P260-302-301+P330+P331-303+P361+P353-305+P351+P338-405-501

Kupfer(I)chlorid

Symbol: Reizend GHS07, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Achtung

Gefahrenhinweis: H302+H314

Sicherheitshinweis: P273

Zink(II)chlorid

Symbol: Ätzend GHS05, Reizend GHS07, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H302+H314+H335+H410

Sicherheitshinweis: P273+P280+P301+330+331+P305+351+338+P309+310

Myristinsäure

Symbol: -

Signalwort: -

Gefahrenhinweis: -

Sicherheitshinweis: -

Kaliumhydroxid

Symbol: Ätzend GHS05, Reizend GHS07

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H290+H302+H314

Sicherheitshinweis: P280+P301+330+331+P305+351+338+P309+310

Ammoniumsulfid (Lösung in H₂O)

Symbol: Entzündlich GHS02, Ätzend GHS05, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H226+H314+H400+EUH031

Sicherheitshinweis: P273+P280+P305+351+338+P310

Natriumsulfid

Symbol: Ätzend GHS05, Giftig GHS06, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H302+H311+H314+H400

Sicherheitshinweis: P260+P303+361+353+P305+351+338+P361+P405+P501

Kupfer(I)iodid

Symbol: Ätzend GHS05, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Achtung

Gefahrenhinweis: H302+H315+H319+H335+H410

Sicherheitshinweis: P261+P273+P305+351+338+P501

Gold(III)chlorid

Symbol: Ätzend GHS05

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H314

Sicherheitshinweis: P260+P301+330+331+P303+361+353+P305+351+338+P405+P501

Tetrachlorogold(III)-säure

Symbol: Ätzend GHS05, Reizend GHS07

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H314+H317

Sicherheitshinweis: P280+P301+330+331+P302+352+P305+351+338+P309+310

Ölsäure

Symbol: -

Signalwort: -

Gefahrenhinweis: -

Sicherheitshinweis: -

Zinkstearat

Symbol: -

Signalwort: -

Gefahrenhinweis: -

Sicherheitshinweis: -

Zink(II)nitrat-hexahydrat

Symbol: Brandfördernd GHS03, Reizend GHS07, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H272+H302+H315+H319+H335+H410

Sicherheitshinweis: P273+P302+352+P305+351+338

Zinkdithiocarbamat (Zineb)

Symbol: Reizend GHS07

Signalwort: Achtung

Gefahrenhinweis: H317+H335

Sicherheitshinweis: P261+P280

Dodecylamin

Symbol: Ätzend GHS05, Reizend GHS07, Umweltschädlich GHS09

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H302+H314+H400+H290

Sicherheitshinweis: P280+P273+P301+330+331+P309+310

Didodecyldimethylammoniumbromid

Symbol: Reizend GHS07

Signalwort: Achtung

Gefahrenhinweis: H315+H319+H335

Sicherheitshinweis: P361+P305+351+338

Toluol

Symbol: Entzündlich GHS02, Gesundheitsschädlich GHS08, Reizend GHS07

Signalwort: Gefahr

Gefahrenhinweis: H225+H361d+H304+H373+H315+H336

Sicherheitshinweis: P210+P301+310+P331+P302+352

H- und P-Sätze (ausgeschrieben)

H200-Reihe: Physikalische Gefahren

- 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.
- 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 in Brand geraten.
- 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-Reihe: Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefahr 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 Augenschäden.
- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.
- H319 Verursacht schwere Augenreizung.
- H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331 Giftig bei Einatmen.
- H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden 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>.
- H350i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
- H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen <konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt><Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
- H360F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H360D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360FD Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann 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.
- H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen <konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>
- H361f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.

H370 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 Expositionsweg besteht>.

H373 Kann die Organe schädigen <alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.

H400-Reihe: Umweltgefahren

H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.

H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

H413 Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente (EUH-Sätze)

EUH 001 In trockenem Zustand explosiv.

EUH 006 Mit und ohne Luft explosionsfähig.

EUH 014 Reagiert heftig mit Wasser.

EUH 018 Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf / Luft-Gemische bilden.

EUH 019 Kann explosionsfähige Peroxide bilden.

EUH 044 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.

EUH 029 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.

EUH 031 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.

EUH 032 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.

EUH 066 Wiederholte Kontakte kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

EUH 070 Giftig bei Berührung mit den Augen.

EUH 071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.

EUH 059 Die Ozonschicht schädigend.

EUH 201/ Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.

EUH 201 A Achtung! Enthält Blei.

EUH 202 Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.

EUH 203 Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

EUH 204 Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

EUH 205 Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

EUH 206 Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.

EUH 207 Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.

EUH 208 Enthält <Name des sensibilisierenden Stoffes>. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.

EUH 209/ Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.

209 A Kann bei Verwendung entzündbar werden.

EUH 210 Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.

EUH 401 Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

Synthesevarianten

ZnS/CuInS₂

Tabelle 10-1: Übersicht der ZnS/CuInS₂ Synthesen und Aufschlüsselung in ein allgemeines Variationsschema

Zinkprecursor	Kupferprecursor	Zinkmenge [g]	ODE [mL]	Dodecanthiol (1/t) [μL]	#Ansätze
ZnAc ₂	CuCl	0,065	20	100/700	3
		0,045	14	100/700	1
			10	100/700	10
				250/700	2
				700/700	3
				1400/700	1
			4	100/700	1
				700/1400	1
		0,02	4	50/350	1
		Myristinsäure	Ölsäure [mL]	Dodecanthiol (1/t) [mL]	#Ansätze
	CuAc	nein	0	0,25/1,75	18
				0/10	5
				5/5	1
				0/5	3
			0,9	0/10	1
			1,6	0,25/2,5	1
			16	0,25/2,5	15
		ja	0	0/10	1
			0,9	0/20	1
		TOPO		Dodecanthiol (1/t) [mL]	#Ansätze
Zn-Stearat	CuI	nein		0/6	3
				0,5/5	3
	CuAc	ja		0,4/2,75	7
				0,95/6,75	1
				0,25/1,75	3
				Zn-Zugabe-Temperatur [°C]	
Zn-DTC				180°C	2
				RT	2

ZnS@ZnS/CuInS₂Tabelle 10-2: Übersicht der ZnS@ZnS/CuInS₂ Synthesen und Aufschlüsselung in ein allgemeines Variationsschema

Ölsäure	Dodecanthiol (1/t) [mL]	Zinkmenge [g]	Zugabedauer [min]	#Ansätze
nein	0/0	2,5	5	1
	0,3/0	0,3	1	1
	0,3/0	1,9	1	1
	0,3/0	3,8	1	1
	0,3/0	0,3	5	2
	0,3/0	0,6	5	2
	0,3/0	1,5	5	3
	0,3/0	0,3	7	1
	0,3/0	0,6	7	1
	0,5/0	2,5	2,5	1
	1/0	2,6	4	1
	1/0	0,3	5	1
	1/0	0,6	5	1
	1/0	1,5	5	6
	1/0	1,5	6	1
	1/0	0,3	7	1
	1/0	3,8	40	1
ja	0,3/0	0,3	7	1
	0,3/0	0,6	7	1
	1/0	1,5	10	2

ZnIn₂S₄Tabelle 10-3: Übersicht der ZnIn₂S₄ Synthesen und Aufschlüsselung in ein allgemeines Variationsschema

Dodecanthiol (1/t) [mL]	Ölsäure [mL]	Zinkmenge [g]	# Ansätze
0,25/2,5	1,6	0	1
		0,20	1
	1	0,001	1
	2	0,007	7
		0,05	1
		0,1	5
		0,15	4
		0,25	1
0/3	2	0,10	1
0,28/3,25	2	0,2	1
0,29/3,5	2	0,2	1
0,25/3	2	0,10	1
		0,20	1
0,3/3	2	0	3
		0,0125	1
		0,025	1
		0,05	4
		0,10	7
		0,15	2
		0,20	6
		0,25	3
		0,30	6

Komplette Liste der Veröffentlichungen und Konferenzen

Veröffentlichungen

- B. Kempken, V. Dzheganyan, D. R. T. Zahn, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, **Synthesis and Photocatalytic Behavior of ZnIn_2S_4 Nanoplates**, JACS (in Vorbereitung)
- B. Kempken, J. Lie, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, **Synthesis of $\text{ZnS}/\text{CuInS}_2$ alloyed Nanorods** (in Vorbereitung)
- B. Kempken, M. Wark, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, **Photochemical and Photocatalytic Behavior of ZnIn_2S_4 Nanoplates** (in Vorbereitung)
- N. Radychev, B. Kempken, C. Krause, J. Li, J. Kolny-Olesiak, H. Borchert, J. Parisi, **Application of ZCIS nanorods in hybrid photovoltaics** (in Vorbereitung)
- B. Kempken, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, **Size control of alloyed CuInS_2 -ZnS nanoflowers**, Zeitschrift für Naturforschung A (eingereicht)

Konferenzen

- B. Kempken, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak; **Size/Shape-control of monodisperse ternary Cu-In-S nanoparticles and core-shell-structures of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$** , Bunsentagung 2012, Leipzig (Deutschland), 17.-19. Mai 2012 (Posterpräsentation).
- B. Kempken, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak; **Core-shell-structures of $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ nanorods and CuInS_2 -Au-linking via polyelectrolytes**, Bunsentagung 2013, Karlsruhe (Deutschland), 9.-11. Mai 2013 (Posterpräsentation).
- B. Kempken, J. Parisi und J. Kolny-Olesiak; **Synthesis of ZnIn_2S_4 nanosheets, their tunable photoluminescence and photochemical properties**, Bunsentagung 2014, Hamburg (Deutschland), 29.-31. Mai 2014 (mündliche Präsentation).
- B. Kempken, N. Radychev, C. Krause, J. Li, H. Borchert, J. Kolny-Olesiak, and J. Parisi; **Alloyed zinc sulfide - copper indium disulfide nanocrystals for application in hybrid photovoltaics**, Frühjahrstagung der DPG 2014, Dresden (Deutschland), 30. März – 4. April 2014 (mündliche Präsentation).

Curriculum vitae

Name: Björn Kempken
 Geburtsdatum: 21.09.1985
 Geburtsort: Moers, Deutschland
 Familienstand: ledig

Ausbildung

Grundschule, Gymnasium Rheinkamp, Moers Abschluss: Abitur	1992-2005
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Studiengang Chemie Abschlüsse: Bachelor und Master of Science	Nov. 2005 – Sep.2010
Promotion an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Parisi und Frau Apl.-Prof. Dr. Joanna Kolny- Olesiak	Feb. 2011 – Heute

Beruflicher Werdegang

Momac Maschinenbau, Moers – ungelernte Aushilfe, Tätigkeit erfolgte während der vorlesungsfreien Zeit	Aug. 2005 – Nov. 2009
Peak, Ebslöh GmbH, Velbert – Mitarbeiter QM, Tätigkeit erfolgte während der vorlesungsfreien Zeit	Aug.2009 – Sep. 2009
Universität Oldenburg – wissenschaftl. Mitarbeiter, Vollzeit	Feb. 2011 – Heute

Lehrerfahrungen

Universität Oldenburg – Grundpraktikum Chemie für Nebenfächler	SoSe 2010
Universität Oldenburg – F-Praktikum Nanochemie, jeweils im Sommersemester	Feb. 2011 – Heute

weitere Qualifikationen:

Sachkenntnis nach §5 der ChemikalienverbotsVO

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den

.....

Björn Kempken