Universität Hamburg

Department Chemie

Synthese von Cadmiumsulfid-Nanoteilchen und ihre Anbindung an moderne Kohlenstoffmodifikationen

Diplomarbeit

Department Chemie

Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Michels

August 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis August 2009 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Klinke am Institut der Physikalischen Chemie der Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, durchgeführt.

1. Gutachter: JProf. Dr. Chr. Klinke
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Mews

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
2. Theorie 3
2.1. Halbleiternanopartikel 3
2.1.1. Synthese 5
2.1.2. Wachstum von Nanopartikeln 6
2.2. Cadmiumsulfid-Nanopartikel 8
2.2.1. Allgemeines 8
2.2.2. Synthese 8
2.3. Kohlenstoffnanoröhrchen 10
2.3.1. Synthese 11
2.3.2. Elektrische Eigenschaften 14
2.3.3. Verwendung 16
2.4. Komposite 17
3. Experimenteller Teil 19
3.1. Chemikalien 19
3.2. Synthese der Cadmiumsulfid-Nanopartikel 19
3.2.1. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:2 19
3.2.2. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:1 20
3.2.3. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 2:1 21
3.2.4. Synthese der Cadmiumsulfid-Kohlenstoffnanoröhrchen Komposite 22
3.2. Charakterisierungsmethoden 22
3.2.1. Transmissionenelektronenmikroskop 22
3.2.2. Pulver-Röntgendiffraktometrie 23
3.2.3. Absorptionsspektroskopie 25
4. Ergebnisse und Diskussion 27
4.1. Synthese der Cadmiumsulfid-Nanopartikel 27
4.1.1. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:2 27
4.1.2. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:1 32
4.1.3. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 2:1 43
4.2. Synthese mit MWCNTs 47
4.3. Synthese mit SWCNTs 51
5. Zusammenfassung 56

5.1. Synthese der CdS-Nanopartikel 56
5.2. Synthese mit Kohlenstoffnanoröhrchen 57
6. Literaturverzeichnis 58
Anhang 61
A. Aufgenommene Röntgendiffraktogramme 61
A.1. Röntgendiffraktogramm für Cadmiumsulfid aus der Synthese 3 61
A.2 Röntgendiffraktogramm für Cadmiumsulfid aus der Synthese 7 62
B. Verwendete Chemikalien 63
C. Risikosätze und Sicherheitshinweise 63
C.1. Gefahrensymbole: 63
C.2. Risikosätze (R-Sätze) 64
C.3. Kombinierte Risikosätze 65
C.4. Sicherheitshinweise (S-Sätze) 67
C.5. Kombinierte Sicherheitshinweise 70

Abkürzungsverzeichnis

CdO	Cadmiumoxid
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (*engl. carbon nanotubes*)
DCE	Dichlorethan
DWCNT	doppelwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (*engl. double wall carbon nanotubes*)
FET	Feldeffekt-Transistor
h	Stunde
M	molar
MeOH	Methanol
min	Minute
MWCNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (*engl.*: *multiwall carbon nanotubes*)
NP	Nanopartikel
ODPA	*n*-Octadecylphosphonsäure
s.o.	siehe oben
SWCNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (*engl.*: *single wall carbon nanotubes*)
TEM	Transmissionenelektronenmikroskop (*engl.*: *high resolution transmission electron microscopy*; HRTEM)
TOP	Tri-*n*-octylphosphan
TOPO	Tri-*n*-octylphosphanoxid
XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie (*engl.*: *X-ray diffraction*)
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung

Nanopartikel werden heutzutage vielseitig eingesetzt. Neben möglichen technischen Anwendungen, wie zum Beispiel in Solarzellen, in LEDs (light-emitting device) und Dioden, in der Sensorik, als Katalysatoren oder bei Transistoren, können sich auch im medizinischen Bereich breite Einsatzmöglichkeiten ergeben.[1, 2]

Cadmiumsulfid (CdS) ist ein II-VI-Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von 2.408 bis 2.420 eV als Feststoff. Halbleitermaterialien haben, im Gegensatz zu Metallen, zwischen ihrem Valenzband und dem Leitungsband eine Energiedifferenz, die als Bandlücke bezeichnet wird. Diese Bandlücke ist charakteristisch für jedes Halbleitermaterial und entspricht einer definierten Energie, die in Elektronenvolt (eV) angegeben wird. Damit freie Ladungsträger entstehen können, müssen die Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Dafür müssen die Elektronen Energie aufnehmen, die sie bei der Photoabsorption durch inelastische Stöße mit Photonen erhalten. Aufgrund des Größenquantisierungseffektes kann die Bandlücke bei Nanopartikeln „eingestellt“ werden, so dass ein vorgegebener Energiebereich der einfallenden Strahlung absorbiert werden kann. Die Cadmiumsulfid-Nanopartikel wurden schon früh auf photovoltaische Effekte hin untersucht und könnten durch die Eigenschaft als Photoabsorber bzw. -emitter in Solarzellen, in LEDs, in flachen Displays und in der Sensorik Anwendung finden.[2-4]

Um die Cadmiumsulfid-Nanopartikel an den Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) anzubinden, wurden oft Fehlstellen in der Oberfläche der CNTs generiert.[3, 5-8] Da diese Vorgehensweise immer mit einer Beschädigung der CNT-Oberfläche einhergeht und somit ihre speziellen elektrischen Eigenschaften beeinträchtigt werden, war es Ziel dieser Arbeit eine *Eintopfsynthese* zu entwickeln, in der sowohl die Cadmiumsulfid-Nanopartikel hergestellt, als auch die Anbindung dieser Partikel an *nicht funktionalisierten* Kohlenstoffnanoröhrchen erfolgen kann.

Kohlenstoffnanoröhrchen können aufgrund ihrer besonderen Struktur metallisches Verhalten aufweisen, wodurch freie Elektronen leicht durch diese Struktur fließen können[5]. Eine solche Bewegung freier Elektronen durch ein CNT entspricht dem elektrischen Strom, der durch ein Kupferkabel fließt. Wird nun in einem Cadmiumsulfid-Nanopartikel, das an solch einem Strom durchflossenes Kohlenstoffnanoröhrchen angebunden ist, ein freibewegliches Elektron

erzeugt, so kann theoretisch ein erhöhter elektrischer Strom gemessen werden. Fließt ein Strom durch ein Kohlenstoffnanoröhrchen, führen seine Elektronen eine Driftbewegung aus. Durch die Photoabsorption von Halbleitermaterialen werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband der Halbleiter angehoben und können so der Driftbewegung der Elektronen in dem CNT folgen. Somit ist die Anzahl der elektrischen Ladungen, die pro Zeiteinheit bewegt werden (was der elektrischen Stromstärke entspricht) erhöht, es fließt also ein erhöhter Strom. Solche Anordnungen werden als Komposite bezeichnet und könnten mit der Eigenschaft, durch Photoabsorption die Stromstärke zu erhöhen, in neuen Solarzellen zum Einsatz kommen.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen wurden an die von Juárez *et al*. angelehnt, da hier pyramidale Cadmiumselenid-Nanopartikel an nicht funktionalisierte CNTs angebunden werden konnten.[9] Bei der während der Synthese erfolgten Transformation der Partikel von kurzen Stäbchen zu pyramidalen Nanopartikel wurde die (001) Facette ausgebildet, die die Anbindung and die CNTs bedingt. Voitekhovisch *et al*. haben ihn ihren Synthesen erfolgreich pyramidale CdS-Nanopartikel herstellen können.[10] Somit war neben der Anbindung der CdS-Nanopartikel ebenfalls die Transformation zur pyramidalen Struktur im Focus der vorliegenden Arbeit.

2. Theorie

2.1. Halbleiternanopartikel

Bei Nanopartikeln (NP) handelt es sich um wenige Nanometer große Einkristalle eines Feststoffes.[13] Je nach verwendeten Grundeinheiten, aus denen die Nanopartikel aufgebaut sind (den Monomeren), können metallische oder halbleitende Nanopartikeln synthetisiert werden.[11, 14] Dem Name nach haben Nanopartikel Dimensionen im Nanometerbereich (10^{-9} m) und es kann zwischen null- (*Dots*), ein- (Stäbe, Drähte, Röhrchen), zwei- (Folien) und dreidimensionalen (*Bulk*) Teilchen unterschieden werden.[11, 14, 15] Abhängig von der Größe und der Form der Nanopartikel weichen ihre physikalischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von denen der entsprechenden makroskopischen Feststoffe ab.[11, 15, 16] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Halbleiternanopartikeln, weshalb im weiteren Verlauf nur auf diese eingegangen wird.

Halbleitermaterialien unterscheiden sich von den metallischen Materialien durch eine Energiedifferenz zwischen dem Valenzband (VB) und dem Leitungsband (LB). Soll sich ein Elektronen frei in dem Halbleitermaterial bewegen, muss dieses durch Absorption von Energie in das Leitungsband angehoben werden. Die Lichtabsorption von Halbleitern ist somit von der Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband abhängig. Durch inelastische Stöße übertragen die Photonen ihre Energie auf die Elektronen des Valenzbands (VB) (Abbildung 2-1). Damit ein Übergang der Elektronen in das Leitungsband (LB) stattfinden kann, muss die übertragene Energie der Photonen mindestens dem Energieunterschied zwischen Valenz- und Leitungsband (E_{gap}) entsprechen. Der Betrag dieses Energieunterschieds wird als Bandlücke bezeichnet und ist charakteristisch für jeden Halbleiter. Durch Absorption eines Photons (γ) ausreichender Energie, kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. In dem ansonsten vollbesetzten Valenzband verbleibt eine Elektronenfehlstelle, die als Loch *h* bezeichnet wird. Dieses Loch kann als ein positiv geladenes Teilchen verstanden werden, das sich ebenfalls durch das Material bewegen kann. Das Elektron und das Loch können entweder als gebundenes Elektron-Loch-Paar vorliegen, als sogenanntes *Exziton*, oder sie können als freie ungebundene Ladungsträger vorliegen.

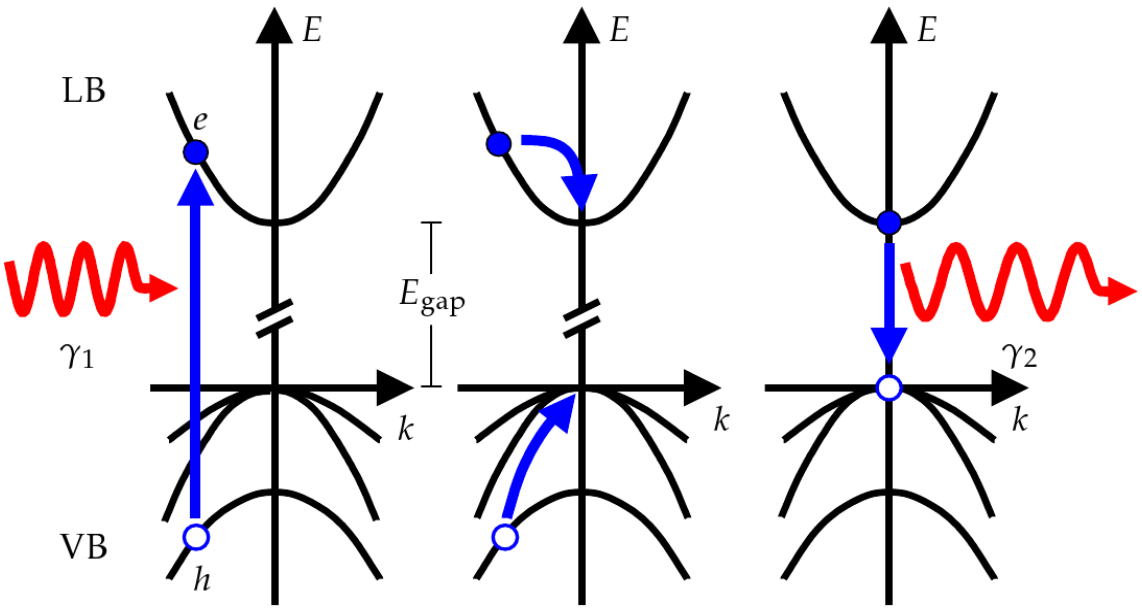


Abbildung 2-1: a) Absorption des Photons γ mit resultierendem Elektron-Loch-Paar, b) strahlungsfreie Relaxation von Elektron und Loch, c) Rekombination von Elektron und Loch unter Abstrahlung eines Photons, das der Energie der Bandlücke entspricht.[17]

Wird der Halbleiter immer weiter verkleinert, wird die freie Beweglichkeit des Elektrons bzw. des Lochs immer mehr eingeschränkt. Bei Dimensionen im Nanometerbereich spürt das Elektron die Ränder des Materials. In der Quantenmechanik wird zum Beschreiben dieses Einflusses das Modell des „Teilchens im Kasten“ verwendet, wobei die Ränder des Kastens ein unendlich hohes Potential aufweisen. Die Lösung dieses Modells kann in Quantenmechanischen Textbüchern gefunden werden. Es kommt zur Ausbildung einer Grundzustandsenergie, die reziprok mit der Länge des Kastens zusammen hängt. Diese Grundzustandsenergie vergrößert die Bandlücke des Halbleiters, somit haben kleinere Partikel eine größere Bandlücke (Abbildung 2-2).[18, 19, 20] Dieser Effekt wird als Größenquantisierung beschrieben.

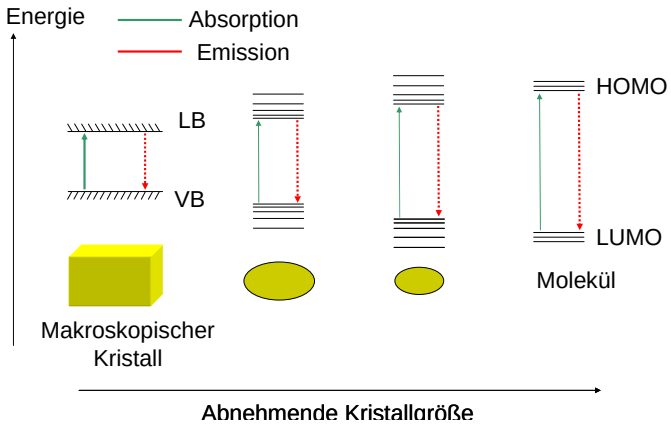


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Effekts der Größenquantisierung.

Die Abhängigkeit der Absorption von der Teilchengröße kann genutzt werden, um gezielt Halbleiternanopartikel herzustellen, die in einem definierten Energiebereich des Lichts absorbieren.[11, 20] Dies ermöglicht eine breite Einsatzmöglichkeit für Halbleiternanopartikeln bei technischen Anwendungen.

2.1.1. Synthese

Nanopartikel können über zwei Methoden synthetisiert werden. Einerseits können makroskopische Feststoffe in immer kleinere Einheiten geteilt werden, bis deren Dimension im Nanometerbereich ist. Auf der anderen Seite können Moleküle oder Kristalle aus kleineren Einheiten durch Selbstanordnung synthetisiert werden. Die erste Methode wird als *top-down*, die zweite als *bottom-up* bezeichnet.[11, 20]
Bei der *top-down* Methode kann unter anderem die Lithographie oder die Molekularstrahlepitaxie (*engl. molecular beam techniques,* MBE) eingesetzt werden.[11, 20, 21] Mit der Lithographie kann eine Vielzahl von nanostrukturierten Anordnungen gleichzeitig hergestellt werden. Ein Beispiel stellt der Schaltkreis von Transistoren in heutigen Computerprozessoren dar.[20] Dazu wird ein lichtsensitiver Photolack auf ein Trägersubstrat aufgebracht, der mit UV-Licht belichtet wird. Anschließend kann der Photolack selektiv gelöst werden.[22] Derzeit ist die Größe der durch Lithographie hergestellten Strukturen auf Dimensionen von ca. 100 nm beschränkt. Bei der Molekularstrahlepitaxie wird das zu wachsende Material im Hochvakuum entweder in einer Knudsen-Zelle (eine Art von speziellem Ofen) oder mittels Elektronenstrahl verdampft und bildet so einen Strahl aus neutralen Atomen oder Molekülen. Diese Teilchen reagieren mit einer Substratoberfläche, auf der sie aufwachsen und bilden so eine einkristalline Struktur aus.[21]

Für die *bottom-up* Methode werden Grundeinheiten (die Monomere) vorgegeben, die sich während der Reaktion in Lösung nach und nach aneinander anlagern. Als eine der ersten Ergebnisse, die mit dieser Methode erhalten wurden, waren Monolagen, die auf einem Substrat abgeschieden wurden. Die auf Substrate gebundenen Nanopartikel können allerdings nur bedingt verwendet werden, weshalb sie heutzutage bevorzugt frei in Lösung und ohne ein Trägermaterial synthetisiert werden.[20, 23] Heutzutage wird mit dieser Methode eine Vielzahl von unterschiedlichen Nanopartikeln synthetisiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich die *bottom-up* Methode in Form der *hot injection* Methode verwendet. Ein Reaktionspartner wird in einem Lösungsmittel bei hohen Temperaturen, gewöhnlich zwischen 250 und 350 °C, komplexiert. Dies kann durch ein koordinierendes Lösungsmittel selbst oder durch zusätzliche Stabilisatormoleküle geschehen. Die auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbierten Moleküle werden als Liganden bezeichnet, durch die nicht- oder nur schwerlösliche Stoffe gelöst werden können.[23] Im nächsten Schritt

wird eine zweite Lösung, die einen weiteren Reaktionspartner beinhaltet und Umgebungstemperatur hat, zu der heißen Lösung hinzu gegeben. Durch die Zugabe des zweiten Reaktanden bei hohen Temperaturen kommt es zu einer kurzfristigen Übersättigung der Monomerkonzentrationen, die die Keimbildung bedingt. Zudem kommt es zu einer plötzlichen Temperaturabnahme der Reaktionslösung, wodurch eine weitere Keimbildung verhindert wird. Das anschließende Wachstum erfolgt bei niedrigeren Temperaturen, wodurch Keimbildung- und Wachstumsphase voneinander unterschieden werden können.[11, 24]

2.1.2. Wachstum von Nanopartikeln

Das Wachstum von Nanopartikeln kann mit zwei verschiedenen Modellen erklärt werden. Zum einen kann das Wachstum als ein kolloidchemischer Reifeprozess disperser Materialien beschrieben werden, bei dem ein Konzentrationsunterschied in einem geschlossenen System durch einen Materialstrom von den kleinen zu den großen Kolloiden ausgeglichen wird.[9] Da kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit besitzen als große Teilchen, können sich die durch das Auflösen der kleineren Partikel wieder freigewordenen Monomere an die größeren Partikeln anlagern.[11, 25] Dieser Mechanismus wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet. Als Folge werden die Teilchen mit der Zeit größer, während ihre Konzentration abnimmt. Dieser Effekt ist durch die Gibbs-Thomson-Gleichung gegeben[11]:

$$C(r) = C^0_{bulk} \cdot \exp\left[\frac{2\gamma \cdot V_m}{r \cdot RT}\right] \approx C^0_{bulk}\left(1 + \frac{2\gamma \cdot V_m}{r \cdot RT}\right) \qquad (1)$$

Mit C(r) = Löslichkeit des Partikels mit dem Radius r, C^0_{bulk} = Löslichkeit des Feststoffs, γ = Oberflächenspannung, V_m = molares Volumen im Feststoff, R = Gaskonstante, T = Temperatur.[10]

Aus der Formel ergibt sich, dass mit abnehmender Größe der Teilchen, gegeben durch den Radius r, die Löslichkeit der Partikel zunimmt. Wird der Radius größer, nimmt die Löslichkeit der Partikel ab und nähert sich der des Feststoffs an. Durch ihre geringere Löslichkeit können die großen Teilchen durch die freiwerdenden Monomere der kleinen Teilchen weiter wachsen. Somit ergibt sich für große Teilchen eine positive Wachstumsrate und für kleine Teilchen eine negative.

Zum zweiten kann des Wachstums von Nanopartikeln über das Anlagern kleiner Partikel aneinander erklärt werden. Dieses Wachstum wird als *orientierte Anlagerung* (*engl. oriented attachment*) bezeichnet. Durch diese Methode können aus kleinen Partikeln (z.B. *Dots*) stabförmige Nanopartikel im Idealfall mit einheitlichen Netzebenen wachsen.[26] Wie in Abbildung 2-3 gezeigt ist, lagern sich die Partikel mit gleichen Facetten aneinander an, wodurch die Nanopartikel entlang einer Achse (hier als Beispiel in $\langle 0001 \rangle$ Richtung) wachsen und schließlich Stäbchen oder, nach genügend langer Reaktionszeit, auch Drähte bilden. [25, 27, 28] Die Bildung der Drähte kann durch entfernen überschüssiger Ligandenkonzentration begünstigt werden.[28]

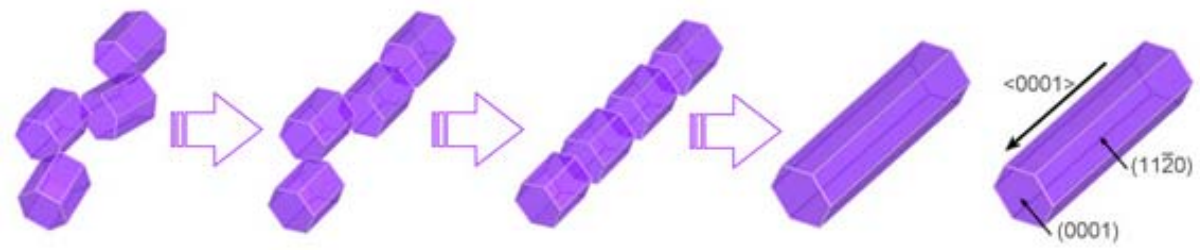


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des Mechanismus für die orientiere Anlagerung.[29]

Die Form der Nanopartikel wird maßgeblich durch die selektive Adsorption von Liganden auf der Oberfläche beeinflusst.[30] Zur Synthese verschiedenen Formen muss das Verhältnis zwischen Monomer und Ligand sowie die verwendete Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit immer genau eingestellt werden.[12] Die oft langkettigen Liganden (Tri-*n*-octylphosphan (TOP), *n*-Octadecylphosphonsäure (ODPA), Ölsäure, Hexadecylamin (HDA), Oleylamin, Tetradecylphosphansäure (TDPA)) adsorbieren fest auf der Oberfläche der Nanopartikel und verhindern so eine Agglomeration mehrerer NP.[9, 20, 23, 30] Zusätzlich zu der thermischen Adsorption an der Oberfläche stabilisieren sich die Liganden zusätzlich durch Wechselwirkungen untereinander. Die Adsorption der Liganden erfolgt bevorzugt an bestimmten Facetten der Oberfläche, wodurch das Wachstums an den Facetten in unterschiedlichem Maße beeinflusst wird.[30] Trotz der hohen Stabilität auf der Oberfläche können immer noch Monomermoleküle zur Oberfläche diffundieren und die Nanopartikel so weiterwachsen.[20] Damit nun verschiedene Formen erhalten werden können, müssen die Liganden an manchen Facetten durch andere, weniger stark gebundene Liganden substituiert werden.[23, 30] Auf diese Weise ist das Wachsen an diesen Facetten gegenüber den anderen begünstigt und die NP können, ausgehend von *Quanten Dots* beispielsweise Stäbchen, Drähte, *Multipods*, Pyramiden usw. ausbilden. Eine Formänderung kann aber auch ohne Ligandenaustausch bewirkt werden, in-

dem eine weitere geringe Menge des bereits verwendeten Liganden zu der Reaktion gegeben wird.[9, 30] Bei der Wahl der zu verwendenden Liganden muss aber nicht nur die Stabilität berücksichtigt werden, sondern auch, ob sie für die verwendeten Reaktionstemperaturen geeignet sind, d.h., dass sie sich beispielsweise nicht zersetzen.[20]

2.2. Cadmiumsulfid-Nanopartikel

2.2.1. Allgemeines

Bei Cadmiumsulfid-Nanopartikeln handelt sich um ein II-VI-Halbleitermaterial, das in zwei Phasen kristallisieren kann, der Wurtzit-Struktur (hexagonaler Packung) und der Zinkblende-Struktur (kubischer Packung). Die Schichtfolge der Wurtzit-Struktur ist ABABAB, die der Zinkblende-Struktur ABCABCABC.[31] Je nach verwendeter Methode und Wahl der Reaktionsbedingungen kann eine der beiden Strukturen bevorzugt gebildet werden.[32] Wird zum Beispiel Hexadecylamin (HDA) als Stabilisierungsreagenz verwendet, so bildet sich bei Temperaturen um 300 °C die thermodynamisch stabile Wurtzit-Struktur, wobei bevorzugt Stäbchen gebildet werden. Bei Temperaturen zwischen 120 bis 180 °C bildet sich die kinetisch stabile Zinkblende-Struktur und es entstehen bevorzugt *Bi*-, *Tri*- und *Tetrapods*.[14]

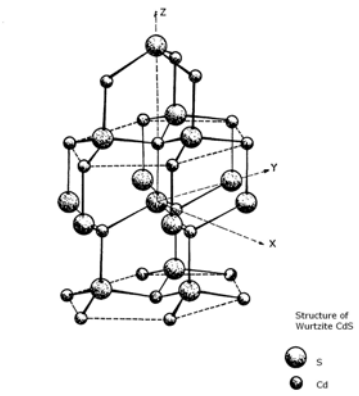


Abbildung 2-4: Wurtzit-Struktur des CdS[33]

2.2.2. Synthese

Es gibt eine breite Syntheseauswahl zur Herstellung von CdS-NP, wobei unterschiedliche Liganden (s.o.), Lösungsmittel (TOPO, 1-Octadecen (ODE), Hexadecylamin (HDA)), Cadmium- (CdO, Cadmiumchlorid ($CdCl_2$), Cadmiumacetat ($Cd(OAc)_2$), Dimethylcadmium ($Cd(CH_3)_2$)) und Schwefelkomponenten (Bis(trimethylsilyl)sulfid ($S(Si(CH_3)_2$, TMSS), ele-

mentarer Schwefel) verwendet werden.[12-14, 30, 34-38] Bei einigen Synthesen werden dazu noch Katalysatoren, z.B. in Form von Goldnanopartikeln[12], eingesetzt.

So haben beispielsweise Joo *et al.* durch Variation der Monomerverhältnisse CdS-Nanopartikel mit verschiedenen Formen synthetisiert.[38] Dabei zeigte sich, dass bei einem größeren molaren Volumen von Chalkogen zu Metall Stäbchen und beim umgekehrten Verhältnis sphärische Teilchen synthetisiert wurden. Für beide Synthesen wurde $CdCl_2$ in Oleylamin gelöst und komplexiert, gefolgt von der Zugabe einer Schwefellösung bei 90 °C mit anschließender Wachstumstemperatur von 140 °C. Christian *et al.* haben ebenfalls Octylamin verwendet.[39] Cadmiumacetat und eine stöchiometrische Menge Schwefel wurden jeweils in Octylamin gelöst. Als Lösungsmittel diente HDA, zu welchem bei 140 °C erst die Schwefel-, dann die Cadmiumlösung gegeben wurde. Bei den Synthesen wurden CdS-Nanostäbchen erhalten. Yu *et al.* haben das nicht koordinierende Lösungsmittel ODE verwendet.[36] Als Ligand wurde Ölsäure verwendet, welches mit CdO in ODE auf 300 °C geheizt wurde. Nach der Zugabe von elementarem Schwefels, der zuvor in ODE gelöst wurde, wurde die Reaktionslösung auf eine Wachstumstemperatur von 250 °C abgekühlt. Bunge *et al.* haben für ihre Synthese von CdS-Nanopartikeln TOPO als Lösungsmittel und TDPA als Liganden verwendet.[40] CdO, TDPA und TOPO wurden hier auf 320 °C geheizt, bevor eine Schwefellösung aus TMSS und Toluol in TOP zugegeben wurde. Lazell *et al.* haben als Schwefelkomponente Trioctylphosphinsulfid (TOPS) verwendet, als Cadmiumkomponente ebenfalls $CdCl_2$.[35] Dazu wurden beide Komponenten in TOP gemischt und zu einer 250 °C heißen TOPO-Lösung gegeben.

Die oben genannten Reaktionskomponenten lassen sich also auf verschiedene Weise verwenden. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls die TOP/TOPO-Methode verwendet. Als Cadmiumkomponente diente CdO, als Schwefelkomponente in TOP gelöster elementarer Schwefel. Eine genaue experimentelle Beschreibung der durchgeführten Synthesen erfolgt in Abschnitt 3.1.

2.3. Kohlenstoffnanoröhrchen

Kohlenstoffnanoröhrchen (*engl. carbon nanotubes*, CNT) leiten sich vom Graphen her. Dabei können sie als eine in Streifen geschnittene Graphenfläche beschrieben werden, die zu einem hohlen nahtlosen Zylinder zusammengerollt ist (Abbildung 2-5).[20, 41] Das hexagonale Netzwerk der Kohlenstoffatome der Graphitstruktur bleibt erhalten. Aufgrund der sp^2- Hybridisierung sind die C-Atome trigonal zueinander koordiniert und aufgrund dieser Hybridisierung sind die Kohlenstoffnanoröhrchen gegenüber chemischen Reaktionen sehr stabil.[34, 41] Der Durchmesser eines CNT variiert zwischen 1 und 10 nm, wobei im Gegensatz dazu die Länge bis zu mehrere Mikrometer betragen kann.[34, 41] Die Enden können offen oder durch eine Art Kappe, die bei hochsymmetrischen CNT aus halben Fulleren-Molekülen besteht, geschlossen sein. Man unterscheidet zwischen einwandigen (*engl. single wall carbon nanotubes*, SWCNT), doppelwandigen (*engl. double wall carbon nanotubes*, DWCNT) und mehrwandige (*engl. multi-wall carbon nanotubes*, MWCNT) Nanoröhrchen. Dabei kann man sich doppel- und mehrwandige CNT so vorstellen, dass entweder zwei oder mehr SWCNT-Zylinder ineinander vorliegen (Abbildung 2-6). Es können drei Formen unterschieden werden, die Sessel-, Zick-Zack- und die chirale Form (Abbildung 2-7). Die Struktur kann mit Hilfe des Umfangvektors bzw. des Chiralitätsvektors C_h beschrieben werden, der den gesamten Umfang des CNT wiedergibt:

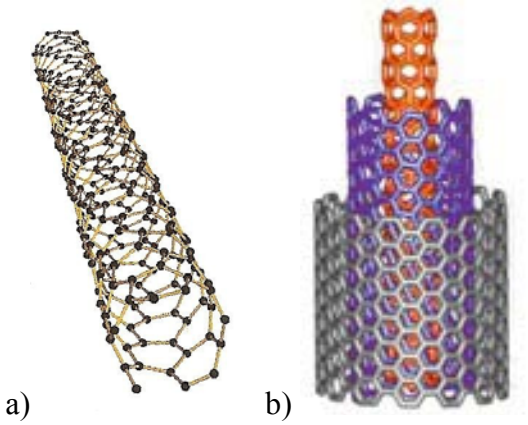


Abbildung 2-5: a) Schematische Darstellung eines einwandigen und b) eines mehrwandigen CNT.[41]

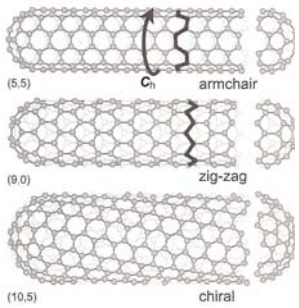


Abbildung 2-7: Drei möglichen Strukturen der CNT.[41]

$$C_h = n\,a_1 + m\,a_2 \qquad (2)$$

n und *m* = sind ganze Zahlen; a_1 und a_2 sind Einheitsvektoren des hexagonalen Gitters. C_h gibt den Chiralitätswinkel an, welcher dennkel zwischen C_h und a_1 definiert. Ist entweder *n* oder *m*

gleich Null, so ist der Chiralitätswinkel auch gleich Null und es liegt die Zick-Zack-Form vor. Beträgt $n = m$, so beträgt der Winkel 30° und das Kohlenstoffnanoröhrchen liegt in der Sessel-Form vor. Bei allen anderen CNT liegt der Chiralitätswinkel zwischen 0° und 30° und die resultierende Struktur hat die chirale Form.

2.3.1. Synthese

Kohlenstoffnanoröhrchen können durch unterschiedliche Methoden synthetisiert werden. Allerdings gibt es bei der Massenproduktion und der Verarbeitung von CNT hinsichtlich ihrer beabsichtigten industriellen Anwendungen immer noch große Hindernisse, wodurch dieses ein Hauptforschungsgebiet bleibt, in dem fortwährend neue Synthesemethoden veröffentlicht werden.

Im Folgenden sollen kurz die vier gebräuchlichsten bzw. viel versprechendsten Methoden zur Synthese und Anordnung von SWCNT angegeben werden.

2.3.1.1. Elektrische Bogenentladung

Iijima hatte 1991[42] die ersten CNT entdeckt, wobei es sich um MWCNT handelte. Diese wurden mit der so genannten elektrischen Bogenentladungsmethode synthetisiert, die ähnlich der Methode ist, mit der das bekannte fußballähnliche C_{60}-Molekül synthetisiert wurde. Bei der elektrischen Bogenentladung werden zwei Graphitelektroden in einer mit inertem Gas gefüllten Kammer nahe aneinander gehalten. Durch eine elektrische Spannung zwischen den beiden Elektroden findet eine elektrische Entladung statt, welche den Bereich um die Elektroden auf mehrere Tausend Grad Celsius aufheizt (entsprechend der Verdampfungstemperatur von Kohlenstoff). Der Kohlenstoffdampf kristallisiert an der negativen Elektrode und bildet MWCNT mit einem Durchmesser zwischen 4 und 30 nm. Journet *et al*. hat mit der elektri-

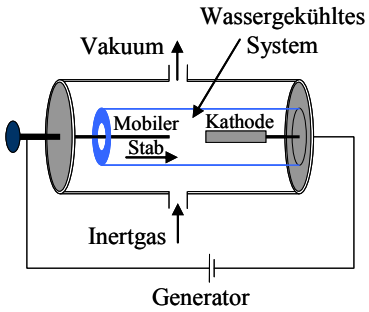


Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau für eine elektrische Bogenentladung.[41]

schen Bogenentladung bei der Herstellung von SWCNT Ausbeuten von 70 bis 90 % erzielen können.

2.3.1.2. Laser-Bedampfung

Bei dieser Methode, die erstmals 1996 von Smalley[43] veröffentlich wurde, können für SWCNT Ausbeuten von bis zu 70 % erreicht werden. Hier wird eine Kohlenstoffprobe mit geringen Anteilen an Kobalt- und Nickelpulver in einem Ofen unter Argonstrom auf 1200 °C geheizt. Durch gepulstes Laserlicht, mit dem die Probe bestrahlt wird, geht mit jedem Laserpuls eine Dampfwolke aus Kohlenstoff und den Metallen von der Oberfläche aus. In dieser Dampfwolke fangen die Kohlenstoffnanoröhrchen an zu wachsen und das Wachstum hört erst auf, wenn die Teilchen aus dem Ofen heraustreten und an einem kalten Finger als schwammartiger schwarzer Rückstand aufgefangen werden. Jede Faser des Rückstands besteht aus einem Bündel von 100 bis 500 SWCNT, die in einem zweidimensionalen, dicht gepackten dreieckigen Gitter vorliegen. Mit der gepulsten Laserabtragung waren erstmals große Ausbeuten von SWCNT möglich, die eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Untersuchungen ermöglichten.

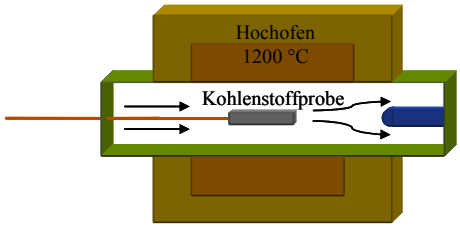


Abbildung 2-9: Schematischer Aufbau der Laser-Bedampfung.[41]

2.3.1.3. Chemische Dampfabscheidung

1998 veröffentlichte Hongjie Dai *et al.* die erste Methode zur Synthese von einzelnen SWCNT.[44] Dafür wurde die CVD (*engl. chemical vapor deposition*) verwendet, wobei die CNT *in-situ* auf einer Siliziumscheibe wachsen, die lithographisch gemusterte Katalysatorstellen enthält. Diese Katalysatorstellen bestehen aus Aluminiumoxidpulver (Al_2O_3), das Anteile an Eisen und Molybdän enthält. Die Siliziumscheiben werden mittig in

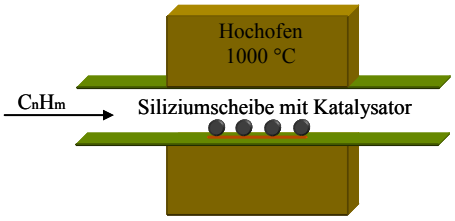


Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau für eine chemische Dampfabscheidung.[41]

einem Rohrofen befestigt, der auf 1000 °C geheizt wird, und mit einem Kohlenwasserstoffgas umspült. Der Kohlenwasserstoffstrom dient hierbei als Kohlenstoffquelle. Es können Gase wie Methan (CH_4), Kohlenmonoxid (CO), Ethylen (C_2H_4) oder Benzol (C_6H_6) verwendet werden. Die Kohlenstoffquelle zersetzt sich an den Katalysatorstellen, an denen der Kohlenstoff in Form von einzelnen SWCNT kristallisiert.

2.3.1.4. Root-Growth-Mechanismus

Ausgehend von der CVD-Methode können hier anstatt des Metallpulvers auch Metallnanoteilchen verwendet werden. Dabei wächst ein einzelnes SWCNT von einem der Metallnanoteilchen aus. Der verwendete Kohlenwasserstoff zersetzt sich an dem Nanoteilchen zu Wasserstoff (H_2) und elementarem Kohlenstoff, der sich in dem Metallteilchen löst (Abbildung 2-11 a). Sobald es zu einer Übersättigung des Kohlenstoffs in dem Metallnanoteilchen kommt, beginnt dieser in Form eines Graphitbogens aus dem Nanoteilchen herauszuwachsen (Abbildung 2-11 b). Da die Kanten des Graphitbogens instabil sind, kommt es zu fünfeckigen Feldern in dem Graphitgitter, welche sich von Fullerenkappen ableiten lassen. Diese Felder sind energetisch günstiger, da so die Bindungen des Bogens durch Koordination mit dem Metallteilchen stabilisiert werden. Bei der Stabilisierung der Bindungen spielen auch die Wechselwirkungen der teilweise gefüllten 3d-Orbitale des Übergangsmetalls mit den freien π*-Orbitale des Kohlenstoffs eine wichtige Rolle. Nachdem nun die Fullerenkappe gebildet wurde, können zwei Dinge passieren. Einerseits können immer mehr Kohlenstoffatome in die Metall-Kohlenstoff-Bindung insertieren, entsprechend der Längenänderung der Fullerene und dem Wachstum der SWCNT (Abbildung 2-11 c). Andererseits kann die Fullerenkappe um das Metallnanoteilchen herum wachsen und es schließlich umhüllen, wodurch ein weiteres Wachstum verhindert wird. Durch die Konkurrenz beider Möglichkeiten wird die Ausbeute der SWCNT bedingt.

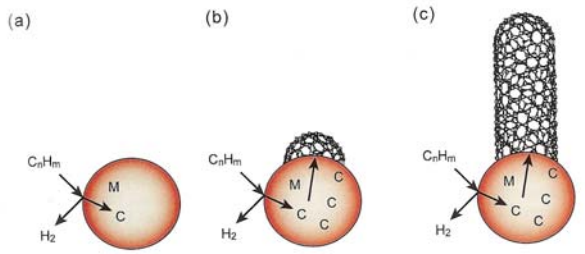


Abbildung 2-11: Darstellung des Root-Growth-Mechanismus beim Wachstum eines SWCNT.[41]

Die elektrische Bogenentladung und die Laserbedampfung ermöglichen nur die Synthesen von gebündelten Nanotubepackungen. Im Gegensatz dazu ermöglicht die chemische Dampf-

abscheidung die Herstellung von einzelnen SWCNT, die als Prototypen elektronischer Nanotubebausteine mit spezifischer Positionierung auf flachen Trägermaterialien dienen. Folglich kann sich dieses *in-situ* Verfahren für die Herstellung von Nanotubeanordnungen und Nanoschaltkreisen als sehr nützlich erweisen. Alle drei Methoden haben den Nachteil, dass die erhaltenen Nanoröhrchen immer unterschiedliche Durchmesser und Chiralitäten besitzen, zudem können sie metallisch oder halbleitend sein. Diese Nachteile stellen ein Problem hinsichtlich der nanoelektronischen Anwendung der SWCNT dar.

2.3.2. Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der CNT ähneln denen von zweidimensionalen Graphenplättchen. Ein einzelnes Graphenplättchen kann als zweidimensionaler Leiter angesehen werden, dessen Energiebänder durch die Brillouin-Zonen-Begrenzung entartet sind, wodurch das Graphenplättchen metallisches Verhalten zeigt. Durch das Zusammenrollen einer Graphenebene ist die Elektronenbewegung nur noch entlang der Achse des Kohlenstoffnanoröhrchens möglich und diskrete elektronische Zustände sind nur um den Umfang der CNT herum erlaubt. Somit sind die CNT eindimensionale Leiter bzw. Quantendrähte, deren metallische oder halbleitende Eigenschaft sich durch ihre genaue Struktur ergibt. CNT, deren Struktur in der Sessel-Form vorliegt, zeigen metallischen Charakter und ihre Energiebänder können von der Dispersionsrelation einer Graphenfläche abgeleitet werden:[41]

$$E(kx,ky) = \pm\Delta\left\{1 \pm 4\cdot\cos\left(\frac{\sqrt{3}\cdot k_x\cdot a}{2}\right)\cdot\cos\left(\frac{k_y\cdot a}{2}\right) + 4\cdot\cos^2\left(\frac{k_y\cdot a}{2}\right)\right\}^{1/2} \qquad (3)$$

Mit $a = |a_1|$, dem Energieparameter $\Delta = 3.033\,\text{eV}$ und dem Wellenvektor k_x, welcher folgendermaßen berechnet wird:

$$k_x = \frac{2\cdot\pi\cdot\rho}{\sqrt{3}\cdot a\cdot m} \qquad (4)$$

mit $\rho = 1, ..., 2m$

k_x und k_y sind Teile des Wellenvektors im zweidimensionalen reziproken Graphitgitter, welches eine hexagonale Symmetrie mit der k_x- und k_y-Achse parallel bzw. senkrecht zu einer Seite des Sechsecks hat.

Bei der Zickzack-Form gilt für k_y:

$$k_y = \frac{2 \cdot \pi \cdot \rho}{a \cdot m} \tag{5}$$

mit $\rho = 1, ..., 2m$

Die Beschränkung, die durch die Gleichungen 3 und 4 gegeben sind, leiten sich von einer Vielzahl von Energiezwischenbändern aus den Energiebändern ab. Durch Einsetzen der Gleichungen 4 und 5 in Gleichung 3 wird ersichtlich, dass bei $k_x = 0$ keine Energielücke vorhanden ist, also metallisches Verhalten vorliegt, wenn *m* ein Vielfaches von drei ist. Allgemein haben (*m*,*n*)-Nanoröhrchen metallisches Verhalten, wenn *m*-*n* ein Vielfaches von drei ist. Alle anderen CNT haben eine Energielücke die der Größe der Brillouin-Zone entspricht und ihre Größe variiert umgekehrt proportional zu dem Durchmesser des Nanoröhrchens. Ein Drittel der CNT haben metallische, zwei Drittel halbleitende Eigenschaften.

Da der elektronische Zustand senkrecht zur Achse der Nanoröhrchen beschränkt ist, ist das elektrische Moment im Gegensatz dazu in Achsenrichtung definiert. Somit ist die Streuung (mit Photonen oder Fremdstoffen) völlig auf die Vorwärtsrichtung (kein Streuwinkel) oder völlig auf die Rückwertsrichtung (Rückstreu- oder 180° Streuwinkel) beschränkt. Diese Beschränkung beeinflusst die Transporteigenschaften der Kohlenstoffnanoröhrchen relativ zum Massegut sehr. Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen erfolgt der Transport ballistisch und der Leitwert wird unabhängig von der Länge des CNT. Bei metallischen Nanoröhrchen ist deren Widerstand wesentlich kleiner als der Kontaktwiderstand zwischen Nanoröhrchen und dem verbindenden Leitermaterial. Bis zu einer Temperatur von 20 K haben einzelne SWCNTs in dieser Anordnung ein Coulomb-Sperrverhalten, wobei die Elektronenübertragung in das CNT durch die Gegenwart eines einzelnen Elektrons klein gehalten wird. Die Strom-Spannungs-Kurve weist durch einen abrupten Anstieg des Stromes einen Stufenverlauf auf. Dieser Anstieg wird jedes Mal hervorgerufen, wenn die Vorspannung so weit angestiegen ist, dass sie gleich der statischen Aufladungsenergie ist, wodurch ein weiteres Elektron in das CNT gelangt.

Da die Kohlenstoffnanoröhrchen ausschließlich aus kovalenten Bindungen bestehen, leiden sie bei der Verwendung mit hohen Strömen nicht unter Elektromigrationseffekten. Die Elekt-

romigration ist der durch elektrischen Strom verursachte Materialtransport, welcher durch allmähliche Bewegung von Ionen in einem festen Leiter bedingt ist.

2.3.3. Verwendung

Kohlenstoffnanoröhrchen sind aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften gut für den Einsatz als elektrische Leiter von Feldeffekt-Transistoren (FETs) geeignet. Ein CNT-FET kann hergestellt werden, indem ein Kohlenstoffnanotube zwischen den *Drain* (dt. Senke)- und *Source*- (dt. Quelle) Kontakten gelegt wird. Undotierte Kohlenstoffnanoröhrchen fungieren als Lochleiter und dienen so als p-Kanal. Mit z.B. Kalium dotierte CNT dienen dem FET wiederum als n-Kanal. Da die CNT gleichermaßen als n- und p-Kanal dienen können, können auf Kohlenstoffnanoröhrchen basierende FETs bei komplementärer Logik verwendet werden,.

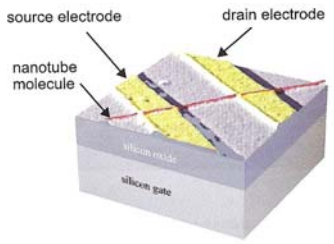


Abbildung 2-12: Darstellung des Aufbaus eines Feldeffekt-Transistors mit einem Kohlenstoffnanoröhrchen [41]

Ebenso können CNTs bei Transistoren verwendet werden. Ihre hohe Leitfähigkeit ermöglicht das Einprägen von hohen Strömen mit einem geringen Leistungsverlust, während ihr großer Ladungsträgereinschluss die Einwirkungen, die normalerweise im Zusammenhang mit einer Verkleinerung der Transistorgröße steht, reduziert. Bei diesen Einwirkungen handelt es sich primär um eine Einschränkung der Funktionsweise des *Gates* des Transistors.

Neben diesen beiden Beispielen gibt es für Kohlenstoffnanoröhrchen noch eine Vielzahl weiterer möglicher Anwendungsmöglichkeiten, wie in Solarzellen, in der Nanobiotechnologie, in Kraftstoffspeichern und in weiteren elektronischen Elementen.

2.4. Komposite

Als Komposite werden allgemein Verbindungen aus zwei verschiedenen Materialien bezeichnet die dadurch neue Eigenschaften erhalten oder deren Eigenschaften kombiniert werden. Ein Beispiel ist die Kombination von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Nanopartikeln. Die Nanopartikel können dabei entweder über Oberflächenmoleküle an die CNT gebunden oder auf der Oberfläche adsorbiert werden. Bei den ersten Kompositen wurden die Nanopartikel kovalent an die Kohlenstoffnanoröhrchen gebunden, was zu Defektstellen in der Oberflächenstruktur führt.[9] Um allerdings die Liganden auf der Oberfläche anbinden zu können, müssen die CNT erst mit starken Säuren behandelt werden.[34] Dadurch wird die Oberflächen der CNT derart beschädigt, dass die besonderen elektrischen, mechanischen und optischen Eigenschaften merklich veränderten werden.[9, 34, 41] Andererseits können NP auch durch elektrostatische Wechselwirkung der Liganden mit der CNT-Oberfläche angebunden werden. Liu *et al.* konnten ebenfall mit einer *in situ* Synthese CdS-Nanopartikel ohne Beschädigung der Oberfläche von MWCNT an diese anbinden. Dazu wurde Polyethylenimin (PEI) auf der Oberfläche der MWCNT adsorbiert, welches im nächsten Schritt über eine Amidierungsreaktion mit 3-Mercaptopropionsäure (MPA) verknüpft wurde. Die CdS-Nanopartikel konnten so über die Cd^{2+}-Ionen an die Thiolgruppen angebunden werden.[34] CdSe und InP hingegen konnten durch Selbstanordnung an SWCNT angelagert werden.[9] Diese Nanopartikel nutzen die Fugen in den Bündeln der SWCNT als Vorlage und ordnen sich so an den CNT an. So gelang es Juárez *et al.* ebenfalls *in situ* CdSe-Nanopartikel an nicht funktionalisierte reine Kohlenstoffnanoröhrchen anzulagern.[9] Bei diesen Synthesen kann ein hoher Bedeckungsgrad erzielt werden, wobei auch eine morphologische Transformation der NP beobachtet wurde. Diese Methode wurde bereits sowohl an SWCNT als auch an MWCNT durchgeführt.[9] Bei der beobachteten Transformation änderte sich die Form der von einer stäbchenförmigen zu einer pyramidalen

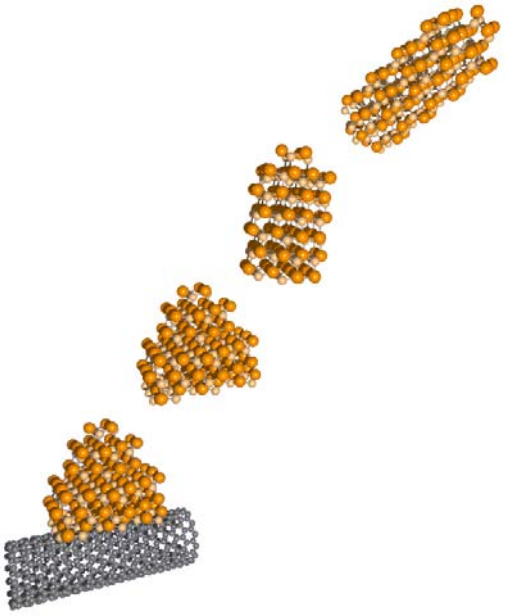


Abbildung 2-13: Möglicher Mechanismus der Transformation der Nanoteilchen an einem Kohlenstoffnanoröhrchen

Struktur. Der vorgeschlagene Mechanismus sieht vor, dass die Nanopartikel nach dem Anlagern selektiv angeätzt werden, gefolgt von der Ostwald-Reifung (Abbildung 2-13). In Abschnitt 2.1.1. wurde auf den Effekt des Ätzens bereits eingegangen. In weiteren Untersuchung von Juárez *et al.* wird vermutet, dass HCl bestimmte Facetten der NP in der Hinsicht aktivieren, dass die Nanopartikel auf diese Weise in die Breite wachsen. So ändert sich ihre Form von Stäbchen zu Pyramiden.[45]

Komposite finden vielerlei Anwendungen als Katalysatoren, sind Bestandteil in Superkondensatoren, in der Sensorik oder in Wasserstoffspeichern.[31] Aufgrund der Bandlücke der Halbleitermaterialien steigt das Interesse an ihren Einsatzmöglichkeiten bei integrierten, auf Kohlenstoffnanoröhrchen basierenden optoelektronischen Systemen. So können sie neben den Einsatzmöglichkeiten als Transistor auch bei kleinen Displays eingesetzt werden. Mittels transparenter Elektroden und einer adressierbaren Anordnung von Bildpunkten aus feldemitierenden Kohlenstoffnanoröhrchen können diese Bildpunkte zu rot, blau oder grün leuchtenden Pixel angeregt werden und ergeben so als Ganzes ein farbiges Bild.[41] Andererseits lässt sich durch eine Kombination beider Systeme die Photoleitfähigkeit der Kohlenstoffnanoröhrchen erhöhen.[9] Da bei Halbleitermaterialien, wie in Kapitel 2.1. beschrieben wurde, durch Photoabsorption freie Elektronen erzeugt werden können, könnten diese die Stromstärke bei einem Strom durchflossenen CNT erhöhen. So könnten Komposite mit Halbleitermaterialien beispielsweise in Solarzellen oder Dioden zur Anwendung kommen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Chemikalien

Bei den verwendeten Chemikalien wurde darauf geachtet, dass diese mindestens den Qualitätsgrad *pro analysi* oder eine entsprechend hohe Qualität besaßen. Cadmiumoxid (CdO, 99.9 %, ChemPur), *n*-Octadecylphosphonsäure (ODPA, Alfa Aesar), Tri-*n*-octylphosphanoxid (TOPO, 98 %, Merck), 1,2-Dichlorethan (DCE, 99.5 %, Merck), einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (SWCNT, Nanocyl), mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT, Baytubes oder Cheaptubes) wurden ohne vorherige Reinigung wie erhalten verwendet. Das Tri-*n*-octylphosphan (TOP, 90 %, Fluka) wurde vor der Verwendung destillativ gereinigt und unter Schutzgas gelagert. Als Schwefelkomponente wurde eine 1 M Lösung von elementarem Schwefel gelöst in TOP verwendet.

3.2. Synthese der Cadmiumsulfid-Nanopartikel

Für die Reaktionen wurde der in Abbildung 3-1 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Wurde unter Wasser- und Luftausschluss gearbeitet, konnte die Atmosphäre in der Apparatur durch eine Stickstoffatmosphäre ausgetauscht werden.

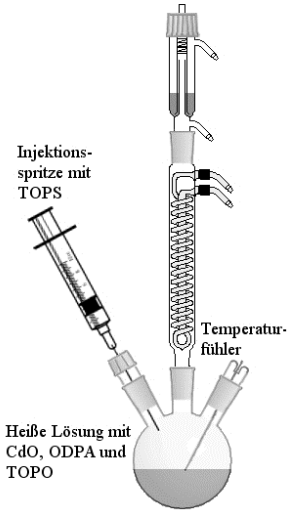


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

3.2.1. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:2

Für die ersten Synthesen wurde ein Verhältnis Cadmium zu Schwefel von 1:2 gewählt. Dafür wurden 0.025 g (0.19 mmol) Cadmiumoxid und 0.14 g (0.42 mmol) *n*-Octadecylphosphonsäure mit 3 g (7.76 mmol) Tri-*n*-octylphosphanoxid, welches in den Synthesen als Lösungsmittel diente, in einem Dreihalskolben vermischt und langsam auf 120 °C erwärmt. Anschließend wurde für 1 bis 2 Stunden unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Unter

Stickstoffatmosphäre wurde das Gemisch dann auf 280 °C geheizt und durch einen Farbumschlag von braun nach farblos konnte die Komplexierung des Cadmiums mittels ODPA beobachtet werden. Nach beendeter Komplexierung erfolgte die Zugabe von 0.42 mL der Schwefellösung. Die Einspritztemperatur variierte bei den verschiedenen Synthesen zwischen 200 und 340 °C. Anschließend wurde die Reaktionslösung etwas abgekühlt, wobei die Wachstumstemperatur (170 bis 300 °C) ebenfalls variiert wurde. Die Reaktionen wurden nach unterschiedlich langen Reaktionszeiten (Stunden oder Tage) abgebrochen und das Gemisch langsam auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Bei Erreichen von 70 bis 80 °C wurden der Reaktionslösung 5 mL Toluol hinzugegeben, um das Verfestigen des nichtreagierten ODPA's und des TOPO's zu unterbinden. Die geformten CdS-Nanopartikel wurden mit einem Gemisch aus Hexan und Toluol gewaschen, zentrifugiert und anschließend mit Methanol gefällt. Nach erneutem Zentrifugieren wurde der Waschvorgang der CdS-Nanoteilchen drei Mal wiederholt.

In einem Teil der Synthesen wurde 1,2-Dichlorethan verwendet. Dafür wurde wie oben beschrieben bis zu der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA verfahren. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 80 °C abgekühlt und es wurden 10 oder 50 µL DCE hinzugegeben. Bei zwei weiteren Synthesen wurde, wie oben beschrieben, bis zur Zugabe der Schwefellösung verfahren. Nach 20 Minuten bzw. 25 Stunden Wachstumszeit wurde die Reaktionslösung auf 80 °C abgekühlt. Dann wurden jeweils 10 µL DCE zur Reaktionslösung gegeben. Die weitere Durchführung dieser Synthesen erfolgte wie oben beschrieben.

3.2.2. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:1

Eine weitere Variante in der Durchführung war ein Verhältnis Cadmium zu Schwefel von 1:1. Hierfür wurden die gleichen Einwagen für Cadmiumoxid, *n*-Octadecylphosphonsäure und Tri-*n*-octylphosphanoxid wie in Abschnitt 3.2.1. verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde hier nicht bei allen Synthesen im Ölpumpenvakuum getrocknet. Wurde getrocknet, wurde wie oben beschrieben verfahren. Ohne Konditionierung wurde das Reaktionsgemisch gleich auf 280 °C geheizt, um das Cadmium mittels ODPA zu komplexieren. Die Reaktionslösung wurde nach erfolgter Komplexierung mit 0.24 mL der Schwefellösung versetzt. Bei diesen Synthesen variierten ebenfalls die Einspritztemperaturen zwischen 200 und 300 °C. Anschließend wurde, wie in Abschnitt 3.2.1. beschrieben, weiter verfahren.

Bei einigen Synthesen wurden die unterschiedlichen Einflüsse von DCE und HCl untersucht. Dazu wurde bei einer Synthese wie in Abschnitt 3.2.1. beschrieben bis zur Komplexierung von Cadmium durch das ODPA verfahren. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 80 °C abgekühlt und es wurden 10 µL DCE zur Reaktionslösung gegeben. Für weitere Synthesen mit DCE oder HCl wurde bis zu der Zugabe der Schwefellösung verfahren. Nach 2, 6 oder 10 Minuten bzw. nach 1.5 oder 3 Stunden Wachstumszeit wurde die Reaktionslösung auf 80, 170 oder 190 °C abgekühlt. Dann wurden a) 5 µL DCE, b) 5 µL DCE in Toluol, c) 10 µL HCl oder d) 10 µL HCl in TOP zu der Reaktionslösung gegeben. Anschließend wurde wie in Abschnitt 3.2.1. weiter verfahren.

3.2.3. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 2:1

Eine dritte Variante war das Verhältnis Cadmium zu Schwefen 2:1. Für die Reaktionen wurde ebenfalls die gleiche Einwage für Cadmiumoxid, *n*-Octadecylphosphonsäure und Tri-*n*-octylphosphanoxid verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 120 °C erwärmt und für 1 bis 2 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach der Komplexierung bei 280 °C wurde das Gemisch auf 265 °C abgekühlt und mit 0.1 mL der Schwefellösung versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 240 bzw. 255 °C abgekühlt. Die Reaktion wurde nach 68 bzw. 5 Stunden beendet. Nach Abkühlen auf 70 °C wurden zu dem Reaktionsgemisch 5 mL Toluol gegeben, damit sich nichtreagiertes ODPA und das TOPO nicht wieder verfestigen konnten. Die entstandenen Nanoteilchen wurden, wie in Abschnitt 3.2.1. beschrieben, drei Mal mit Toluol und Hexan gewaschen.

Bei einer weiteren Reaktion wurde zusätzlich 1,2-Dichlorethan verwendet. Bei dieser Synthese wurde, wie oben beschrieben, bis zu der Komplexierung des Cadmiums verfahren. Nach der Komplexierung wurde die Reaktionslösung auf 80 °C abgekühlt und es wurden 5 µL DCE hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch wieder auf 265 °C erwärmt, und mit 0.1 mL der Schwefellösung versetzt. Nach 92.5 Stunden wurde die Reaktion beendet und wie in Abschnitt 3.2.1. weiter verfahren.

3.2.4. Synthese der Cadmiumsulfid-Kohlenstoffnanoröhrchen Komposite

Für diese Synthesen wurden Verhältnisse von Cadmium zu Schwefel von 1:2 und 1:1 mit Kohlenstoffnanoröhrchen durchgeführt. Dabei wurden einwandige oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet. Bei diesen Synthesen wurde wie in den Abschnitten 3.2.1. und 3.2.2. bis zur Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA verfahren. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 70 °C abgekühlt und mit 1 mg der Kohlenstoffkomponente, suspendiert in 3 mL Toluol oder 3 mL DCE, versetzt. Unmittelbar vor der Zugabe der CNTs wurde die Suspension für 20 – 30 Minuten mit Ultraschall behandelt. Das verwendete Lösungsmittel wurde gleich nach Zugabe der Suspension im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei die Temperatur nicht über 130 °C gestiegen ist. Danach wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre auf die gewünschte Einspritztemperatur erwärmt und wie in Abschnitt 3.2.1. weiter verfahren.

3.2. Charakterisierungsmethoden

3.2.1. Transmissionenelektronenmikroskop

Das Transmissionenelektronenmikroskop ist ähnlich dem Lichtmikroskop aufgebaut. Als Strahlenquelle dient hier allerdings eine Kathode, aus der Elektronen durch Heizen herausgelöst werden. Die Elektronen werden dann aufgrund eines elektrischen Feldes zwischen Kathode und Anode zu letzterer hin beschleunigt. Der Elektronenstahl entspricht dem Lichtstrahl im Lichtmikroskop. Die Kondensorlinse bündelt den Elektronenstrahl. Um den Elektronenstrahl zu fokussieren, werden in dem TEM elektrische Spulen als magnetische Linsen verwendet. Fließt ein elektrischer Strom durch einen gewickelten Kupferdraht, ist das resultierende Magnetfeld in axialer Richtung symmetrisch (gesehen zu der Richtung der Wicklung der Spule) und in vertikaler Richtung inhomogen[47].

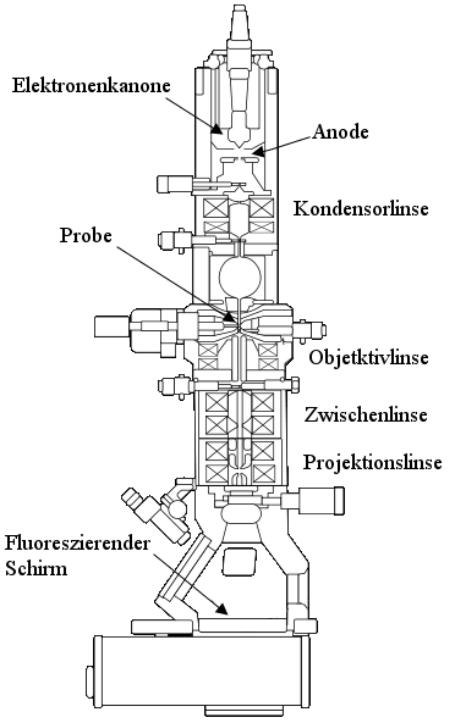


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau eines Transmissionenelektronenmikroskop[46]

Durch die Lorentz-Kraft werden elektrische Ladungen senkrecht zu dem angelegten Magnetfelds abgelenkt. Die auf die zu untersuchende Probe auftreffenden Elektronen erfahren elastische und inelastische Streuung mit den Atomen in der Probe. Bei kristallinen Stoffen kann zusätzlich Beugung auftreten. Weiteren Linsen filtern die Streustrahlung und dienen zur Vergrößerung des abgebildeten Bereichs der Probe. Das erhaltene Bild kann entweder direkt auf einem Leuchtschirm oder über eine Kamera am Computer beobachtet werden.

3.2.2. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Als wichtigste Methode zur Ermittlung des geometrischen Aufbaus eines Kristallgitters dient die Beugung von Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenstrahlen an Einkristallen. In den meisten Fällen wird Röntgenbeugung verwendet, wobei die Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der Atome gebeugt werden. Sowohl Neutronen also auch Elektronen werden hingegen an den Kernen gebeugt. Neutronen- und Elektronenbeugung wird nur dann verwendet, wenn aufgrund zu geringer Elektronendichte oder zu hohe Röntgenabsorption die Röntgenbeugung keine eindeutigen Ergebnisse liefert. Dabei erfordern die Beugungsuntersuchungen mit Neutronenstrahlen einen hohen technischen Aufwand (Vorhandensein einer Neutronenquelle). Die trotz des hohen Aufwandes geringe Intensität monochromatischer Neutronenstrahlen führt zu zeitintensiven Experimenten. Bei den Untersuchungen mit Elektronenstrahlen werden diese bei ihrem Durchgang durch Materie so stark absorbiert, dass nur wenige Schichten nahe der Oberfläche einen Beitrag zum Beugungsdiagramm liefern. Somit dienen diese beiden Beugungsuntersuchungen für die Lösung von Detail- und Spezialfragen und sind hierfür von großer Bedeutung.

Als Beugung bezeichnet man im Allgemeinen die Interferenz zweier Strahlen, die durch ein Objekt in einem Strahlengang mit gleicher Größenordnung, wie die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, verursacht wird. Bei der Röntgenbeugung wird ein Einkristall einer monochromatischen Röntgenstrahlung ausgesetzt.
Ein Kristall besteht aus einem dreidimensionalen Gitter, welches aus kleinen sich periodisch wiederholenden Einheiten aufgebaut ist. Die Struktur eines Kristalls wird festgelegt durch seine Basis und sein Gitter. Dabei ist die Basis eines Kristalls die kleinste Einheit, aus der durch Translation der gesamte Kristall aufgebaut werden kann. Die Translationsymmetrie der

Struktur wird durch das Gitter beschrieben. Die Verbindung zweier Gitterpunkte ist ein Translationsvektor in der zugehörigen Struktur, und wird auch Gittervektor genannt.
Durch parallele Ebenen können die Gitterpunkte in Netzebenenscharen gegliedert werden. Netzebenenscharen erfassen stets alle Gitterpunkte und es gibt unendlich viele Möglichkeiten, ein Gitter einzuteilen.
Die verschiedenen Netzebenenscharen werden durch die Miller-Indices (hkl) gekennzeichnet. Wird ein beliebiger Gitterpunkt als Nullpunkt des Koordinatensystems a, b, c definiert, so schneidet eine Netzebene der zu kennzeichnenden Netzebenenschar die Koordinatenachsen bei xa, yb, zc.
Die Miller-Indices sind dann die reziproken Verhältnisse der Achsenabschnitte x, y, z.

$$h : k : l = \frac{1}{x} : \frac{1}{y} : \frac{1}{z} \tag{6}$$

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen entspricht ungefähr den Abständen der Atome in dem verwendeten Kristall (ca. 1 Å = 0.1 nm). Aus diesem Grund werden die Strahlen an den Elektronen der Atome des Kristalls gebeugt. Die Strahlen treffen auf die verschiedenen Netzebenen des Kristalls, wodurch die entsprechenden Elektronen in erzwungene Schwingungen versetzt werden. Sie strahlen aufgrund der Anregung eine Elementarwelle (Kugelwelle) aus.
Bei der Beugung am Kristall verhalten sich die Röntgenstrahlen so, als würden sie an den Netzebenenscharen reflektiert. Diese Reflektion ist allerdings nur unter bestimmten Winkeln zu beobachten. Innerhalb einer Netzebene weist die reflektierte Strahlung keine Phasendifferenz auf. Die Strahlen, die an verschiedenen Netzebenen reflektiert wurden, haben jedoch eine unterschiedliche Weglänge zurückgelegt. Die zugehörige Wegdifferenz beträgt

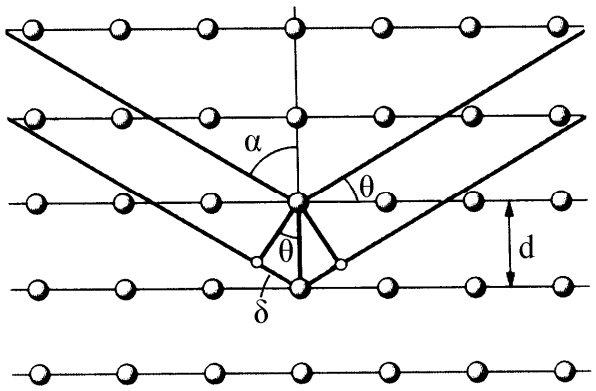


Abb. 11: Strahlengang bei der Reflexion eines Röntgenstrahls der Wellenlänge λ an einer senkrecht zur Zeichenebene stehenden Netzebenenserie zur Berechnung der Braggschen Gleichung

$$2 \cdot \delta = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \tag{7}$$

Mit δ = Wegdifferenz, d = Netzebenenabstand, θ = Reflexionswinkel).

Zu konstruktiver Interferenz zwischen den reflektierten Strahlen verschiedener Netzebenen kommt es nur, wenn die Weglängendifferenz einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \qquad (8)$$

Diese Gleichung wird als Bragg'sche Reflexionsbedingung bezeichnet. Nur wenn diese Gleichung erfüllt ist, wird Reflexion beobachtet. Alle anderen reflektierten Strahlen unterschiedlicher Netzebenen, die nicht diese Bedingung erfüllen, interferieren destruktiv und werden somit ausgelöscht.
Mit Hilfe der Bragg-Gleichung können aus den Beugungswinkeln die Gitterabstände d und aus diesen wiederum die Miller-Indices und die Gitterkonstante a bestimmt werden.

3.2.3. Absorptionsspektroskopie

Wenn Licht durch eine Probe strahlt, wird ein Teil dieser Strahlung von den Molekülen oder Kristallen in der Lösung aufgenommen. Ist die Energie der einfallenden Strahlung größer als die Bandlücke im Halbleiter, so wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Die aufgenommene Energie kann auf zweierlei Weise wieder abgegeben werden. Einerseits wird sie in Form eines Photons wieder abgegeben, wobei das Elektron dann gleich wieder ins das Valenzband zurückgeht. Zweitens kann das Elektron durch strahlungsfreie Relaxation in das niedrigste Energieniveau des Leitungsbandes gelangen. Die Energie wird hierbei durch Übertragung von Gitterschwingungen abgegeben. Von dem niedrigsten Energieniveau im Leitungsband aus kann das Elektron durch das Emittieren eines Photons wieder in das Valenzband übergehen. Somit folgt auf die Absorption immer eine Emission, weshalb bei der Absorptionsspektroskopie nur die Nettoabsorption gemessen wird, was der Differenz zwischen Absorption und Emission entspricht.[49]
Aufgrund der Absorption bestimmter Energien wird bei der Absorptionsspektroskopie eine exponentielle Abnahme der Intensität *I* der Strahlung registriert. Diese Abnahme folgt bei einer gegebenen Wellenlänge dem Lambert-Beerschen Gesetzt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon[J]l} \tag{9}$$

Mit I = durchgelassene Strahlungsintensität, I_0 = einfallende Strahlungsintensität, ε = molarer Absorptionskoeffizient, [J] = Konzentration der absorbierenden Teilchen, l = Länge der Küvette.
Das Verhältnis I/I_0 beschreibt die Transmission, also den Teil der Strahlung, der die Probe ohne Wechselwirkung mit ihr durchläuft.

Für die Messungen der Absorptionsspektren wurden 0.2 mL des Rohprodukts verwendet, wodurch die vermessenen Proben nicht die gleichen Konzentrationen an Partikeln enthalten. Die Proben wurden gleich nach der Entnahme in 0.5 mL Toluol gelöst. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen sind die Verhältnisse der Kurven zueinander nicht gleich. Die Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurden in dieser Arbeit zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

Wie in Abschnitt 2.1. dargestellt, ist es möglich die Bandlücke und somit die Absorption von Nanopartikeln über die Geometrie zu beeinflussen. Die Durchführung der Synthesen in der vorliegenden Arbeit wurde an die von Juárez *et al*. angelehnt, da hier II-VI Halbleitermaterialien an unbehandelte Kohlenstoffnanoröhrchen angebunden werden konnten.[9] Dabei erfolgte die Synthese der CdS-Nanoteilchen und die der Cadmiumsulfid-Kohlenstoffnanoröhrchen-Komposite *in-situ*.

Die Synthese der CdS-Nanoteilchen wurde, wie in Abschnitt 3 dargestellt, durchgeführt. Um mögliche Einflüsse der verwendeten Monomerkonzentrationen auf den Verlauf der Reaktion zu ermitteln, wurden verschiedene Verhältnisse von Cadmium zu Schwefel eingesetzt. Zusätzlich wurde der Einfluss chlorhaltiger Reagenzien (1,2-Dichlorethan (DCE) und Salzsäure (HCl)) auf die Bildung der Nanoteilchen untersucht. Anschließend erfolgten die Synthesen der Komposite.

4.1. Synthese der Cadmiumsulfid-Nanopartikel

4.1.1. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:2

Synthese 1: Da die durchgeführten Synthesen an die Arbeit von Juárez *et al*. angelehnt wurden, wurde als erstes das dort beschriebene Monomerverhältnis von Cadmium zu Schwefel 1:2 untersucht. Danach wurden CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast. Nach der anschließenden Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA bei 280 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 265 °C abgekühlt und es erfolgte die Zugabe der Schwefellösung. Die Wachstumstemperatur lag bei 255 °C.

In den Abbildungen 4-1 a – c ist zu erkennen, dass sich stäbchenförmige Nanopartikel gebildet haben. Die Stäbchen sind nach 30 Minuten zwischen 5 und 20 nm lang, nach drei Stunden 5 bis 30 nm und nach 20 Stunden 5 bis 32 nm. Hingegen variiert die Breite der gebildeten Stäbchen nur zwischen anfangs 2 bis 3 nm und am Ende zwischen 3 bis 4 nm. Das bedeutet,

dass die Stäbchen hauptsächlich entlang der (100)-Achse gewachsen sind und im Gegensatz dazu nur wenig im Durchmesser.

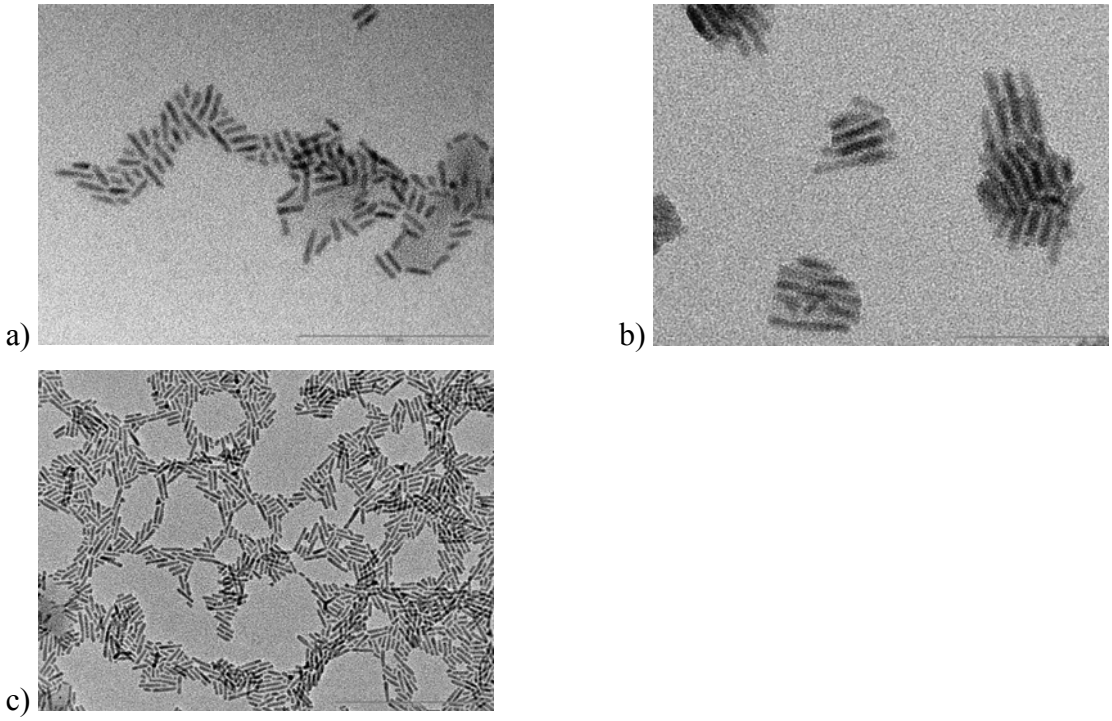


Abbildung 4-1: Synthese 1: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 0.5 h, b) 3 h und c) 20 h Reaktionszeit

Synthese 2: Wurden 20 min nach der Zugabe der Schwefellösung 10 µL DCE bei 80 °C zu der Reaktionslösung gegeben und diese anschließend wieder auf eine Wachstumstemperatur von 255 °C erwärmt, war eine deutliche Änderung der Form der erhaltenen Nanopartikel zu erkennen.

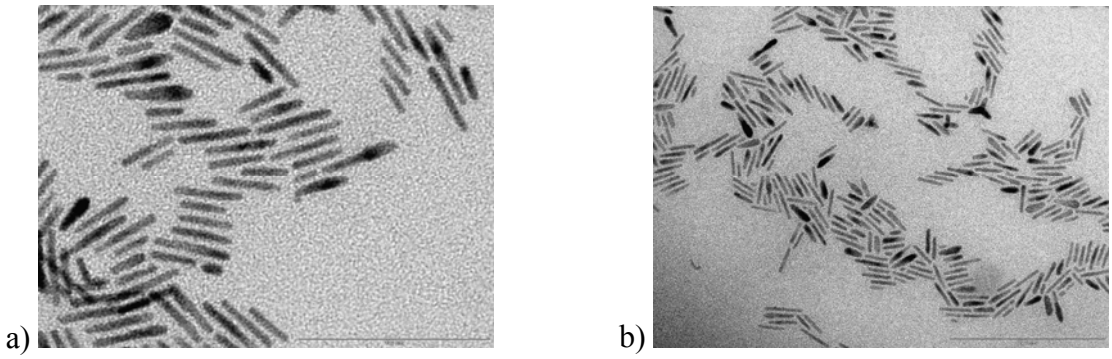


Abbildung 4-2: Synthese 2: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 20 h, b) 45 h Reaktionszeit.

Die Abbildungen 4.2. a und b zeigen Stäbchen, die an beiden Enden unterschiedliche Durchmesser haben. Zudem ist vermehrt die Bildung von *Bi-*, *Tri-* und *Tetrapods* zu erkennen. Die

erhaltenen Stäbchen haben eine Länge zwischen 18 und 45 nm und sind 3 bis 11 nm breit. Es liegt eine breite Größenverteilung vor. Außerdem ist die Form der Stäbchen sehr unterschiedlich. In der vorherigen Synthese konnte ein besseres Ergebnis erzielt werden, da die CdS-Nanopartikel dort von der Form her einheitlich waren.

Synthese 3: In den nächsten Versuchen wurden verschiedene Einspritz- und Wachstumstemperaturen untersucht. Dazu wurden ebenfalls CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast. Nach der Komplexierung bei 280 °C wurden bei 70 °C 10 µL DCE zu der Reaktionslösung gegeben. Dann erfolgten bei 300 °C die Zugabe der Schwefellösung und das Wachstum der Partikel.

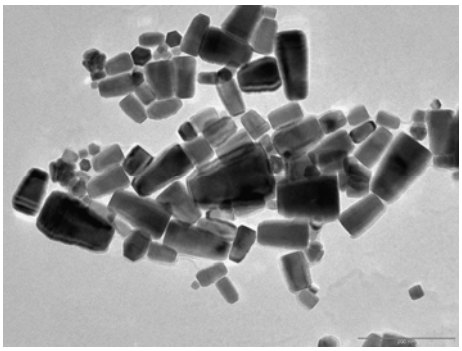
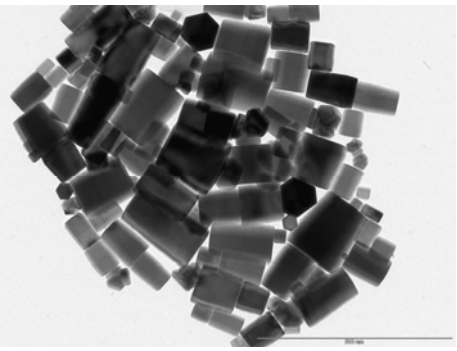
a)  b) 

Abbildung 4-3: Synthese 3: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 4 h und b) 16 h Reaktionszeit.

Durch die Zugabe von 10 µL DCE wurden die Liganden auf der Oberfläche der CdS-NP so sehr destabilisiert, dass sich große Agglomerate gebildet haben (zum Vergleich siehe Abschnitt 2.1.2.). Durch die Wachstumstemperatur von 300 °C wurde das Wachstum der Partikel derart beschleunigt, dass die NP bereits nach 4 Stunden eine durchschnittliche Länge von 50 bis 100 nm aufweisen und 40 bis 60 nm breit sind. Für eine kontrollierte Synthese von CdS-Nanopartikeln von 10 bis 20 nm Länge ist eine Wachstumstemperatur von 300 °C deutlich zu hoch.

Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde das in Abbildung 4.4 gezeigte Spektrum der in Abbildung 4-3 gezeigten CdS-Nanopartikel erhaltenen. Das Spektrum zeigt verbreiterte Signale, was typisch für Nanopartikel ist.[26, 31] Bei 24.8 ° liegt ein schmales hohes Signal vor, was bedeutet, dass die Partikel bevorzugt entlang der $\langle 001 \rangle$ Richtung gewachsen sind.[51]

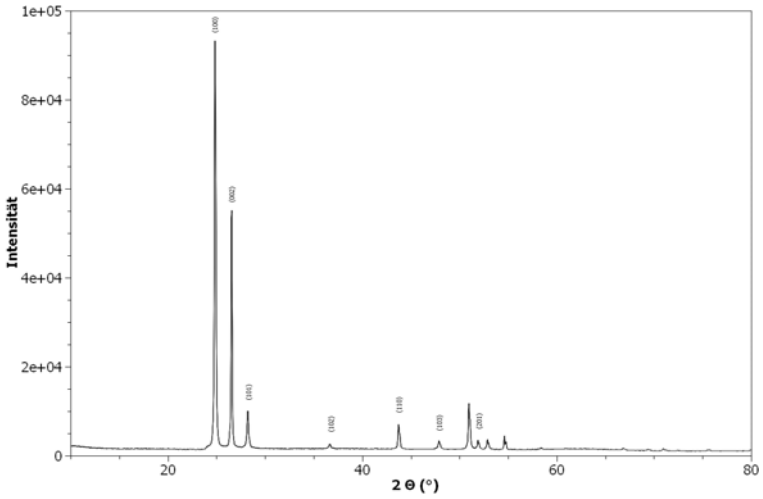


Abbildung 4-4: Das gezeigte Pulver-Röntgendiffraktogramm wurde für die Partikel der Synthese 3 aufgenommen. Es zeigt bei 24.8 ° ein hohes, scharfes Signal für ein Wachstum in $\langle 001 \rangle$ Richtung.[51]

Durch Abgleichen der Signale des Spektrums mit Tabellenwerken kann für das vermessene Cadmiumsulfid die Raumgruppe P63mc bestimmt werden. Somit liegt das CdS in dem hexagonal primitiven Kristallsystem, der Wurtzit-Struktur, vor. Hierbei ist jedes Cadmiumatom von vier Schwefelatomen in einer tetraedrischen Anordnung umgeben (Abbildung 4-5).[50] Gleiches gilt für die Schwefelatome. Dieses Kristallsystem weißt eine 6-zählige Schraubenachse auf, in der sich sechs vertikale Spiegelebenen schneiden, von denen jeweils drei gleichwertig sind.[52]

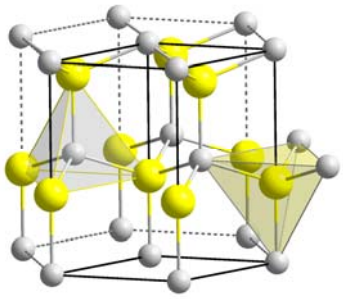


Abbildung 4-5: Tetraedrische Einheiten der Wurtzit-Struktur. Die gelben Atome stellen die Cadmiumatome, die grauen die Schwefelatome dar.

Synthese 4: Da im Vergleich der Synthese 3 zu den Synthesen 1 und 2 auch nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden keine CdS-Nanostäbchen mit solchen Dimensionen erhalten wurden, wurden bei der folgenden Synthese die Einspritz- und Wachstumstemperatur bei 260 °C gewählt. Die allgemeine Durchführung entsprach ansonsten wieder der vorherigen.

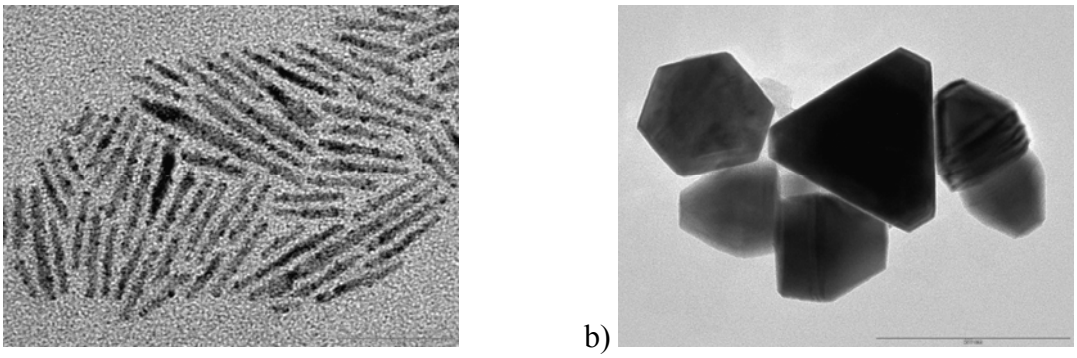


Abbildung 4-6: Synthese 4: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben bei einer Einspritz- und Wachstumstemperatur von 260 °C nach a) 28 h und b) 70 h Reaktionszeit.

Bei einer Wachstumstemperatur von 260 °C bildeten sich CdS-Nanostäbchen, die nach 28 Stunden eine Länge von bis zu 90 nm hatten. Nach 70 Stunden hatten sich schon überwiegend Agglomerate mit Dimensionen bis zu 170 nm gebildet und es liegen noch vereinzelt Nanostäbchen vor. Da sich für ein kontrolliertes Wachstum der Partikel eine Temperatur von 260 °C ebenfalls als zu hoch erwiesen hat, wurde in der folgenden Synthese die Wachstumstemperatur abermals verringert.

Synthese 5: Wird die Wachstumstemperatur weiter auf 200 °C erniedrigt und die Durchführung ansonsten nicht verändert, ist eine weitere Verlangsamung der Bildung von Agglomeraten zu beobachten. Im Vergleich zu der vorherigen Synthese liegen hier nach der gleichen Reaktionszeit (70 Stunden) noch deutlich mehr CdS-Nanostäbchen in dem Reaktionsgemisch vor (Abbildung 4-7 b). Die hier vorliegenden Agglomerate haben Dimensionen bis zu 100 nm, was deutlich kleiner ist als zu denen aus der vorherigen Synthesen.

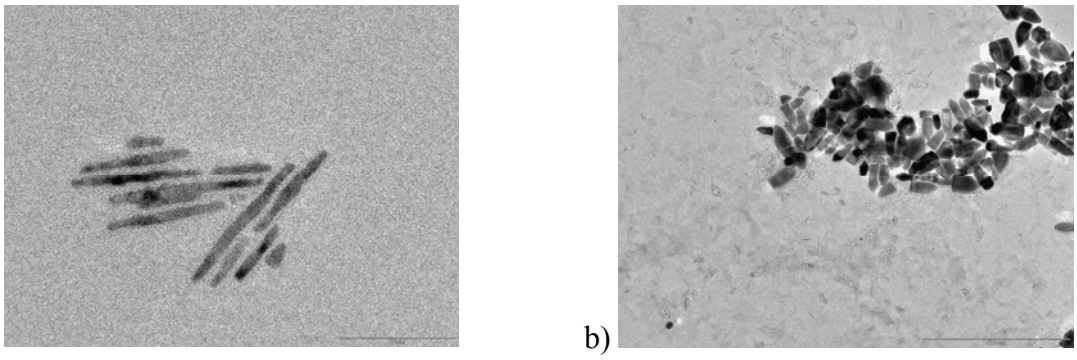


Abbildung 4-7: Synthese 5: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben der Synthese bei einer Einspritz- und Wachstumstemperatur von 200 °C nach a) 29 h und b) 70 h Reaktionszeit

Die bisherigen Ergebnisse verdeutlichen, dass der Einfluss des DCE auf das Wachstum der CdS-Nanopartikel davon abhängig ist, ob das DCE vor oder nach der Keimbildung zu der Reaktionslösung gegeben wird. Bei der Zugabe nach der Keimbildung liegen vermehrt unförmige Stäbchen vor bzw. wird vermehrt die Bildung von *Bi*-, *Tri*- und *Tetrapods* begünstigt. Erfolgt die Zugabe des DCE vor der Keimbildung, bilden sich nach entsprechender Reaktionszeit überwiegend Agglomerate, die je nach Wachstumstemperatur schneller (bei 300 °C) oder langsamer (bei 200 °C) wachsen. Je niedriger die Wachstumstemperatur ist, desto mehr CdS-Nanostäbchen liegen nach vergleichbarer Reaktionszeit neben den gebildeten Agglomeraten vor.

Aufgrund der vermehrten Bildung von Agglomeraten wurde in den folgenden Synthesen der CdS-Nanopartikel die verwendete Menge an DCE auf 5 µL verringert.

4.1.2. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:1

Synthese 6: Als erstes wurde wieder die Durchführung nach Juárez *et al.* gewählt, nun aber mit einem molaren Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:1. Dazu wurden ebenfalls CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast, gefolgt von der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA bei 280 °C. Bei 265 °C wurde die Schwefellösung zu der Reaktionslösung geben und die Wachstumstemperatur auf 255 °C eingestellt. Nach einer Stunde war eine leichte Verfärbung der Lösung zum gelb zu beobachten, was auf die Keimbildung deutete.

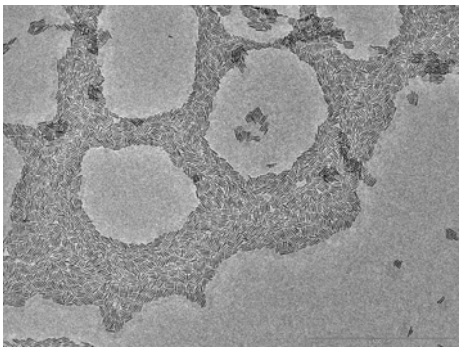
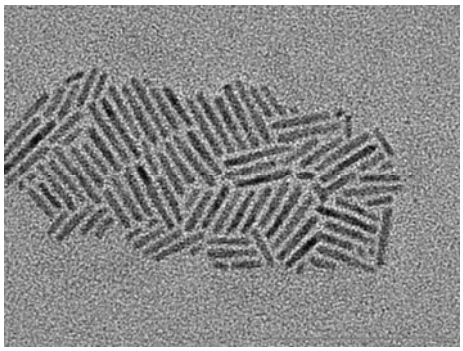
a)  b) 

Abbildung 4-8: Synthese 6: Die TEM-Aufnahmen zeigen jeweils Proben nach 24 h Reaktionszeit

Die hier gebildeten CdS-Nanopartikel weisen einen Größenschwerpunkt zwischen 11 und 34 nm auf, wobei die Breite während der gesamten Reaktionszeit geringfügig variierte (2 – 4 nm).

Synthese 7: Um auch bei diesem Monomerverhältnis den Einfluss von chlorhaltigen Reagenzien auf das Wachstum der Partikel zu untersuchen wurde ebenfalls DCE verwendet. Für die folgende Synthese wurden wieder CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast, gefolgt von der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA bei 280 °C. Nach der Zugabe von 5 µL DCE bei 80 °C wurde bei 265 °C die Schwefellösung zu dem Reaktionsgemisch gegeben und die Wachstumstemperatur betrug 240 °C.
Nach der Zugabe der Schwefellösung dauerte es ca. vier Stunden bis ein Farbumschlag beobachtet werden konnte.

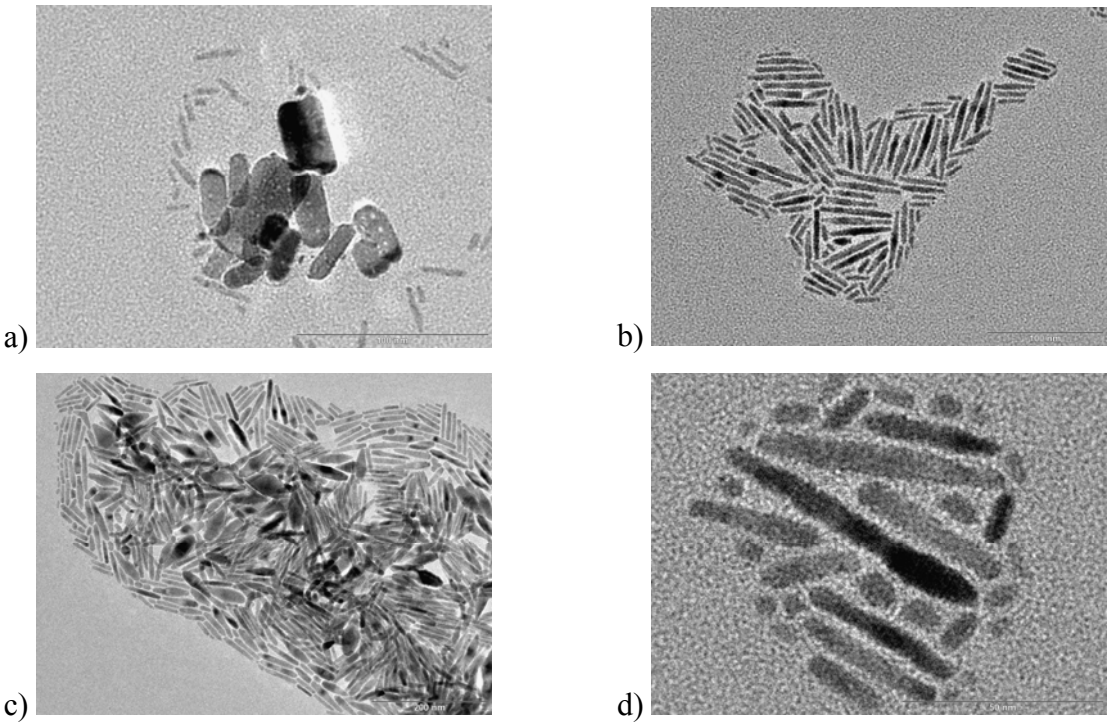


Abbildung 4-9: Synthese 7: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 4 h, b) 22 h, c) und d) 91 h Reaktionszeit.

Wie die Abbildungen 4-9 a - d zeigen, haben sich neben Stäbchen, die wieder unterschiedliche Durchmesser an beiden Enden aufweisen, bereits nach vier Stunden Reaktionszeit Agglomerate gebildet. Allerdings wurden die Agglomerate im Vergleich zu den Synthesen 3 bis 5 nur vereinzelt gebildet. Abbildung 4-9 d zeigt zudem, dass die Partikellängen eine große

Streuung aufweist. Die hier gebildeten CdS-Nanopartikel sind 6 bis 73 nm lang und 4 bis 30 nm breit.

Von den Partikeln der Synthese 7 wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie das in Abbildung 4-10 gezeigte Spektrum aufgenommen.

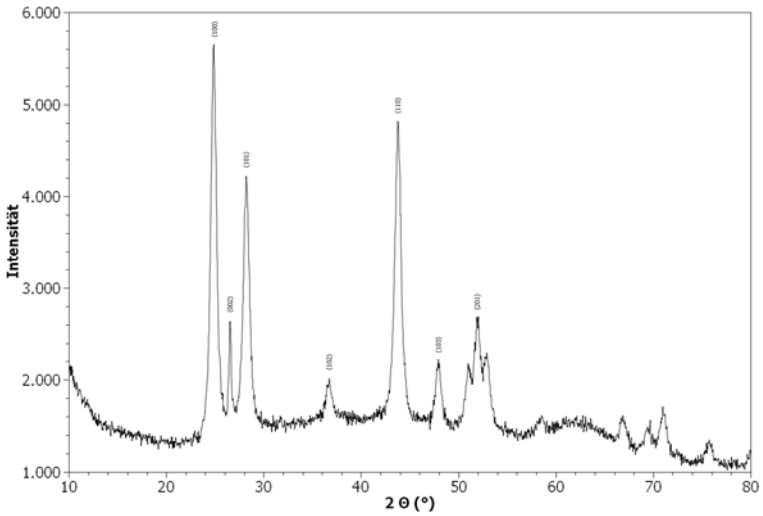


Abbildung 4-10: Das aufgenommene XRD-Spektrums zeigt für die $\langle 001 \rangle$ Ebene ein schmales hohes Signal bei 24.8 °, was bedeutet, dass die Kristalle, wie in Abbildung4-4, bevorzugt in dieser Richtung gewachsen sind.[51] Außerdem zeigt das Spektrum die für Teilchen dieser Größenordnung verbreiterten Signale.[26]

Die Signale zeigen die typische Verbreiterung für Kristalle dieser Größenordnung[26, 31] und ihre Lagen stimmen mit denen aus dem Spektrum in Abbildung 4.4 überein, wie aus der Überlagerung der XRD-Spektren ersichtlich ist (Abbildung 4-11). Das Spektrum aus Abbildung 4-4 ist in blau, das aus Abbildung 4-10 ist in rot gezeigt. Es ist ebenso ersichtlich, dass die Partikel in beiden Proben in dem gleichen Kristallsystem vorliegen. Die unterschiedlichen Signalhöhen kommen durch die unterschiedlichen vermessenen Materialmengen zustande. Anhand der teils deutlich schmaleren Signale des Spektrums aus Abbildung 4-4 ist zu erkennen, dass die dort vermessenen Partikel größer sind als die Partikel aus dem zweiten Spektrum. Dies ist auch aus den TEM-Aufnahmen ersichtlich.

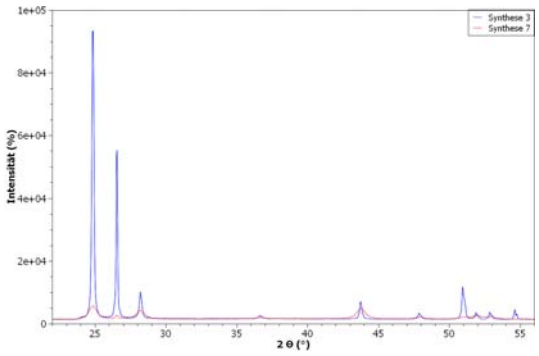


Abbildung 4-11: Überlagerung der Spektren aus Abbildung 4-4 (blaue Linie) und Abbildung 4-10 (rote Linie).

Synthese 8: In der folgenden Synthese wurde der Einfluss von DCE nach der Keimbildung untersucht. Dazu wurde wie bei Synthese 6 bis zu der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA verfahren. Nachdem die Schwefellösung bei 265 °C zu dem Reaktionsgemisch gegeben wurde, wuchsen die Partikel für zwei Stunden bei einer Wachstumstemperatur von 255 °C, bis ein Farbumschlag zu gelb beobachtet werden konnte. Anschließend wurden bei 80 °C 5 µL DCE zu der Synthese gegeben. Die Wachstumstemperatur lag danach wieder bei 255 °C.

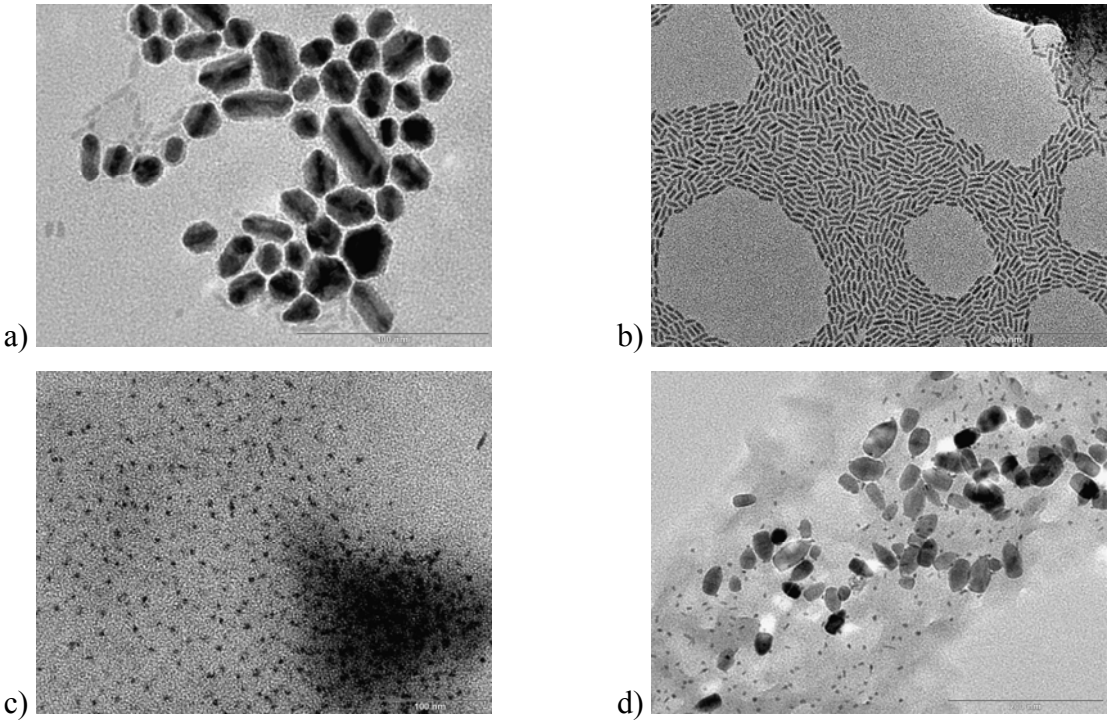


Abbildung 4-12: Synthese 8: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 0.5 h, b) 1 h, c) 1.5 h und d) 66.5 h Reaktionszeit

Bei dieser Synthese haben sich bereits nach 30 min Agglomerate mit einer Länge von bis zu 50 nm gebildet. Die in Abbildung 4-12 b gezeigten Stäbchen sind 6 bis 20 nm lang und 3-4 nm breit. Wie aus den Abbildungen 4-12 a – d ersichtlich ist, liegen während der gesamten Reaktionszeit *Nanodots*, Stäbchen und Agglomerate nebeneinander vor. Vermutlich ist der Einfluss des DCE zu groß, so dass sich bereits nach kurzer Wachstumszeit Agglomerate bilden können.

Synthese 9: Um den Einfluss des chloridhaltigen Reagenzes während der Keimbildung möglichst gering zu halten und um die Keimbildung, die bei den bisherigen Synthesen meist zwischen 20 Minuten und mehreren Stunden dauerte, zu beschleunigen, wurden für die nächste

Synthese zwei Änderungen vorgenommen. Einerseits wurde eine Einspritztemperatur von 300 °C gewählt und des weiteren wurde in den folgenden Synthese HCl an Stelle von DCE verwendet. Das HCl wurde vor der Zugabe in wenigen Millilitern TOP dispergiert. Die Standardsynthese wurde bis zu der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA durchgeführt und nach erfolgter Komplexierung wurde die Schwefellösung bei 300 °C zu der Reaktionslösung gegeben. Nachdem bei einer Wachstumstemperatur von 280 °C nach einer Stunde Reaktionszeit ein Farbumschlag zu beobachten war, wurde die Reaktionslösung auf 170 °C abgekühlt, um die Emulsion aus 5 µL HCl in 3 mL TOP hinzu zugegeben. Die Wachstumstemperatur lag bei 255 C.

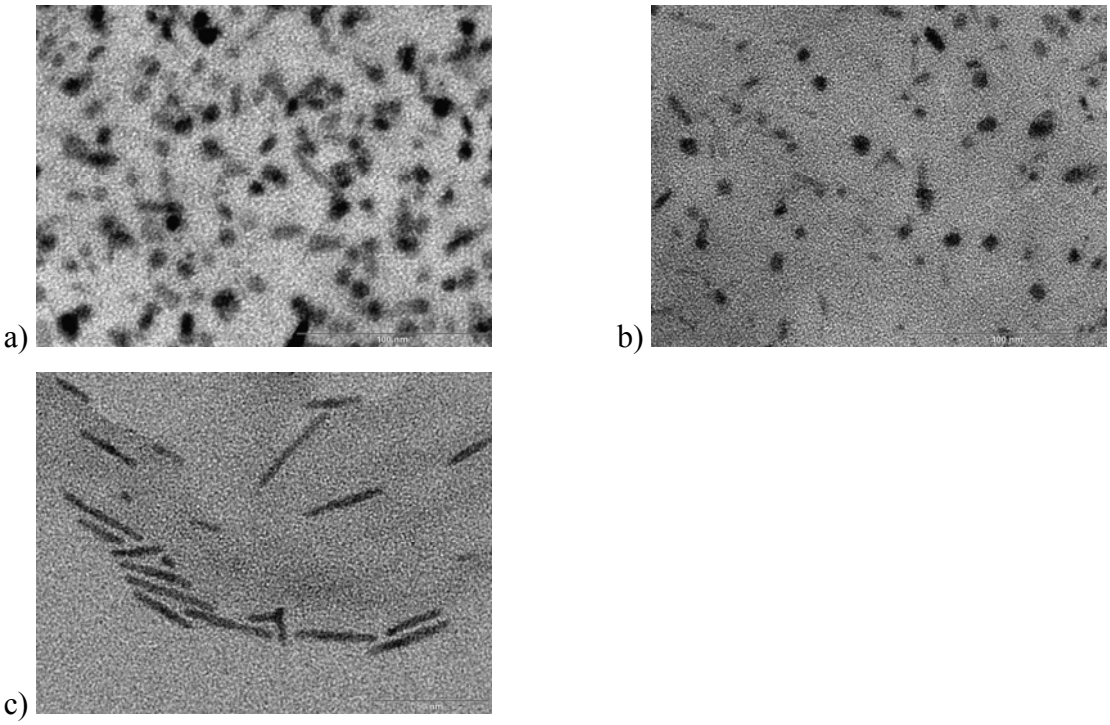


Abbildung 4-13: Synthese 9: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) vor Zugabe von HCl, b) 2 h und c) 45 h Reaktionszeit

Aus den TEM-Aufnahmen der Abbildung 4-13 ist zu erkennen, dass sich trotz einer Wachstumstemperatur von 255 °C auch nach zwei Tagen keine Agglomerate gebildet haben. Der Einfluss des HCl ist im Gegensatz zum DCE somit geringer. Die Partikelgröße hat sich nach zwei Stunden Reaktionszeit im Vergleich zu der Partikelgröße vor der Zugabe des HCl nicht geändert. Die Partikel waren jeweils zwischen 5 und 12 nm lang. Hingegen weist das Absorptionsspektrum in Abbildung 4-14 nach 28 Stunden Reaktionszeit ein deutliches Absorptionsmaximum auf, was auf eine engere Größenverteilung schließen lässt.[53]

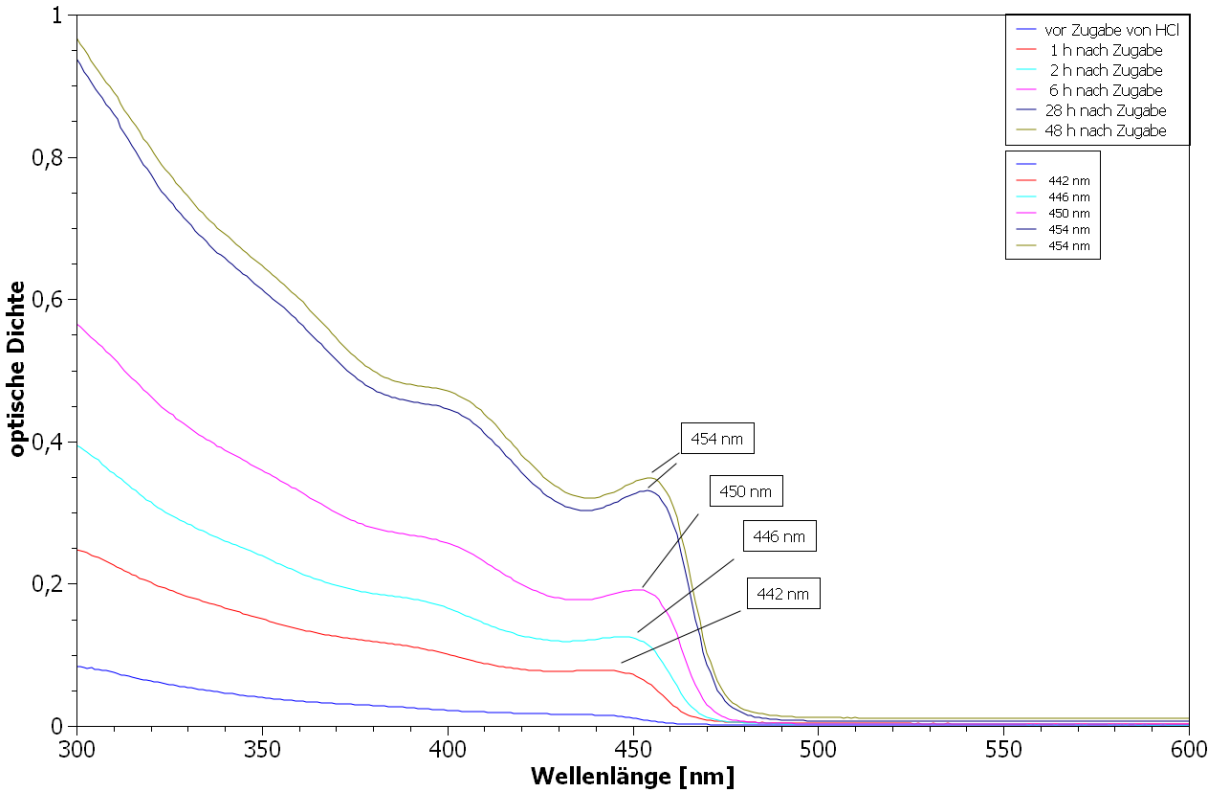


Abbildung 4-14: Absorptionsspektrum der Synthese 9 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Ebenso lässt die Verschiebung der Maxima zu höheren Wellenlängen auf eine Größenänderung der gebildeten Partikel schließen.[53] Nach einem Tag Reaktionszeit ist keine weitere Änderung mehr zu erkennen, worauf zu schließen ist, dass sich die mittlere Teilchengröße nicht weiter geändert hat. Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der TEM-Aufnahmen überein. Nach 48 Stunden Reaktionszeit haben die CdS-Nanostäbchen eine Länge von 20 bis 42 nm.

Synthese 10: In der vorherigen Synthese hat die Bildung der Partikel wiederum eine Stunde gedauert. Aus diesem Grund wurde die Einspritztemperatur in der nächsten Synthese abermals erhöht, nun auf 340 °C. Damit ferner das Wachstum besser kontrolliert werden kann, wurde die Wachstumstemperatur auf 190 °C herabgesetzt. Zudem wurde dieses Mal auf das Konditionieren verzichtet. Somit wurden CdO, ODPA und TOPO auf 280 °C geheizt, wobei das Cadmium von dem ODPA komplexiert wurde. Anschließend wurde bei 340 °C die Schwefellösung zu der Reaktionslösung gegeben, wodurch bereits nach fünf Minuten Reaktionszeit ein Farbumschlag zu gelb beobachtet werden konnte. Bei 190 °C erfolgte die Zugabe von 5 µL HCl, die zuvor in 3 mL TOP dispergiert wurden.

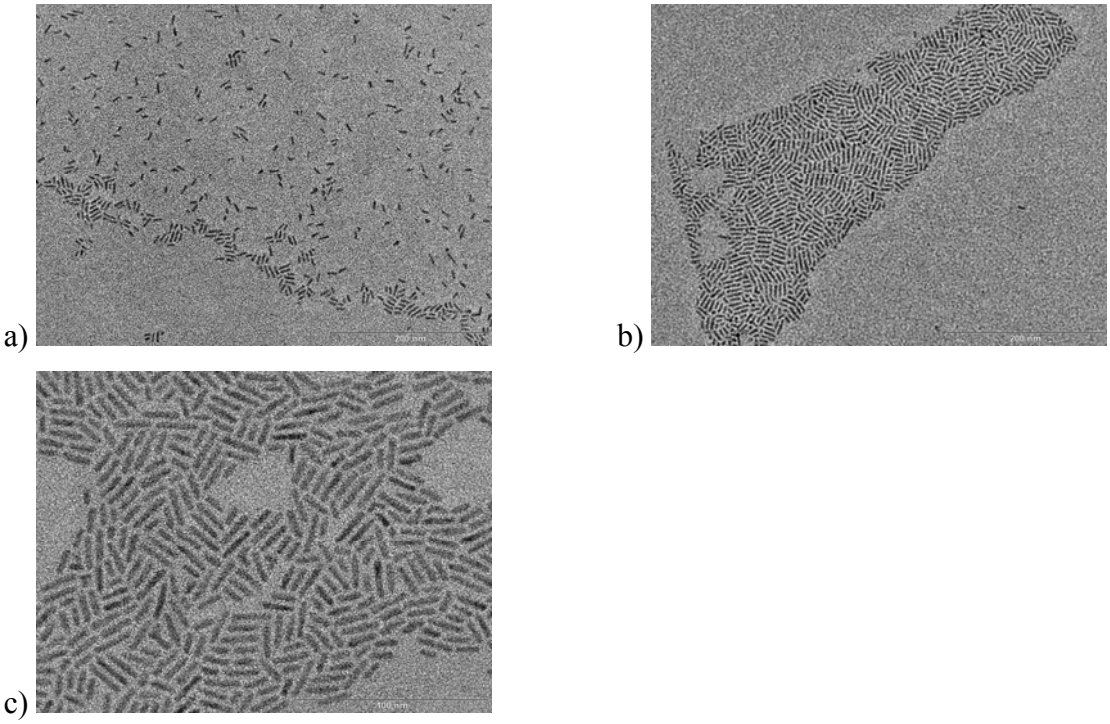


Abbildung 4-15: Synthese 10: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) vor Zugabe von HCl, b) 1 h, c) 144 h Reaktionszeit.

Anhand der TEM-Aufnahmen der Abbildungen 4-15 a – c ist keine eindeutige Größenänderung erkennbar. Die gebildeten Partikel weisen durchschnittlich eine Länge zwischen 4 und 20 nm auf. Dies lässt sich im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum in Abbildung 4-16 bestätigen. In der ersten Stunde nach der Zugabe des HCl erfolgte eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums von 435 zu 440 nm. Innerhalb eines Tages hat sich das Maximum nur leicht geändert. Auch nach fünf Tagen war nur eine geringfügige Verschiebung des Maximums zu beobachten. Im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum aus Abbildung 4-14 ist zu erkennen, dass in der vorherigen Synthese eine engere Größenverteilung erzielt werden konnte.

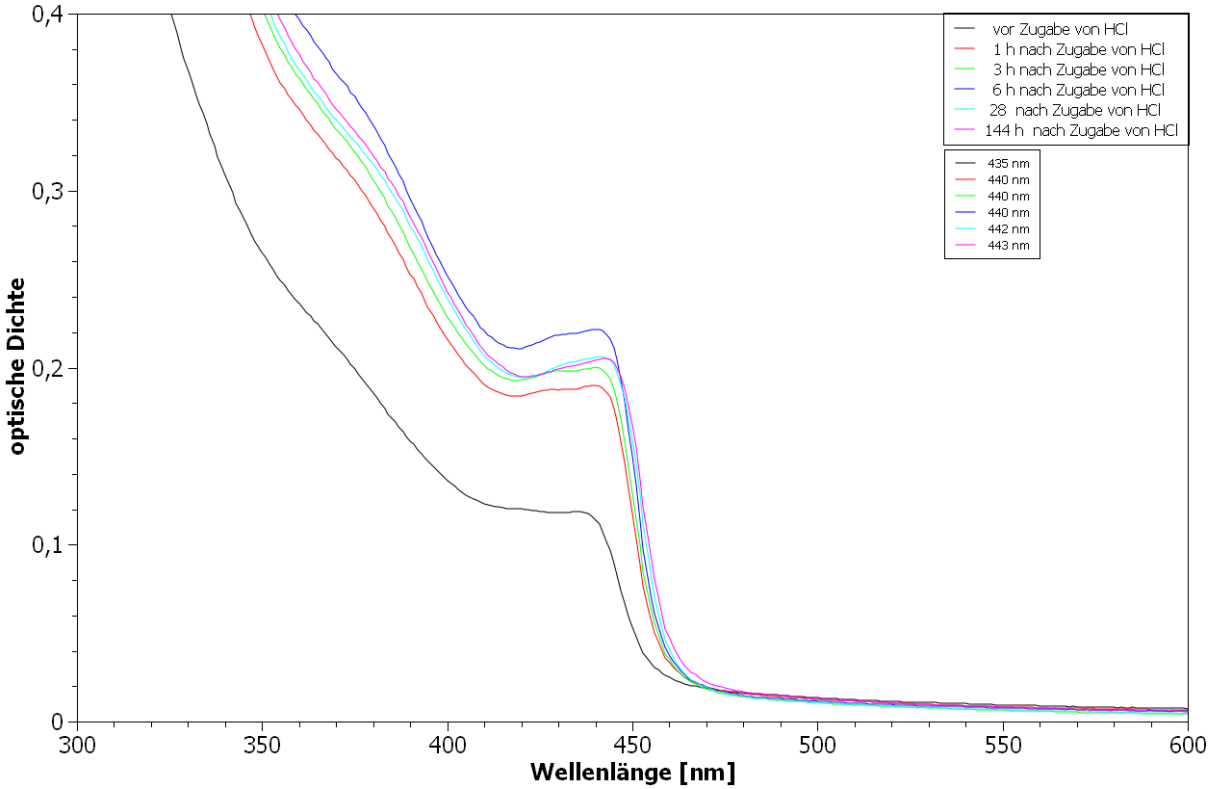


Abbildung 4-16: Absorptionsspektrum der Synthese 10 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Synthese 11: Um sicherzustellen, dass das HCl in der vorherigen Synthese nicht sofort nach der Zugabe verdampft ist, wurde die Emulsion aus 5 µL HCl in 3 mL TOP hier bei 80 °C zu der Reaktionslösung gegeben. Da der Farbumschlag nach der Zugabe der Schwefellösung bei 340 °C innerhalb von wenigen Minuten stattfand, wurde bei den folgenden Reaktionen diese Temperatur beibehalten. Die allgemeine Durchführung der Synthese wurde ansonsten beibehalten.

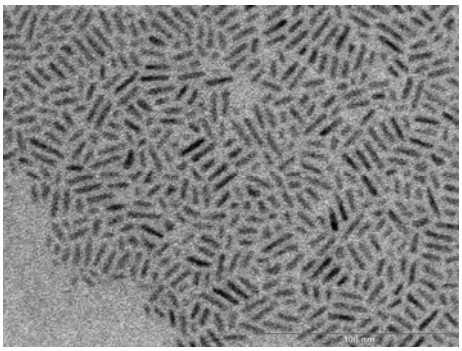
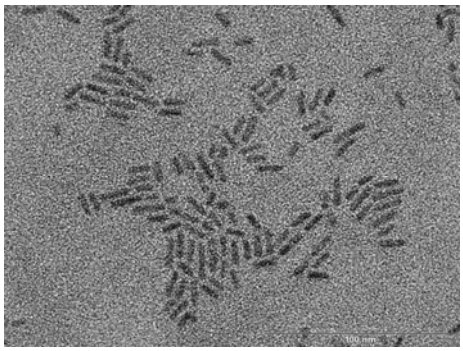
a)  b) 

Abbildung 4-17: Synthese 11: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 1 h und b) 240 h Reaktionszeit

Die durchschnittliche Partikelgröße war während der Reaktionszeit relativ konstant. Eine Stunde nach der Zugabe des HCl waren die gebildeten Partikel zwischen 4 und 17 nm lang und nach 10 Tagen Reaktionszeit zwischen 6 und 18 nm.

Im Folgenden sind die Absorptionsspektren der Synthese 11 gezeigt (Abbildung 4.18 a - c). Es ist zu erkennen, dass die Absorptionsmaxima nach ein bis zwei Tagen wieder zu kürzeren Wellenlängen verschoben waren (4.18 a und b), was auf eine Zersetzung der Partikel deutet.[53] Nach einer weiteren Zugabe von 4 µL HCl, dispergiert in 3 mL TOP, ist erneut eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zu beobachtet (4-18 c).

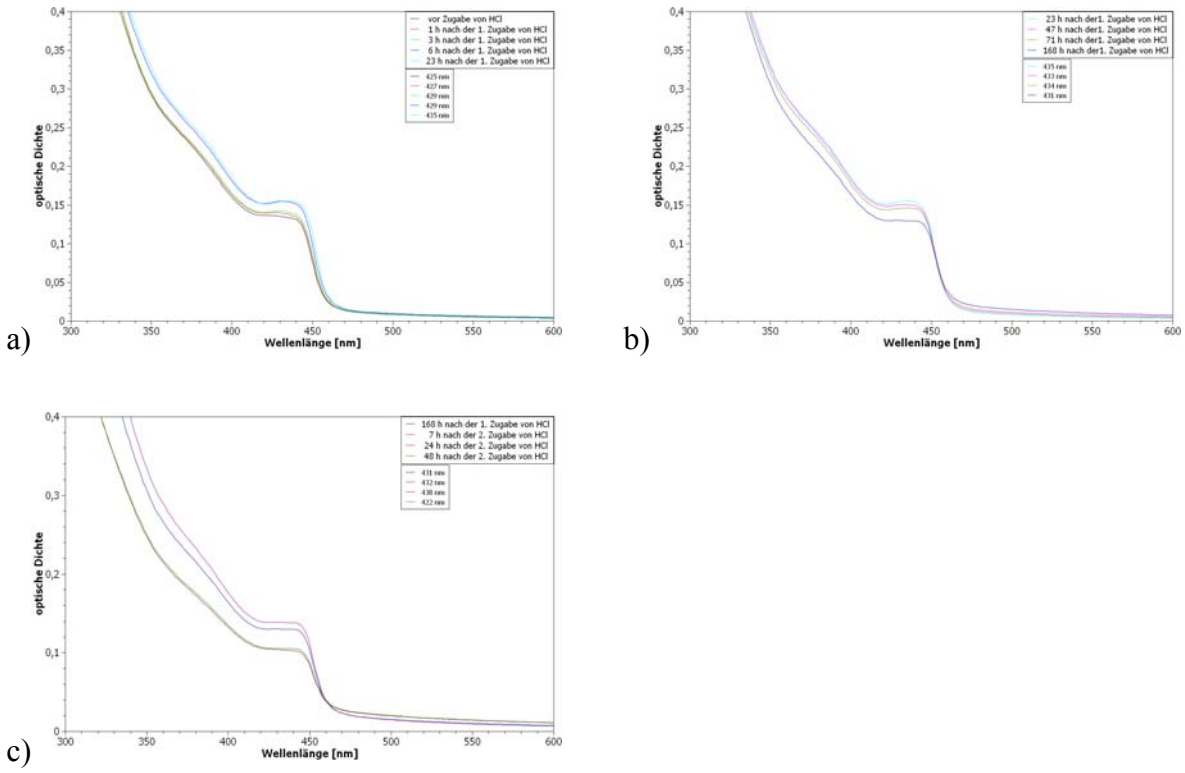


Abbildung 4-18: Absorptionsspektruen der Synthese 11 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Wie auch in dem Absorptionsspektrum in Abbildung 4-16 zu sehen ist, weißt das Absorptionsspektrum der Synthese 11 kein scharfes Absorptionsmaximum auf.

Synthese 12: Nachdem in der vorherigen Synthese durch die zweite Zugabe insgesamt 9 µL HCl zugegeben wurde, wurde nun die Menge HCl auf 10 µL erhöht. Die Durchführung blieb unverändert. Zwei Minuten nach Zugabe der Schwefellösung bei 340 °C erfolgte der Farbum-

schlag zu gelb. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 80 °C wurden 10 µL HCl, suspendiert in TOP, zugegeben. Die Wachstumstemperatur war 190 °C.

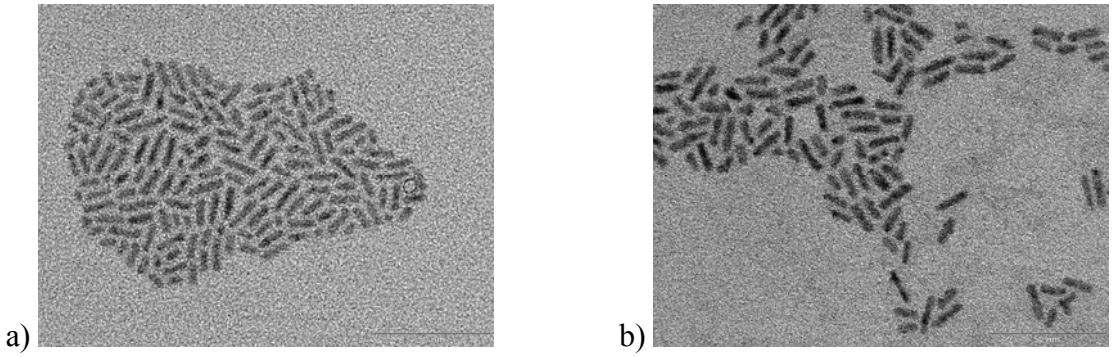


Abbildung 4-19: Synthese 12: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 3 h und b) 25 h Reaktionszeit.

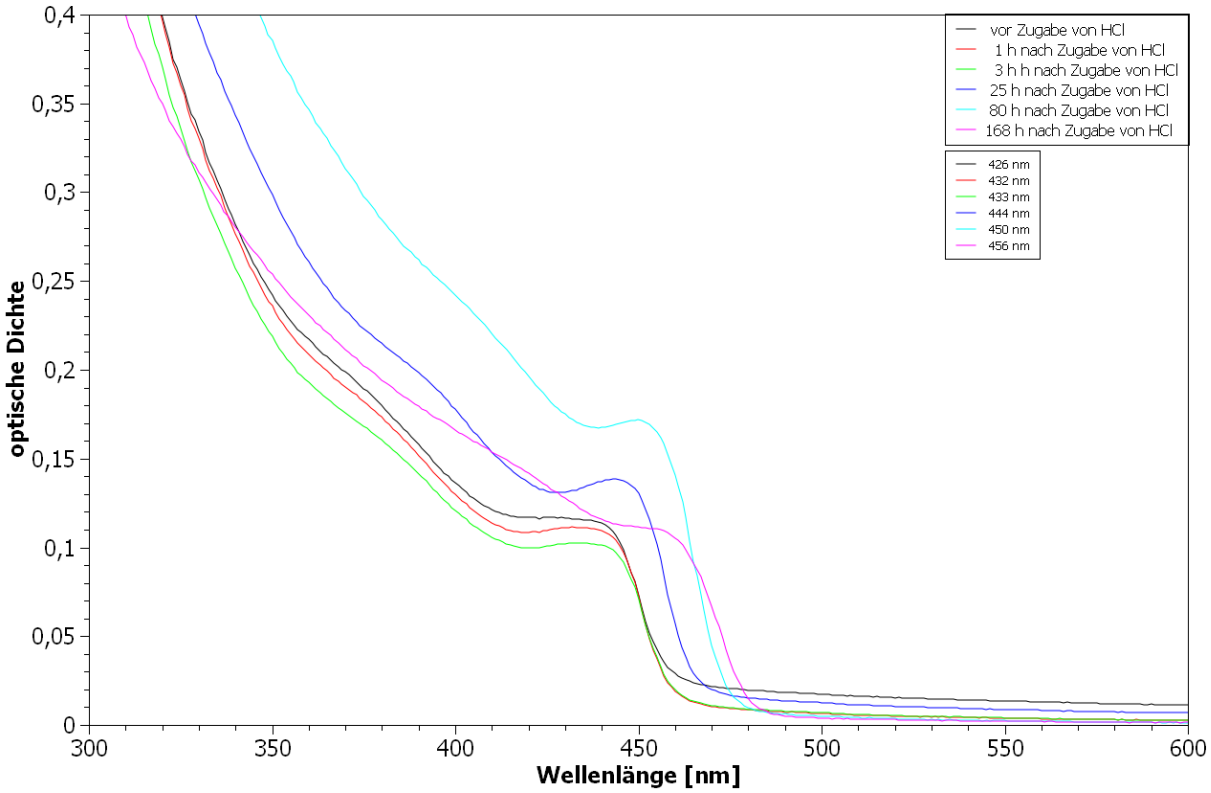


Abbildung 4-20: Absorptionsspektrum der Synthese 12 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Im Vergleich zu den vorherigen Synthesen ist eine deutliche Verschiebung der Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen erkennbar. Anhand der TEM-Aufnahmen verändert sich die Größe der gebildeten CdS-Nanoteilchen von 4 bis 12 nm Länge nach drei Stunden Reaktionszeit auf 8 bis 16 nm Länge nach 25 Stunden Reaktionszeit. Das Absorptionsspektrum zeigt, dass nach sieben Tagen wieder eine breitere Größenverteilung vorliegt.

Synthese 13: In der folgenden Synthese wurden wieder CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast, bevor das Cadmium bei 280 °C vom ODPA komplexiert wurde. Die Zugabe der Schwefellösung erfolgte bei 340 °C und die Temperatur wurden bis zum Farbumschlag zu gelb für sechs Minuten gehalten. Anschließend wurden bei 80 °C 100 µL HCl hinzugegeben und die Wachstumstemperatur bei 190 °C eingestellt.

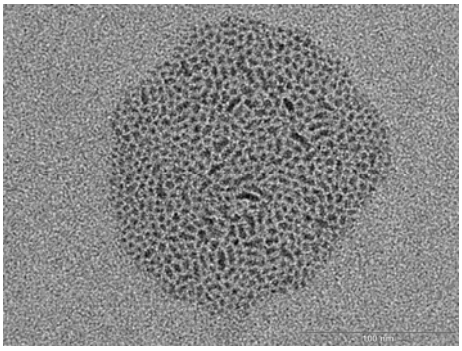
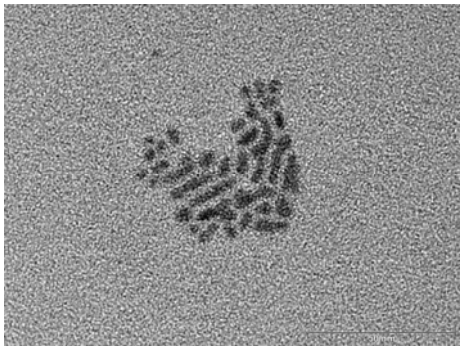
a)  b) 

Abbildung 4-21: Synthese 13: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 45 h und b) 189 h Reaktionszeit.

Die TEM-Aufnahmen zeigen nach 45 Stunden Reaktionszeit, dass die Partikel bis zu 11 nm lang werden können, der Schwerpunkt der Größenverteilung liegt aber zwischen 3 und 5 nm. Nach weiteren 140 Stunden Reaktionszeit liegt der Schwerpunkt zwischen 3 und 15 nm. Das aufgenommene Absorptionsspektrum der Synthese 13 weist keine scharfen Absorptionsmaxima auf, was jeweils auf eine breite Größenverteilung schließen lässt. Es ist allerdings eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen ersichtlich. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus den TEM-Aufnahmen überein.

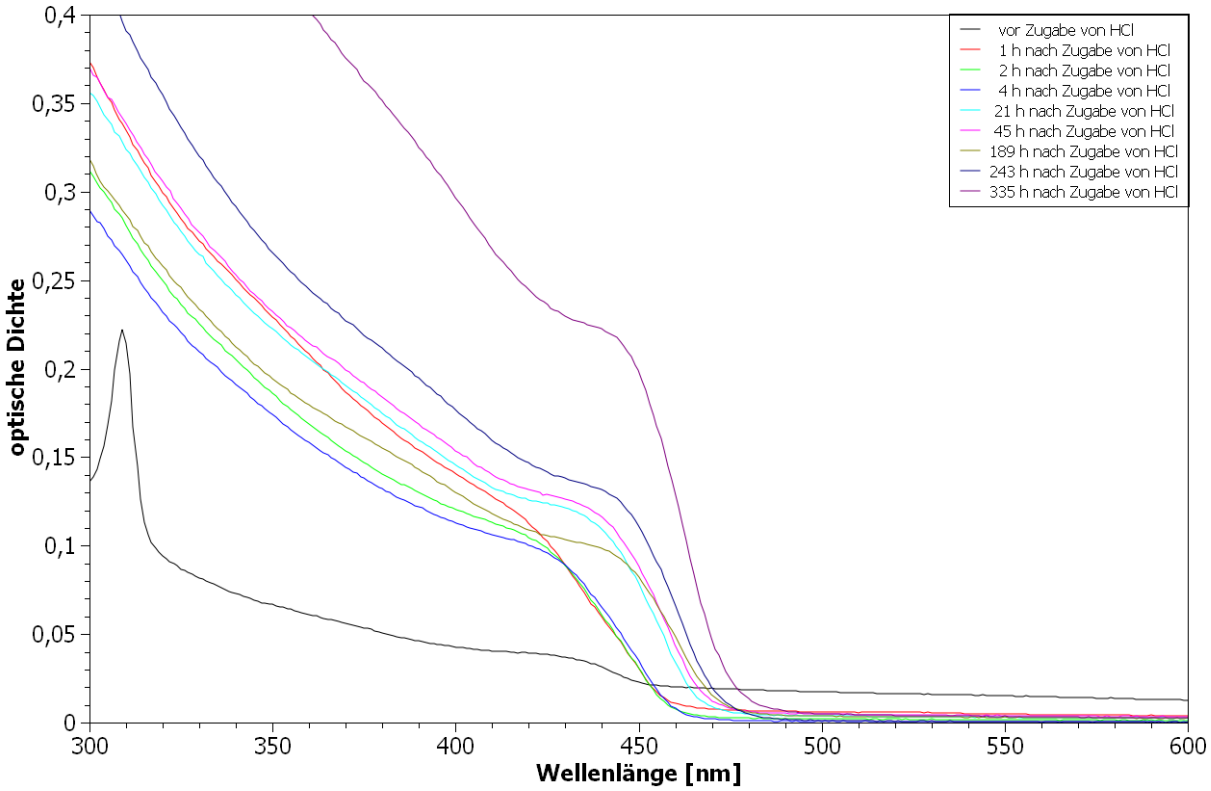
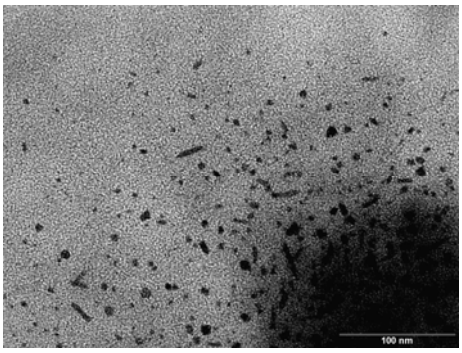


Abbildung 4-22: Absorptionsspektrum der Synthese 13 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

4.1.3. Verhältnis Cadmium zu Schwefel 2:1

Synthese 14: Die Durchführung der Synthese 14 entsprach wieder der der Synthese 1. Dazu wurden CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast. Nach anschließender Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA bei 280 °C wurde das TOPS bei 265 °C zu der Reaktionslösung gegeben. Die Wachstumstemperatur war 255 °C.

a) 

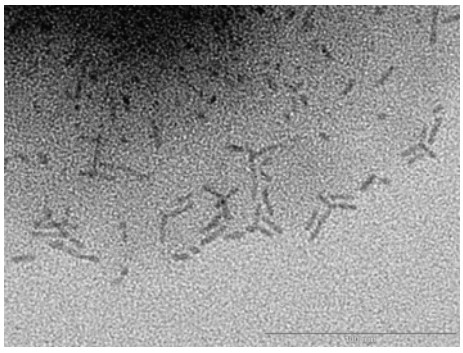
b) 

Abbildung 4-23: Synthese 14: Die TEM-Aufnahme zeigt die Proben nach a) 2 h und b) 4 h Reaktinoszeit

Nach Joo *et al.* werden bei einer höheren Molarenmasse des Cadmiums im Vergleich zu der des Schwefels sphärische Partikel erhalten.[50] Bei Synthese 14 wurden trotz des Verhältnisses Cadmium zu Schwefel 2:1 wieder Stäbchen erhalten. Anhand des Absorptionsspektrums in Abbildung 4-24 ist zu erkennen, dass es während der gesamten Reaktionszeit zu keiner einheitlichen Größenverteilung gekommen ist.

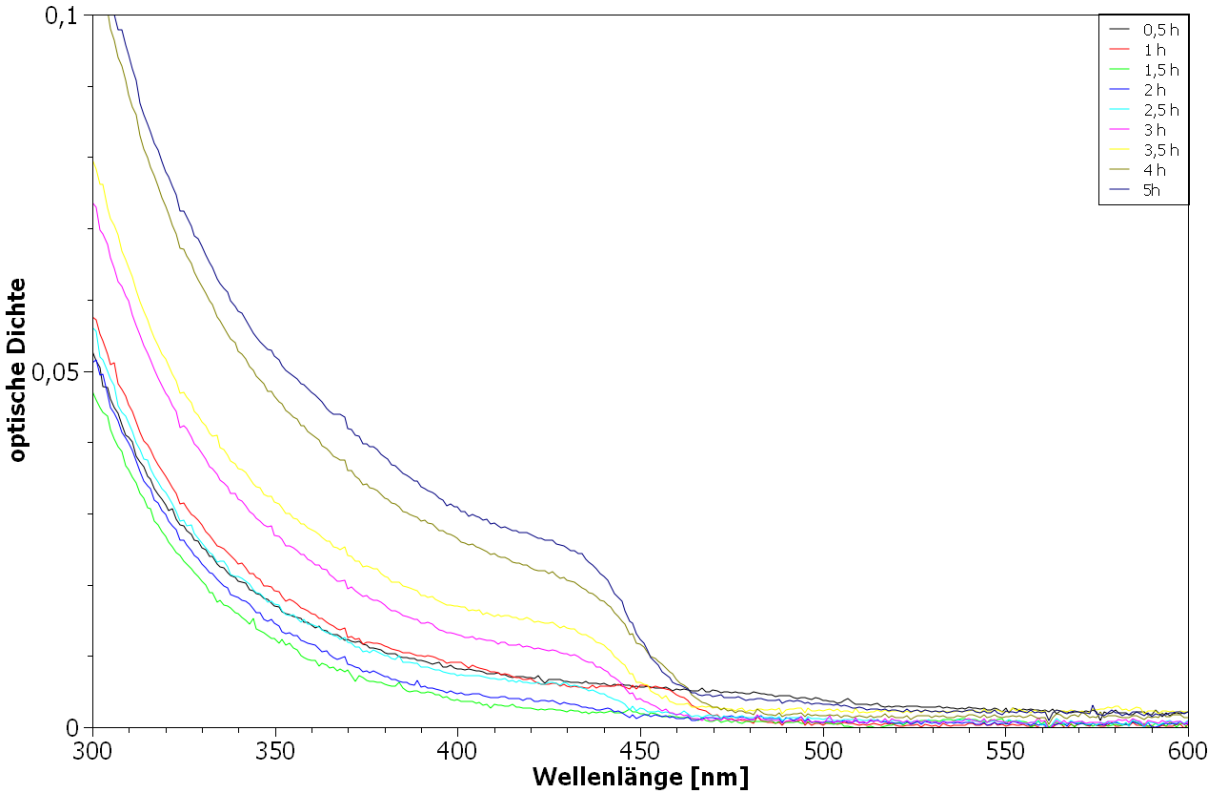


Abbildung 4-24: Absorptionsspektrum der Synthese 14 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Synthese 15: In der folgenden Synthese betrug die Reaktionstemperatur 240 °C, die Durchführung wurde nicht verändert. Anhand des Absorptionsspektrums (Abbildung 4-26) ist zu erkennen, dass die gebildeten Partikel nach fünf Stunden Reaktionszeit, verglichen mit Synthese 14, einerseits noch kleiner sind und andererseits die Größenverteilung enger ist. Erst nach 22 Stunden Reaktionszeit ist ein deutliches Absorptionsmaximum zu erkennen, wobei sich hier auch wieder Stäbchen gebildet haben.

Abbildung 4-2 5a lässt bei dem Wachstum der Partikel auf den Mechanismus der orientierten Anlagerung schließen. Da die Partikel während der Synthese von Liganden stabilisiert werden, müssen diese erst desorbieren, bevor die Partikel vollständig aneinander wachsen kön-

nen. Aus diesem Grund ist zwischen den Partikeln noch ein Spalt zu erkennen (Vergleich Abschnitt 2.1.2.).

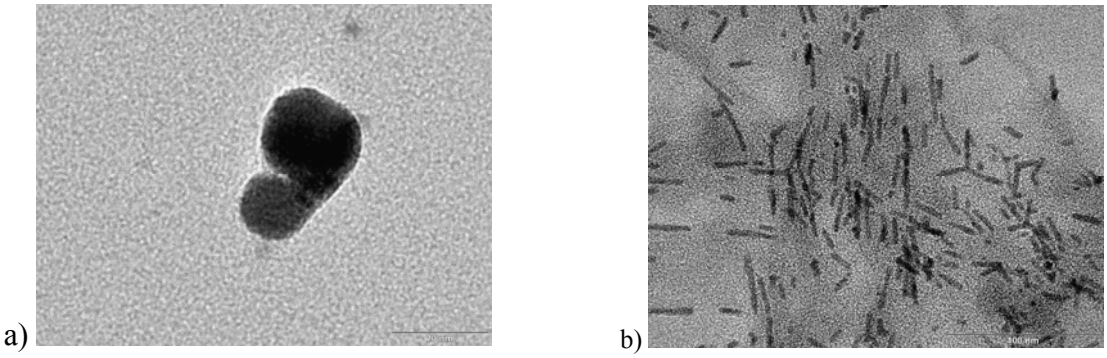


Abbildung 4-25: Synthese 15: Die TEM-Aufnahme zeigt die Probe nach a) 5h und b) 23 h Reaktionszeit

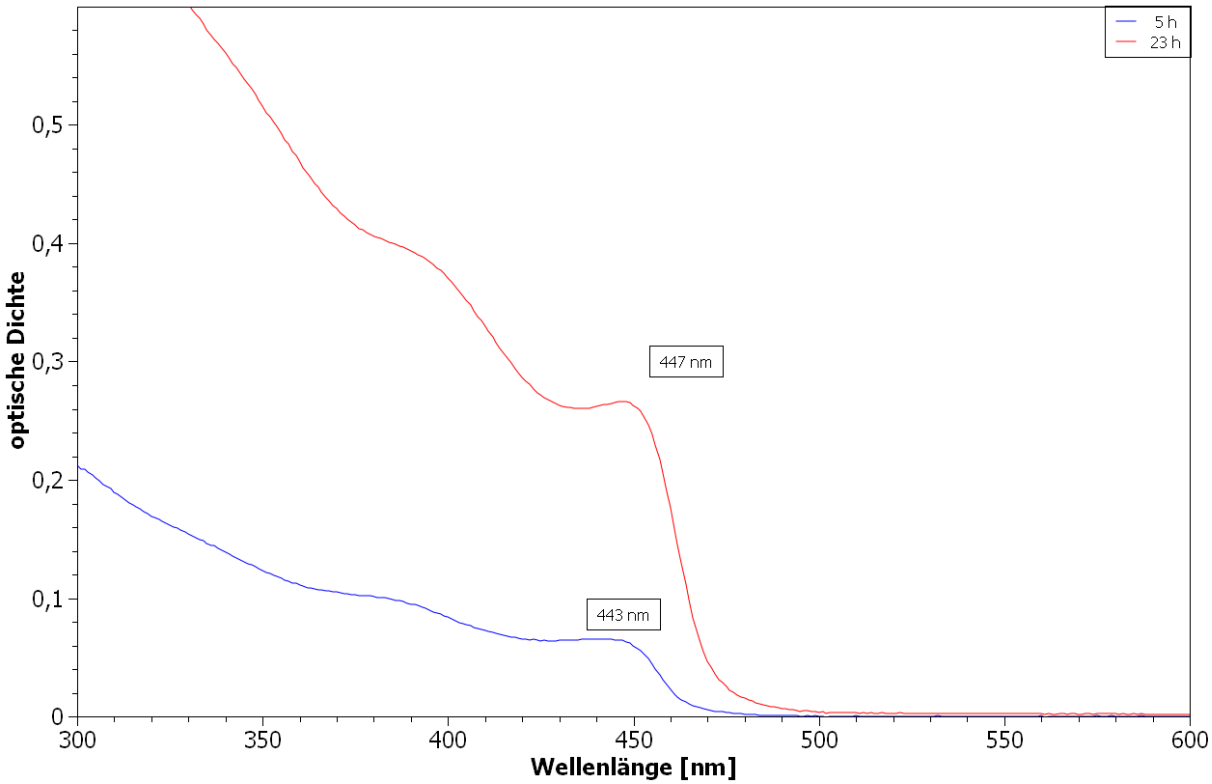


Abbildung 4-26: Absorptionsspektrum der Synthese 15 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Bei den Synthesen 1 bis 15 hat sich gezeigt, dass die Keimbildungstemperatur sehr deutlich von der Wachstumstemperatur unterschieden werden muss, damit das Wachstum der Partikel besser kontrolliert werden kann. So hat sich eine Keimbildungstemperatur von 340 °C als nützlich erwiesen, damit innerhalb weniger Minuten die Keimbildung beobachtet werden konnte. Für ein kontrolliertes Wachstum sind Temperaturen um 200 °C am besten geeignet.

Bei den verschiedenen eingesetzten Verhältnissen von Cadmium zu Schwefel hat sich das mit Cd:S 1:1 als am besten herausgestellt. Diese Synthesen waren leichter zu kontrollieren und einfacher aufzuarbeiten.

Der Zusatz von DCE begünstigt beim Wachstum der CdS-Nanopartikel die Bildung von Agglomeraten. Das HCl erweist sich als milderes Reagenz, begünstigt aber auch die Bildung von *Bi-*, *Tri-* und *Tetrapods*. Eine Transformation der CdS-Nanopartikel zu pyramidalen Strukturen konnte mit den durchgeführten Synthesen nicht erreicht werden.

4.2. Synthese mit MWCNTs

Cadmium zu Schwefel 1:2

Synthese 16: Die ersten Synthesen mit dem Zusatz von MWCNTs wurden wieder mit einem Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:2 durchgeführt. Es sollte überprüft werden, ob die Kohlenstoffnanoröhrchen einen Einfluss auf das Wachstum der Teilchen haben. Dazu wurden CdO, ODPA und, TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und evakuiert. Nach der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA bei 280 °C erfolgte bei 80 °C die Zugabe der MWCNTs, die vorher in DCE suspendiert wurden. Das DCE wurde gleich nach der Zugabe im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurde bei 265 °C die Schwefellösung zu der Reaktionslösung gegeben. Die Wachstumstemperatur war 255 °C

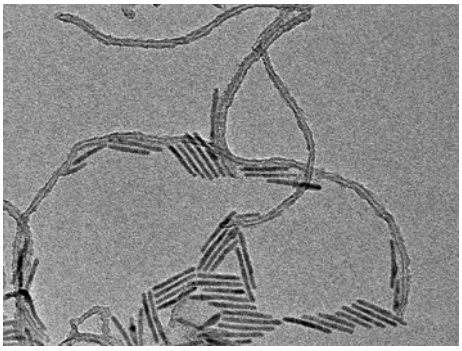
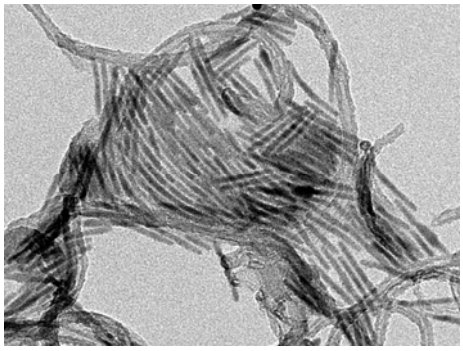
a)  b) 

Abbildung 4-27: Synthese 16: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 24.5 h und b) 46.5 h Reaktionszeit.

Wie aus den Abbildungen 4-27 a und b zu erkennen ist, haben sich abermals Stäbchen gebildet. Die MWCNTs hatten keinen erkennbaren Einfluss auf die Bildung der Stäbchen. Es ist aber zu beobachten, dass die gebildeten Stäbchen nach 24 Stunden Reaktionszeit bereits zwischen 28 und 70 nm lang sind. Im Vergleich mit Synthese 1 sind die hier gebildeten Stäbchen nach der gleichen Reaktionszeit ca. doppelt so lang.

Synthese 17: Um hier ebenfalls einen möglichen Einfluss von DCE auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurde bis zur Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA wie in der vorherigen Synthese verfahren. Nach der Zugabe der in DCE suspendiert MWCNTs bei 80 °C wurde das DCE im Ölpumpenvakuum entfernt. Anschließend wurden wiederum 10 µL DCE zu dem Reaktionsgemisch gegeben, damit eine genau definierte Menge DCE in dem Gemisch

vorliegt. Die Zugabe der Schwefellösung erfolgte bei 265 °C und die Wachstumstemperatur war 255 °C.

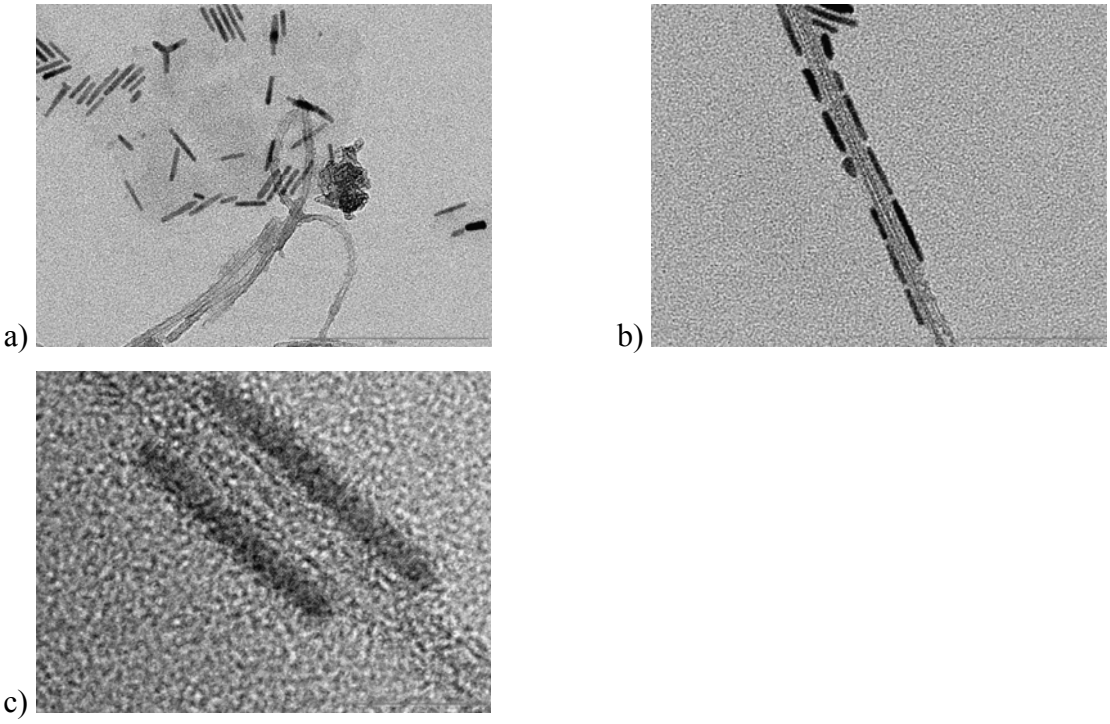


Abbildung 4-28: Synthese 17: Die TEM-Aufnahmen zeigen alle Proben jeweils nach 30 min Reaktionszeit.

Bei dieser Synthese waren, im Vergleich zu Synthese 16, deutlich mehr Stäbchen an den MWCNT angelagert, wie es in Abbildung 4-28 b gezeigt ist. Es ist zudem vermehrt zu beobachten, dass die Stäbchen nahezu komplett mit der „Längsseite“ an den CNT anliegen. Eine weitere Vergrößerung von Abbildung 4-28 b lässt zwischen dem CdS-Stäbchen und dem CNT ein Abstand erkennen (Abbildung 4-28 c). Dieser ist durch die Oberflächenliganden der Stäbchen bedingt. Es wurden, wie bei Synthese 2, wieder vermehrt *Tetrapots* gebildet.

Synthese 18: Um zu gewährleisten, dass das DCE nicht durch das gleich nach der Zugabe erfolgte Erwärmen der Reaktionslösung auf 265 °C verdampft war, wurde die Reaktionslösung hier nach der Zugabe des DCE für drei Minuten gerührt, bevor wieder Erwärmt wurde. Die Durchführung folgt bis zur Zugabe der MWCNT der der Synthese 16. Auch hier wurde das Lösungsmittel, in dem die MWCNT suspendiert waren, gleich nach der Zugabe im Ölpumpenvakuum entfernt und es wurden 10 µL DCE hinzugegeben. Nachdem für drei Minuten bei 80 °C gerührt wurde, wurde die Reaktionslösung für die Zugabe der Schwefellösung auf 240 °C erwärmt. Diese war dann auch die Wachstumstemperatur. Die Synthese 18 hatte

eine Reaktionszeit von mehreren Tagen, um zu überprüfen, wie sich die Reaktion über einen längeren Zeitraum verhält.

Die erhaltenen Proben weisen wieder eine Bildung von Agglomeraten auf. Diese sind mit Längen bis zu 300 nm und einer Breite um 130 nm viel zu groß, um sich an die CNT anlagern zu können (Abbildung 4-29). Allerdings sind nach 242 Stunden Reaktionszeit noch *Dots* mit einem Durchmesser von 20 nm zu beobachten. Diese binden allerdings nicht an die MWCNTs an. Das in Abbildung 4-29 b gezeigte CdS-Partikel ist vermutlich durch das Eintrocknen des Lösungsmittels an das Kohlenstoffnanoröhrchen angelagert.

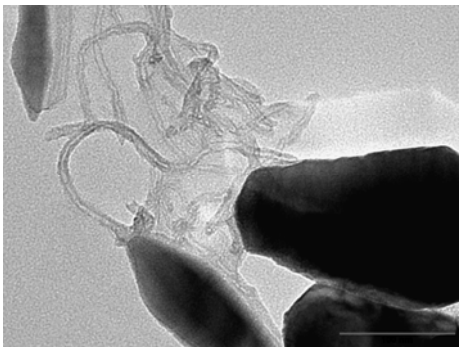
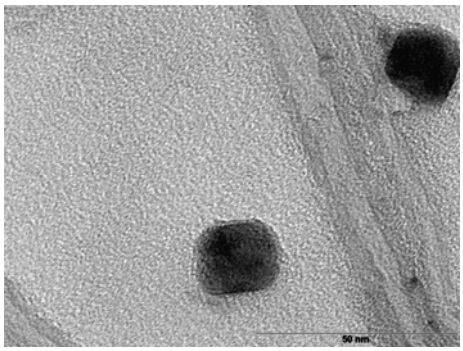
a)  b) 

Abbildung 4-29: Synthese 18: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 98.5 h und b) 242 h Reaktionszeit.

Es zeigt sich einerseits, dass der Zusatz von 10 µL DCE auch bei den Synthesen mit Kohlenstoffnanoröhrchen zu hoch ist, da auch hier die Bildung von Tetrapots und Agglomeraten begünstigt wird. Andererseits ist bei den durchgeführten Synthesen mit MWCNTs eine Reaktionszeit von wenigen Stunden ausreichend, um Partikel mit einer Größe von bis zu 20 nm zu erhalten.

Cadmium zu Schwefel 1:1

Synthese 19: Bei den Synthesen mit MWCNT (Synthese 19 und 20) wurden CdO, ODPA und TOPO bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast. Nach der Komplexierung des Cadmiums durch das ODPA bei 280 °C wurde die Reaktionslösung auf 80 °C abgekühlt und es erfolgte die Zugabe der in Toluol suspendierten Kohlenstoffnanotubes. Das Toluol wurde sofort nach der Zugabe im Ölpumpenvakuum entfernt und es wurden 5 µL DCE zu der Reak-

tionslösung gegeben. Anschließend erfolgte bei 265 °C die Zugabe der Schwefellösung und die Wachstumstemperatur war 255 °C.

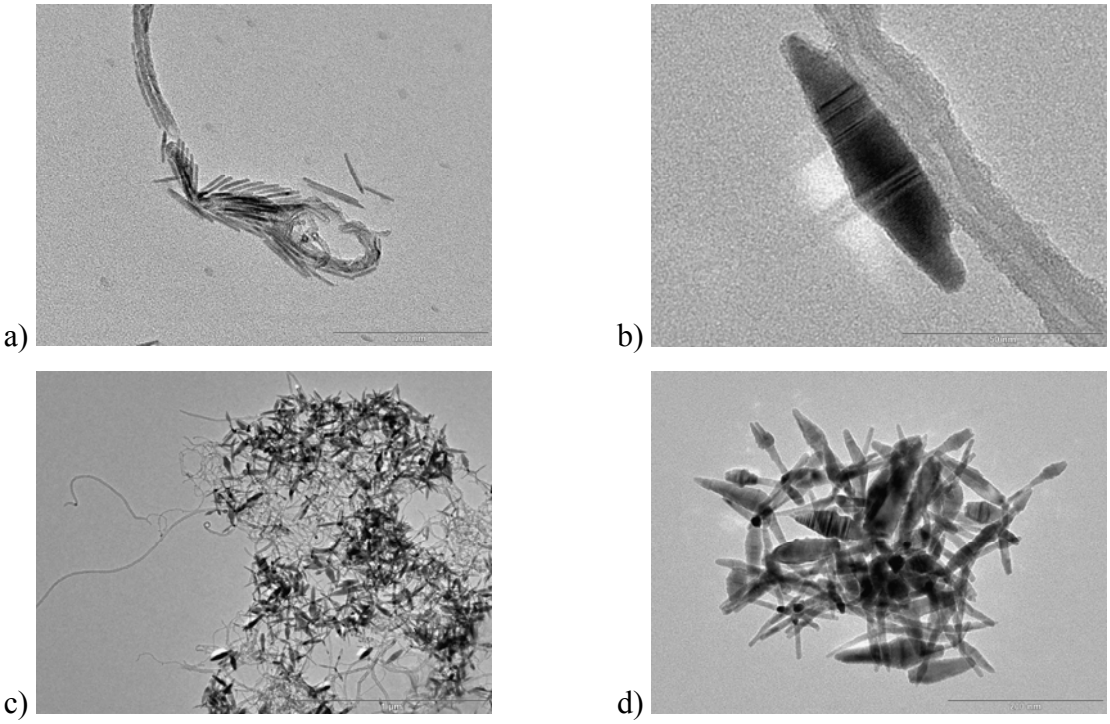


Abbildung 4-30: Synthese 19: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 20.5 h, b) 26 h sowie c) und d) jeweils 91.5 h Reaktionszeit.

Der Zusatz von 5 µL DCE ist auch bei Synthesen mit MWCNTs für die Bildung von einheitlichen Partikeln zu hoch. Hier wird ebenfalls die Bildung von Stäbchen mit sehr unterschiedlichen Formen begünstigt.

Synthese 20: Mit der folgenden Synthese wurde die gerade beschriebene Synthese 19 wiederholt. Dieses Mal wurden die 5 µL DCE, die nach der Zugabe der MWCNTs zu dem Reaktionsgemisch gegeben wurden, zuvor in Toluol gelöst.

Wie in Abbildung 4-31 a zu sehen ist, liegen auch noch nach 30 Stunden Reaktionszeit CdS-*Dots* vor, allerdings sind nur sehr vereinzelt *Dots* an MWCNTs vorhanden bzw. liegen frei vor.

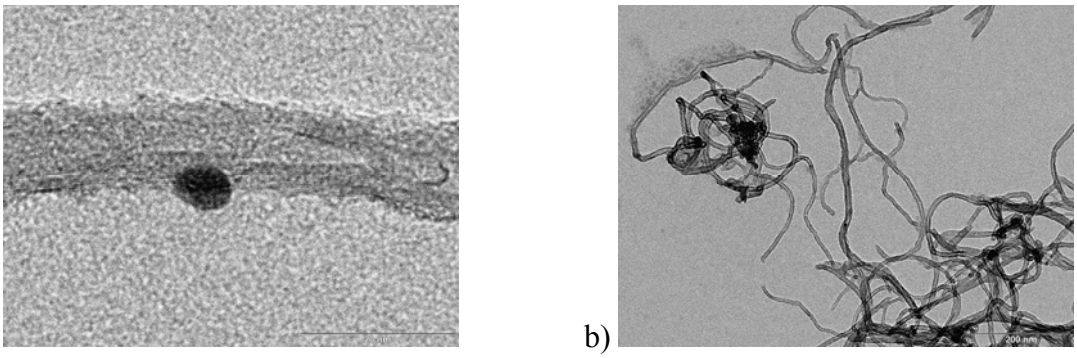


Abbildung 4-31: Synthese 20: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 30 h und b) 97 h Reaktionszeit.

4.3. Synthese mit SWCNTs

Cadmium zu Schwefel 1:1

Synthese 21: Bei der Synthese mit SWCNTs wurden CdO, ODPA und TOPO zum Komplexieren des Cadmiums durch das ODPA auf 280 °C geheizt. Bei 110 °C erfolgte die Zugabe der in Toluol suspendierten SWCNT und das Toluol wurde gleich im Vakuum entfernt. Die Zugabe der Schwefellösung erfolgte bei 265 °C und die Reaktionslösung wurde für vier Stunden bei einer Wachstumstemperatur von 255 °C gehalten. Anschließend wurden bei 170 °C 5 µL DCE, gelöst in 0.5 mL TOP, zugegeben. Die Wachstumstemperatur wurde bei 170 °C gehalten.

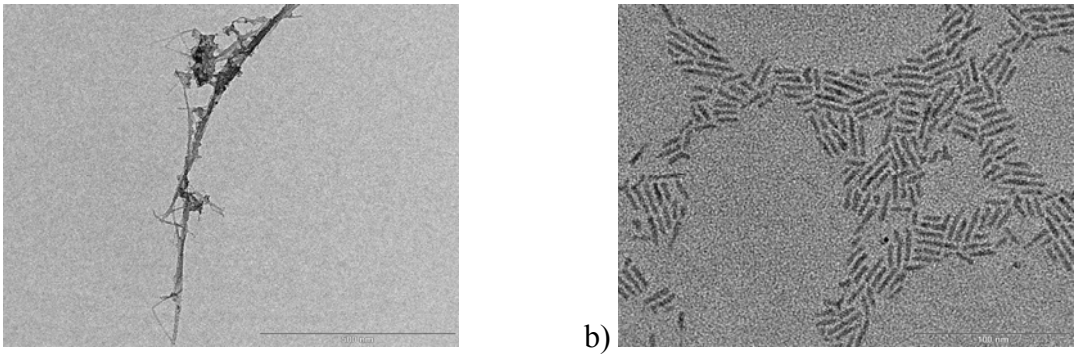


Abbildung 4-32: Synthese 21: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 51 h, b) 147 h Reaktionszeit.

Wie auch schon bei den Synthesen 16 und 17 wurden überwiegend Stäbchen gebildet, ohne das eine Anbindung der CdS-Nanopartikel an die SWCNTs erfolgte. Durch die niedrige Wachstumstemperatur wurde ein übermäßiges Wachstum der gebildeten Partikel unterdrückt.

So sind die CdS-Nanostäbchen auch nach 147 Stunden Reaktionszeit noch zwischen 5 und 20 nm lang und die CdS-*Nanodots* 3 bis 4 nm im Durchmesser.

Synthese 22: Bei dieser Synthese wurden CdO, ODPA und TOPO erst bei 120 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet und entgast, bevor das Cadmium durch das ODPA bei 280 °C komplexiert wurde. Die Zugabe von TOPS erfolgte anschließend bei 340 °C, wodurch nach 3 min ein Farbumschlag nach gelb beobachtet werden konnte. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C abgekühlt, um die SWCNT, suspendiert in Toluol, hinzu zu geben. Das Toluol wurde innerhalb von 3 min im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Wachstumstemperatur war 190 °C

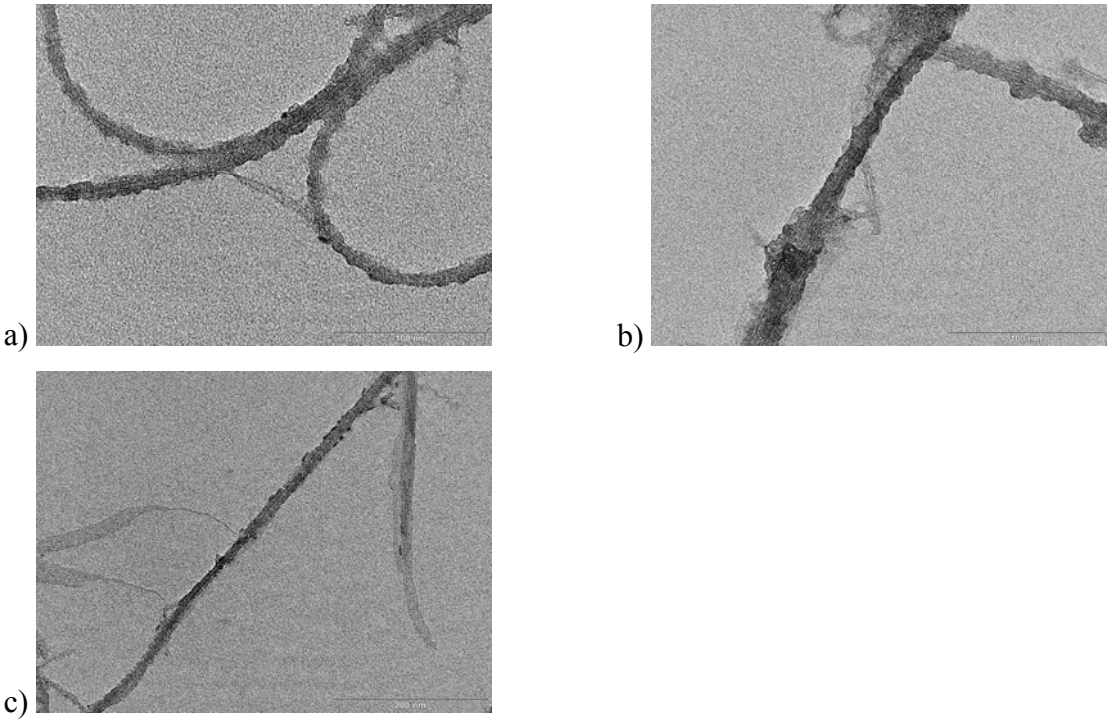


Abbildung 4-33: Synthese 22: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 3 h, b) 25 h und c) 51 h Reaktionszeit.

Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich zeigen, dass sehr vereinzelt kleine Partikel an die SWCNTs angebunden haben. Es zeigt sich aber auch, dass die Kohlenstoffnanoröhrchen während der gesamten Reaktionszeit überwiegend mit organischem Material bedeckt sind, was die Anbindung der Partikel erschwärt.

Tests:

In den vorangegangenen Synthesen, bei denen Kohlenstoffnanoröhrchen verwendet wurden, konnte nicht ausgeschlossen werden, dass organische Reaktionsbestandteile (TOP, TOPO oder nicht reagiertes ODPA) auf den CNTs adsorbiert sind und so eine Anlagerung der CdS-Nanopartikel behindert oder unterdrückt haben. Aus diesem Grund wurden ein paar der Proben, die während der Synthesen der CdS-Nanopartikel entnommen wurden, nach dem Waschen mit 0.3 mg SWCNT vermengt und für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Der erste Test wurde mit Partikeln der Synthese 9 gemacht. Dazu wurde eine Probe gewählt, die eine Stunde nach Zugabe von HCl entnommen wurde.

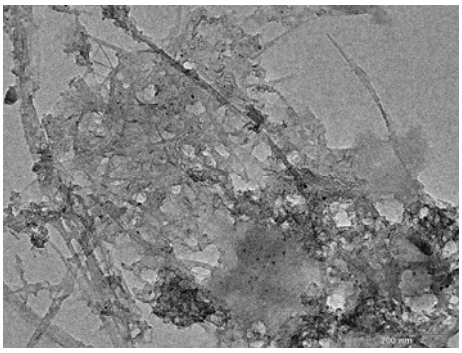
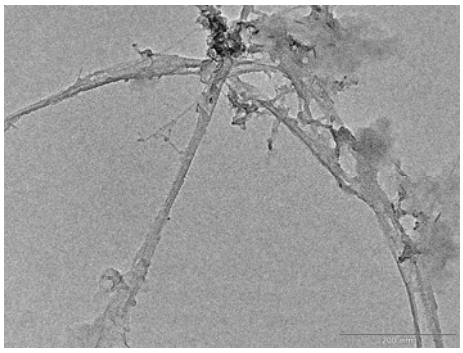
a)  b) 

Abbildung 4-34: Test 1: a) 9-2: 266 h, b) 9-3: 266 h Reaktionszeit.

Wie anhand der TEM-Aufnahmen zu erkennen ist, sind die SWCNTs überwiegend von organischem Material bedeckt. Dies kann von der Synthese der CdS-Nanopartikel herrühren, so dass bei dem Waschen der Partikel andere Reaktionsbestandteile nicht entfernt wurden.

Für den zweiten Test wurde eine Probe aus der Synthese 11 gewählt, die ebenfalls eine Stunde nach der Zugabe von HCl entnommen wurde.

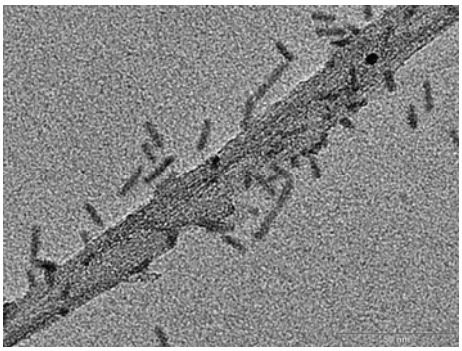
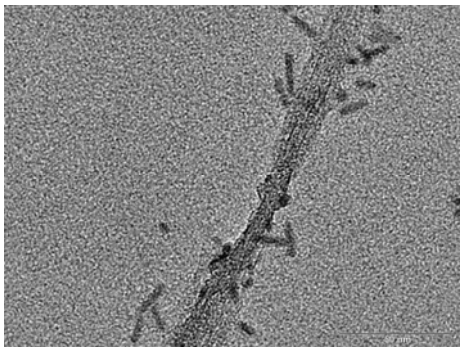
a)  b) 

Abbildung 4-35: Test 2: Synthese 11, a) 120 h und b) 120 h)

In Abbildung 4-35 a und b ist zu sehen, dass auch nach fünf Tagen Reaktionszeit nur sehr vereinzelt CdS-Nanodots an den SWCNTs angebunden sind. Die CdS-Nanostäbchen hingegen zeigen keinerlei Anbindung. Sie liegen vermutlich Aufgrund des Verdampfens des Lösungsmittels auf den SWCNTs.

Der dritte Test zeigt die Synthese 13. Hier wurden, anders als bei den ersten beiden Tests, nach 14 Tagen Reaktionszeit 0.5 mg SWCNTs, suspendiert in 0.5 mL Toluol, direkt zu der Synthese 13 gegeben. Das Toluol wurde gleich nach der Zugabe im Vakuum entfernt und die Wachstumstemperatur betrug 180 °C

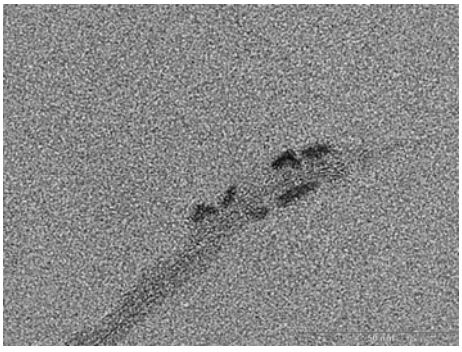
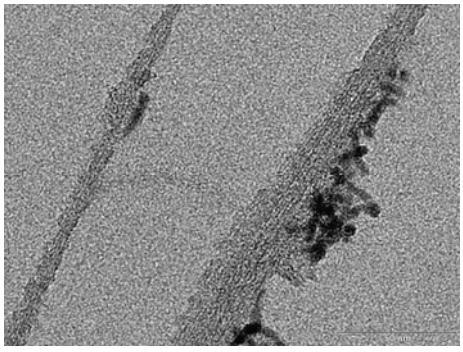
a)  b) 

Abbildung 4-36: Test 3: Die TEM-Aufnahmen zeigen Proben nach a) 25 h, b) 25 h) Reaktionszeit.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-36 a und b zeigen, dass sich wenige CdS-Nanopartikel an die SWCNTs angelagert haben.

Die Synthesen 16 bis 22 weisen nur sehr vereinzelt CdS-Nanopartikeln auf CNTs auf, bei denen jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich die Partikel durch das Verdampfen des Lösungsmittels an die CNTs angelagert haben. Bei so gut wie allen Synthesen waren auch nach mehrtägigen Reaktionszeiten die Kohlenstoffnanoröhrchen überwiegend von organischer Substanz bedeckt, wodurch es den CdS-Nanopartikeln nicht möglich war an die CNTs anzubinden.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1. beschrieben, müssen die langkettigen Stabilisatormoleküle an bestimmten Facetten der Nanopartikel durch weniger stabilisierte Liganden ausgetauscht werden. Trotz der Verwendung chlorhaltiger Reagenzien zum Anätzen bestimmter Facetten, mit denen sich die NP anschließend an die Kohlenstoffnanoröhrchen anlagern könnten, wurden nur vereinzelt CdS-Nanopartikel an CNTs beobachtet.

Ein möglicher Grund für die erhaltenen Ergebnisse könnten die Austrittsarbeiten und Energieniveaus der CdS-Nanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhrchen sein. Sind die Energieniveaus der CdS-Nanopartikel gleich der der CNTs, gibt es keinen Gradienten der eine Ladungsübertragung begünstigt. Liegt hingegen das Fermi-Niveau der CdS-NP über dem der CNTs, bildet sich in dem Kontaktbereich zwischen den Halbleiternanopartikeln und den Kohlenstoffnanoröhrchen eine Schottky-Barriere aus und das Fermi-Niveau der NP gleicht sich dem der CNTs an. Die Schottky-Barriere entspricht einer Grenzschicht, in der fast keine Ladungsträger vorliegen. In diesem Fall ist der Kontakt blockiert und es können ebenfalls keine Ladungen übertragen werden.[55] Nur wenn das Fermi-Niveau der CdS-Nanopartikel unterhalt des Fermi-Niveaus der CNTs liegt können Elektronen aus dem Leitungsband der CdS-NP in das Leitungsband der CNTs übergehen. Durch diese Ladungsübertragung entsteht ein Ladungsunterschied zwischen den Partikeln und den CNTs, wodurch sich die CdS-NP durch elektrische Wechselwirkung mit den CNTs an diese anlagern können.
Die Austrittsarbeit von Kohlenstoffnanoröhrchen liegt zwischen 4.5 und 5 eV.[54], das Ferminiveau der CdS-Nanopartikel ungefähr bei 4.5 eV. Somit könnte eine Wechselwirkung zwischen beiden nicht begünstigt sein.

5. Zusammenfassung

5.1. Synthese der CdS-Nanopartikel

Es wurden verschiedene Ansätze der Cadmiumsulfid-Synthese verglichen, wobei das Verhältnis Cadmium zu Schwefel mit Cd:S 2:1, 1:1 und 1:2 variiert wurde. Die verwendete Reaktionsdurchführung von Juárez *et al*. zur Synthese von pyramidalen Cadmiumselenid-Nanoartikeln (CdSe-NP)[9] führte beim Cadmiumsulfid zu anderen Ergebnissen als erwartet. Eine genaue Übernahme der Synthesevorschrift führte zur Bildung von CdS-Nanostäbchen mit einer Länge zwischen 5 und 32 nm.

Damit die Keimbildung innerhalb weniger Minuten erfolgen kann, waren beim CdS Temperaturen um 340 °C nötig, während die Wachstumsphase am besten bei Temperaturen um 200 °C zu kontrollieren war. Bei dieser Wachstumstemperatur war die Länge der Stäbchen relativ gut zu kontrolliert. Hier wurde auch nach mehrtägigen Reaktionszeiten nur eine geringe Größenänderung beobachtet. Wurde die Keimung nach 2 – 6 Minuten durch Abkühlen abgebrochen, konnten überwiegend *Nanodots* erhalten werden, die ihre Größe ebenfalls nicht merklich änderten. Damit war die Keimbildung -im Vergleich zu den Ergebnissen von Juárez *et al*.- deutlich langsamer als beim CdSe, während das Wachstum bei Temperaturen um 250 °C deutlich schneller war. Bei den Durchführungen wurden bei allen verwendeten Verhältnissen von Cadmium zu Schwefel Nanostäbchen synthetisiert. Dass ein höheres molares Volumen an eingesetztem Metall ausschließlich zu sphärischen CdS-Nanopartikeln führt, konnte hier nicht beobachtet werden.

Der Einfluss von DCE auf das Wachstum der CdS-NP war bei Wachstumstemperaturen von 260 bis 300 °C sehr hoch und führte zur unkontrollierbaren Bildung von Agglomeraten. Bei niedrigeren Wachstumstemperaturen war neben dem Wachstum von gleichförmigen Stäbchen auch die Bildung solcher Stäbchen mit unterschiedlichen Durchmessern, sowie die Bildung von *Bi*-, *Tri*- und *Tetrapods* begünstigt. Für das System Cadmiumsulfid konnten über diese Reaktionsführung nicht die gewünschten pyramidalen Strukturen erhalten werden.

5.2. Synthese mit Kohlenstoffnanoröhrchen

Die Synthesen aus dem Abschnitt 4.1. wurden teilweise mit SWCNTs oder mit MWCNTs durchgeführt. Hierbei wurde untersucht, ob die synthetisierten CdS-Nanopartikel an die CNTs angebunden werden können.

Bei den Synthesen mit Kohlenstoffnanoröhrchen wurden nur sehr vereinzelt CdS-Nanopartikel an den CNTs beobachtet. Hierbei kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die Partikel an die CNTs angebunden sind. Es ist ebenso möglich, dass die Anlagerung der Partikel durch einen Trocknungseffekt, der bei der Präparation der TEM-Proben auftritt, bedingt ist. Auch bei einem langsamen Wachstum der CdS-Nanopartikel, das kleinen Partikeln über einen längeren Zeitraum die Möglichkeit geben sollte, an die CNTs anzubinden, wurden nur sehr wenige Partikel auf den CNTs beobachtet.

Ausblick:

Um mit dieser Methode pyramidale Cadmiumsulfid-Nanopartikel erhalten zu können, sollten anstatt des ODPAs weitere Komplexierungsreagenzien in Betracht gezogen werden. Ebenso können in weiteren Synthesen andere chlorhaltige Reagenzien verwendet werden. Voitekhovich *et al*. Hatten in ihren Synthesen z.B. 1,2-Dichlorbenzol verwendet.[10] Anschließend können die damit synthetisierten Komposite auf photovoltaische Effekte hin untersucht werden.

6. Literaturverzeichnis

1] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 12, Nr. 10 (**2002**) 653 – 664

[2] K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.*, 111 (**2007**) 2447 – 2458

[3] Y. Liu, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, 91 (**2005**) 365-369

[4] D.C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger, *Phys. Rev.*, 96 (**1954**) 533 – 534

[5] J. Shi, Y. Qin, W. Wu, X. Li, Z.-X. Guo, D. Zhu, *Carbon*, Vol. 42, Nr. 10 (**2004**) 423 – 460

[6] X.-W. Wei, X.-J. Song, J. Xu, Y.-H. Ni, P. Zhang, *Mat. Chem. Phys.*, 92 (**2005**) 159 – 163

[7] C. Li, Y. Tang, K. Yao, F. Zhou, Q. Ma, H. Lin, M. Tao, J. Liang, *Carbon*, 44 (**2006**) 2021 – 2026

[8] L. Jiang, L. Gao, *Chemistry Letters*, Vol. 33, Nr. 9 (**2004**)

[9] B. H. Juárez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Letters*, Vol. 7, Nr. 12 (**2007**) 3564 - 3568

[10] S. V. Voitekhovich, D. V. Talapin, Ch. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, Chem. Mater., 20 (2008) 4545 - 4547

[11] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 12, Nr. 10 (**2002**) 653 – 664

[12] K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.*, 111 (**2007**) 2447 – 2458

[13] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (**2001**) 183 – 184

[14] V. I. Klimov, *Semiconductor and Metal Nanocrystals*, Marcel Dekker, New York, **2004**

[15] A. S. Barnard, H. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 111 (**2007**) 118112 – 118117

[16] S. C. Tjong, *Nanocrystalline Materials*, Elsevier Ltd., **2006**

[17] F. Wilde, *Photolumineszenz- und Kapazitätsspektroskopie an InAs-Quantenpunkten*, Universität Hamburg, Institut für Angewandte Physik, Diplomarbeit, **2004**

[18] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (**1993**) 41 – 53

[19] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.*, 33 (**2000**) 773 – 780

[20] G. Schmid, *Nanotechnology, Volume 1: Principles and Fundamentals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**

[21] K. Zhang, *Molecular Beam Expitaxy Growth and Structural Property of Self-assembled InAs Quantum Dots on GaAs*, Universität Hamburg, Fachbereich Physik, Dissertation, **2000**

[22] http://www.fhv.at/res/fzmt/lithografie/ (**2009**)

[23] E. C. Scher, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 361 (**2003**) 241 – 257

[24] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (**1993**) 8706 – 8715

[26] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.*, Vol. 114, Nr. 7 (**2002**) 1234 - 1237

[27] K.-S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (**2005**) 7140 – 7147

[28] Z. Tang, N. A. Kotov, M. Giersing, *Science*, 297 (2002) 237 – 240

[29] A. S. Barnard, H. Xu, X. Li, N. Pradhan, X. Peng, *Nanotechnology*, 17 (**2006**) 5707 - 5714

[30] P. S. Nair, K. P. Fritz, G. D. Scholes, Small, Vol. 3, Nr. 3 (2007) 481 – 487

[31] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2002**

[32] P. Christian, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 18 (**2008**) 1689-1693

[33] M. A. Nusimovici, J. L. Birman, *Physical Review*, Vol. 156, Nr. 3 (**1967**) 925-938

[34] Y. Liu, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, 91 (**2005**) 365-369

[35] M. Lazell, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 9 (**1999**) 1381-1382

[36] W. W. Yu, X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, Nr. 13 (**2002**) 2368 – 2371

[37] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Adv. Mater.*, Vol. 12, Nr. 15 (**2000**) 1102 – 1105

[38] J. Joo, H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (**2003**) 11100 – 11105

[39] P. Christian, P. O'Brien, *Chem. Comm.*, 22 (**2005**) 2817 – 2819

[40] S. D. Bunge, K. M. Krueger, T. J. Boyle, M. A. Rodriguez, T. J. Headly, V. L. Colvin, *J. Mater. Chem.*, 13 (**2003**) 1705 – 1709

[41] R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**

[42] S. Iijima, *Nature*, Vol. 354, Nr 6348 (**1991**) 56 – 58

[43] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, 273 (**1996**) 483 – 487

[44] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, Naure, 395 (1998) 878 - 881

[45] B. H. Juárez, M. Meyns, A. Chanaewa, Y. Cai, Ch. Klinke, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc*., 130 (**2008**) 15282 - 15284

[46] http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Transmission_electron _microscope?uselang=de

[47] S. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*, Plenum Press, **1996**

[48] Gerthsen, *Physik*, Springer Verlag, Berlin, 1999

[49] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, **2005**

[50] B. Ludolph, M. A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, Chem. Commun., (**1998**) 1849 - 1850

[51] A. E. Saunders, A. Ghezelbash, P. Sood, B. A. Korgel, *Langmuir*, 24 (**2008**) 9043 – 9049

[52] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, **1998**

[53] F. Shieh, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B*, 109 (**2005**) 8538 - 8542

[54] A. du Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chowalla, *Appl. Phys. Lett*., 87 (**2005**) 203511

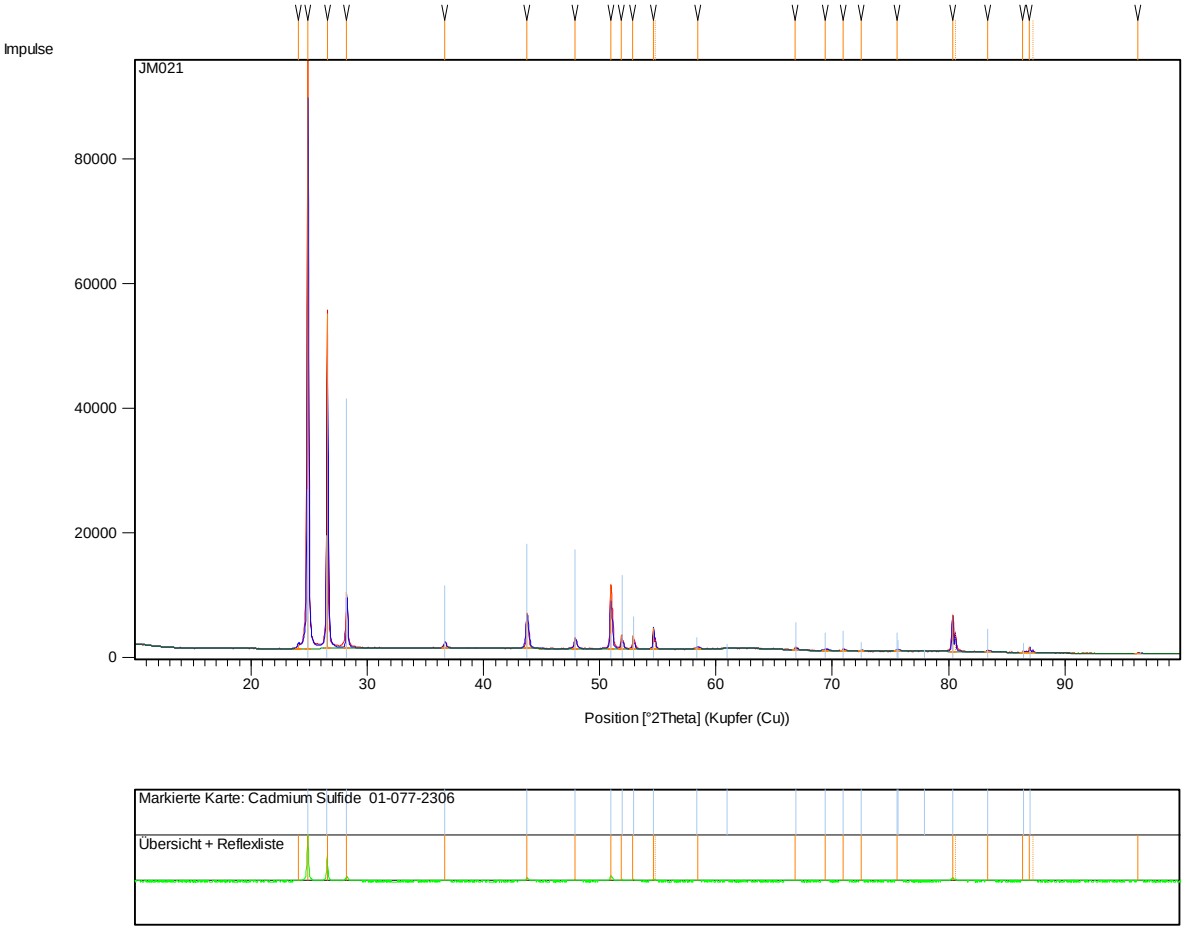
[55] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2007**

[56] www.merck-chemicals.de (Juni **2009**)

Anhang

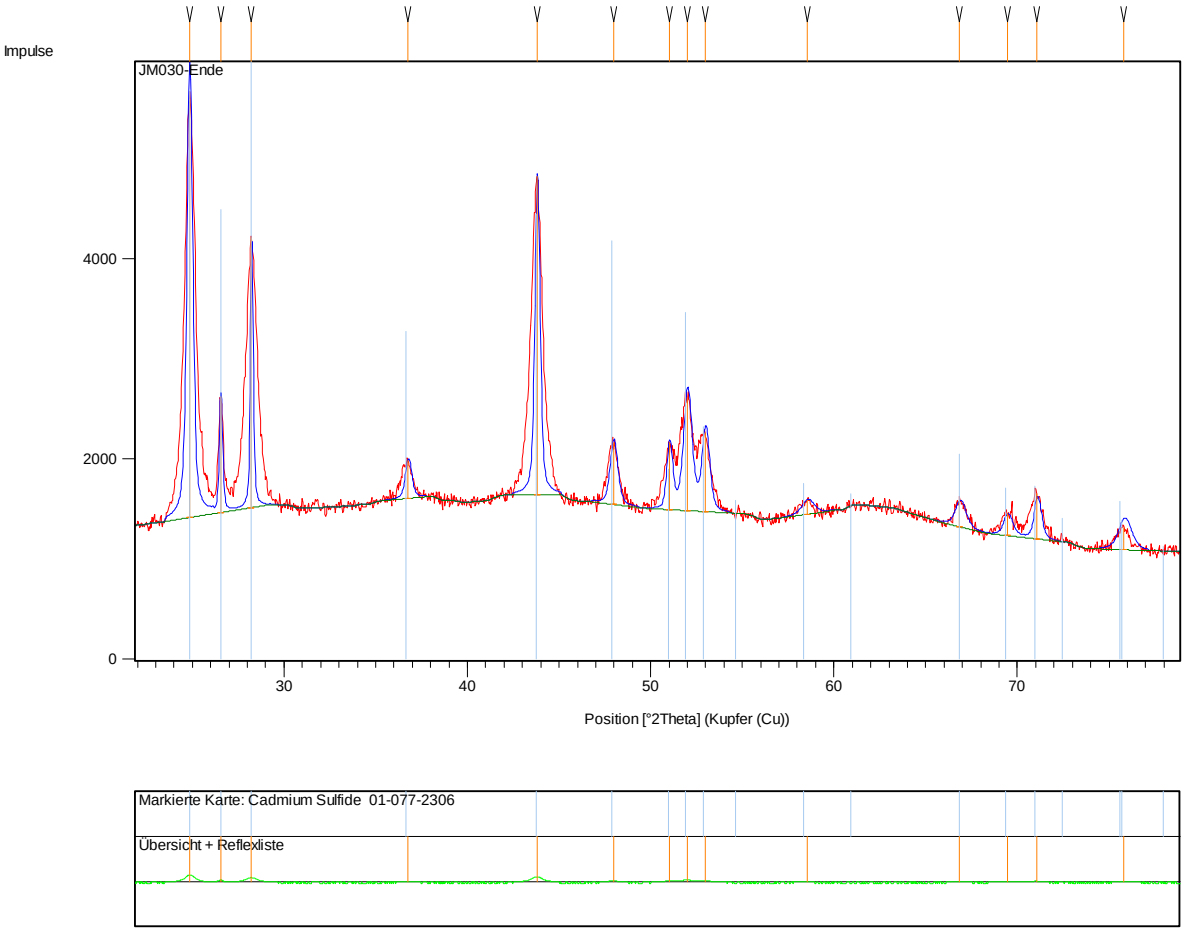
A. Aufgenommene Röntgendiffraktogramme

A.1. Röntgendiffraktogramm für Cadmiumsulfid aus der Synthese 3



Als Vergleich dazu sind die Signale aus der Referenzkarte 01-077-2306 im Graphen gezeigt (blaue Linine).

A.2 Röntgendiffraktogramm für Cadmiumsulfid aus der Synthese 7



Die Abbildung zeigt das aufgenommene Röntgendiffraktogramm für CdS-Nanopartikel. Am oberen Rand des Graphen sind die aufgenommen Signale wiedergegeben (orange Markierungen). Als Vergleich dazu sind die Signale aus der Referenzkarte 01-077-2306 im Graphen gezeigt (blaue Linine).

B. Verwendete Chemikalien

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Cadmiumoxid	Xn, N	20/21/22-50/53	(2)60-61
1,2-Dichlorethan	F, T	45-11-22-36/37/38	53-45
Ethanol	F	11	7-16
Methanol	T, F	11,23/24/25-39/23/25	2-7-16-36/37-45
n-Octadecylphosphonsäure	Xi	36/37/38	26-37
SWCNT	-	-	22-29-36/37/39
Tri-*n*-octylphosphin	C	34	26-36/37/39-45
Tri-*n*-octylphosphinoxid	Xi	38-41	26/36/39
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33

C. Risikosätze und Sicherheitshinweise

C.1. Gefahrensymbole:

E	Explosionsgefährlich
F+	Hochentzündlich
F	Leichtentzündlich
O	Brandfördernd
T+	Sehr giftig
T	Giftig und/oder krebserzeugend
Xn	Gesundheitsschädlich
Xi	Reizend
C	Ätzend
N	Umweltgefährlich

C.2. Risikosätze (R-Sätze)

R 1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R 2	Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R 3	Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R 4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R 5	Beim Erwärmen explosionsgefährlich.
R 6	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R 7	Kann Brand verursachen.
R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R 9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R 10	Entzündlich.
R 11	Leichtentzündlich.
R 12	Hochentzündlich.
R 14	Reagiert heftig mit Wasser.
R 15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R 16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R 17	Selbstentzündlich an der Luft.
R 18	Bei Gebrauch Bildung explosiver/leicht entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R 21	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
R 22	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
R 23	Giftig beim Einatmen.
R 24	Giftig bei Hautkontakt.
R 25	Giftig bei Verschlucken.
R 26	Sehr giftig beim Einatmen.
R 27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R 28	Sehr giftig beim Verschlucken.
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R 30	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36	Reizt die Augen.
R 37	Reizt die Atmungsorgane.
R 38	Reizt die Haut.
R 39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R 40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 42	Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R 44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
R 45	Kann Krebs erzeugen.
R 46	Kann vererbbare Schäden verursachen.

R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 51	Giftig für Wasserorganismen.
R 52	Schädlich für Wasserorganismen.
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 54	Giftig für Pflanzen.
R 55	Giftig für Tiere.
R 56	Giftig für Bodenorganismen.
R 57	Giftig für Bienen.
R 58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R 59	Gefährlich für die Ozonschicht.
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
R 64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
R 66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
R 68	Irreversibler Schaden möglich.

C.3. Kombinierte Risikosätze

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

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

R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R 68/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R 68/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R 68/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 68/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 68/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R 68/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R 68/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.

C.4. Sicherheitshinweise (S-Sätze)

S 1	Unter Verschluss aufbewahren.
S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
S 3	Kühl aufbewahren.
S 4	Von Wohnplätzen fernhalten.
S 5	Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
S 5.1	Unter Wasser aufbewahren.
S 5.2	Unter Petroleum aufbewahren.
S 5.3	Unter Paraffinöl aufbewahren.
S 6	Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
S 6.1	Unter Stickstoff aufbewahren.
S 6.2	Unter Argon aufbewahren.
S 6.3	Unter Schutzgas aufbewahren.
S 7	Behälter dicht verschlossen halten.
S 8	Behälter trocken halten.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 12	Behälter nicht gasdicht verschließen.
S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
S 14	Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben).
S 14.1	Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien fernhalten.
S 14.10	Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
S 14.11	Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S 14.12	Von Alkalien und basischen Substanzen fernhalten.

S 14.2	Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie von Schwermetallverbindungen fernhalten.
S 14.3	Von Eisen fernhalten.
S 14.4	Von Wasser und Laugen fernhalten.
S 14.5	Von Säuren fernhalten.
S 14.6	Von Laugen fernhalten.
S 14.7	Von Metallen fernhalten.
S 14.8	Von oxidierenden und sauren Stoffen fernhalten.
S 14.9	Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
S 15	Vor Hitze schützen.
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
S 17	Von brennbaren Stoffen fernhalten.
S 18	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
S 20	Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
S 21	Bei der Arbeit nicht rauchen.
S 22	Staub nicht einatmen.
S 23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
S 23.1	Gas nicht einatmen.
S 23.2	Dampf nicht einatmen.
S 23.3	Aerosol nicht einatmen.
S 23.4	Rauch nicht einatmen.
S 23.5	Dampf/Aerosol nicht einatmen.
S 24	Berührung mit der Haut vermeiden.
S 25	Berührung mit den Augen vermeiden.
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
S 28.1	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
S 28.2	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
S 28.3	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
S 28.4	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglykol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
S 28.5	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglykol 400.
S 28.6	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglykol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
S 28.7	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 30	Niemals Wasser hinzugießen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
S 35	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
S 36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S 37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
S 38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
S 39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 40	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (vom Hersteller anzugeben).

S 40.1	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
S 41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
S 42	Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
S 43	Bei einem Feuer ... verwenden (die genaue Art der Brandbekämpfungsausrüstung angeben) Unter keinen Umständen Wasser verwenden.
S 43.1	Zum Löschen Wasser verwenden.
S 43.2	Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
S 43.3	Zum Löschen Pulverlöschmittel verwenden - kein Wasser verwenden.
S 43.4	Zum Löschen Kohlendioxid - kein Wasser verwenden.
S 43.6	Zum Löschen Sand - kein Wasser verwenden.
S 43.7	Zum Löschen Metallbrandpulver - kein Wasser verwenden.
S 43.8	Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel verwenden – kein Wasser verwenden.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
S 46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
S 47	Bei einer Temperatur von maximal ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S 47.1	Nicht bei Temperaturen über 25°C aufbewahren.
S 48	Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S 48.1	Feucht halten mit Wasser.
S 49	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
S 50	Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S 50.1	Nicht mischen mit Säuren.
S 50.2	Nicht mischen mit Laugen.
S 50.3	Nicht mischen mit starken Säuren, starken Basen, Buntmetallen und deren Salzen.
S 51	Nur in gut gelüfteten Bereichen verwenden.
S 52	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
S 53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
S 56	Dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S 57	Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
S 59	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
S 60	Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
S 63	Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen.
S 64	Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist).

C.5. Kombinierte Sicherheitshinweise

S 1/2	Unter Verschluss aufbewahren.
S 3/7	Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
S 3/9/14	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/9/14.1	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S 3/9/14.1/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S 3/9/14.2	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie von Schwermetallverbindungen aufbewahren.
S 3/9/14.2/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen aufbewahren.
S 3/9/14.3	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S 3/9/14.3/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren
S 3/9/14.4	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.4/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.5	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S 3/9/14.5/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S 3/9/14.6	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.6/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S 3/9/14.7	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S 3/9/14.7/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S 3/9/14.8	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
S 3/9/14.8/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
S 3/9/14/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/9/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 3/14	An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S 3/14.1	An einem kühlen, von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.2	An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen sowie von Schwermetallverbindungen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.3	An einem kühlen, von Eisen entfernten Ort aufbewahren.

S 3/14.4	An einem kühlen, von Wasser und Laugen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.5	An einem kühlen, von Säuren entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.6	An einem kühlen, von Laugen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.7	An einem kühlen, von Metallen entfernten Ort aufbewahren.
S 3/14.8	An einem kühlen, von oxidierenden und sauren Stoffen entfernten Ort aufbewahren.
S 7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
S 7/9	Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 7/47	Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S 20/21	Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen.
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
S 27/28	Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und Haut sofort abwaschen mit viel ..... (vom Hersteller anzugeben).
S 29/35	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
S 29/56	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 47/49	Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Danksagung

Mein erster und sehr großer Dank gilt meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglicht haben. Ebenso danke ich auch meinen Geschwistern, die mir, wie auch meine Eltern, stets zur Seite standen.

Ich bedanke mich sehr bei Prof. Dr. Christian Klinke für das Überlassen dieses interessanten Projektes und für die stets freundliche Betreuung während der Durchführung. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Alf Mews für die Übernahme des Zeitgutachtens.

Ein weiterer Dank gilt meinen beiden Kolleginnen Annette Wurl und Yuxu Cai aus dem AK Klinke für eine sehr nette Arbeitsatmosphäre, die vielen Diskussionen und Witzeleien. Ebenso danke ich dem AK Weller für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis. Hier gilt ein besonderer Dank Alina Chanaewa für viele hilfreiche Diskussionen und wertvolle Tipps.

Ich danke Almut Barck und Hauke Heller für die Messungen der XRDs, sowie Sylvia Bartholdi-Nawrath und Andreas Kornowski für die Hilfestellung bei dem Umgang mit dem TEM.

Ebenso möchte ich mich bei allen Freunden, die mich während meines Studiums begleitet haben, für eine sehr schöne Studienzeit bedanken.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre mich mit der Veröffentlichung dieser Arbeit einverstanden.

Hamburg, den 05. August 2009

Jan Michels