

# Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül

Von Horst Weller\*

In nanometergroßen Halbleiterteilchen findet mit abnehmender Teilchengröße ein allmählicher Übergang vom Festkörper zum Molekül statt. Aus Energiebändern werden dabei diskrete, quantisierte Energieniveaus. Man spricht deshalb bei Partikeln, die diesen Größenquantisierungseffekt zeigen, auch von „Q-Teilchen“ oder allgemein von „quantisierter Materie“. Die optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften der Q-Teilchen unterscheiden sich drastisch von denen der makrokristallinen Stoffe. Die Bandlücke, im Makrokristall eine stoffspezifische Größe, wächst bei Q-Teilchen mit sinkender Teilchengröße um bis zu mehrere Elektronenvolt an. In Q-Teilchen befinden sich etwa gleich viele Moleküle auf Oberflächenplätzen wie im Inneren der Teilchen. Neben der Teilchengröße bestimmt deshalb auch die Oberflächenbeschaffenheit sehr maßgeblich physikalisch-chemische Eigenschaften der Partikel. Q-Teilchen vieler Materialien lassen sich in Form kolloidaler Lösungen oder eingebettet in poröse Matrizen leicht herstellen und sind über lange Zeit stabil. In Sandwichkolloiden, in denen Q-Teilchen mehrerer Materialien miteinander verknüpft sind, sowie in porösen Halbleiterelektroden, bei denen Q-Teilchen in den Poren aufgebracht sind, beobachtet man eine sehr effiziente primäre Ladungstrennung. Als Folge davon zeigen Sandwichkolloide eine stark erhöhte photokatalytische Aktivität im Vergleich zu den getrennten Teilchen und die mit Q-Teilchen modifizierten Elektroden hohe Photoströme. Dieser Übersichtsartikel befaßt sich mit dem Größenquantisierungseffekt, der Synthese und Charakterisierung von Q-Teilchen sowie mit spektroskopischen, elektrochemischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Partikel.

## 1. Einleitung: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

„Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ – so nannte Ostwald<sup>[1]</sup> im Jahre 1915 in seinem gleichnamigen berühmten Buch die Kolloidchemie und meinte, sie sei eine Wissenschaft für sich. Diese Auffassung ist sicherlich berechtigt, hängen doch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kolloide wesentlich von der Größe und der Gestalt der Teilchen ab, zwei Parametern, die in der klassischen Chemie nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

Trotz der rasanten Entwicklung, die die Kolloidchemie in den folgenden Jahrzehnten nahm, blieb die Welt der extrem kleinen Teilchen mit Größen von einigen Nanometern für lange Zeit vernachlässigt. Wie schon Ostwald bemerkte, erfolgt in diesem Größenbereich ein allmählicher Übergang von kondensierter Materie zu molekularen Strukturen.

Erst seit einigen Jahren betreiben Chemiker und Physiker Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Nanometertechnologie. Als Beispiele seien genannt: Synthese von Clusterverbindungen<sup>[2, 3]</sup>, spektroskopische Untersuchungen von Clustern in der Gasphase<sup>[4]</sup>, Untersuchungen an „nanostrukturierten“ Keramiken und Metallen, mit nur wenigen Nanometer großen kristallinen Bereichen<sup>[5]</sup>, Versuche zur Miniaturisierung von Halbleiterstrukturen bis in den Nanometerbereich (quantum wells, quantum wires, quantum dots)<sup>[6]</sup> sowie Untersuchungen zur Photochemie und dem optischen und katalytischen Verhalten von Metall- und Halbleiterteilchen mit Größen im Nanometerbereich in Lösung und in dünnen Schichten<sup>[7–9]</sup>. Das Interesse gilt dabei be-

sonders den Eigenschaften dieser Substanzen, die sich stark von denen der makrokristallinen Stoffe unterscheiden.

Das große Interesse an kolloidalen Halbleitern, den Materialien, mit denen sich dieser Übersichtsartikel befaßt, wurde vor allem durch das Auftreten des Größenquantisierungseffekts geweckt. Die durch Lichtabsorption erzeugten, im Makrokristall frei beweglichen Ladungsträger „spüren“ in nanometergroßen Partikeln die Teilchenwände. Als Folge dieses quantenmechanisch als Teilchen-im-Kasten zu beschreibenden Effekts wird die Bandlücke um so größer, je kleiner die Teilchen werden. Der Beginn der Lichtabsorption und die Lage der Fluoreszenzbanden verschieben sich zu kürzeren Wellenlängen. Augenfällig wird dies an der Farbe der Teilchen, wie in Abbildung 1 gezeigt. Auf diesem Bild sind Pulver von Cadmiumphosphid zu sehen, einem Halbleiter, der im makrokristallinen Zustand eine Bandlücke von nur 0.5 eV hat und folglich schwarz erscheint (unten links). Die Pulver wurden durch vorsichtiges Eintrocknen der kol-



Abb. 1. Pulver von Q-Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>-Teilchen. Die Teilchengröße nimmt in Richtung der Pfeile zu. Der Größenquantisierungseffekt ist besonders deutlich an der Farbe der Teilchen zu erkennen.

[\*] Dr. H. Weller

Hahn-Meitner-Institut, Abteilung Photochemie  
Glienicke Straße 100, W-1000 Berlin 39

loidalen Lösungen im Vakuum hergestellt und können in Wasser wieder aufgelöst werden. Die mittlere Teilchengröße in den gezeigten Pulvern nimmt entgegen der Pfeilrichtung ab, die Farbe des Materials ändert sich zu braun (ca. 30 Å große Teilchen), rot, orange, gelb und schließlich weiß (ca. 15 Å), die Bandlücke wächst bis auf 4 eV an.

Anfang der achtziger Jahre begannen Arbeiten an kolloidalen Halbleitern mit dem Ziel der photokatalytischen Wasserspaltung<sup>[10, 11]</sup>. Die grundlegende Idee bei diesen Versuchen war, daß die lichtinduzierten Leitungsbandelektronen Wasser zu Wasserstoff reduzieren, die Löcher Wasser zu Sauerstoff oxidieren sollten. Wasserstoff konnte mit hohen Quantenausbeuten produziert werden, wenn man der Lösung sakrifizielle Elektronendonoren wie Amine, Alkohole oder schwefelhaltige Verbindungen zusetzte<sup>[12, 13]</sup>; die gleichzeitige Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff gelang jedoch nicht. Alle bisher in der Literatur beschriebenen Photoreaktionen an kolloidalen Halbleitern zur Wasserstoff-erzeugung in Gegenwart eines Donors sind exotherm und werden durch Licht lediglich katalysiert. Mit anderen Worten: Die Endprodukte Wasserstoff und oxidierter Donor haben einen geringeren Energieinhalt als die Ausgangsprodukte. Eine Nutzung dieser Systeme zur Umwandlung von Solarenergie ist deshalb nicht sinnvoll.

Neben Berichten über Versuche zur Wasserspaltung gibt es eine Vielzahl von Arbeiten<sup>[14]</sup> über den Einsatz von Halbleiterteilchen bei der photokatalytischen Synthese organischer Verbindungen und bei der photokatalytischen Zersetzung halogenierter Kohlenwasserstoffe, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Grenzflächenprozesse wie photokatalysierte Reaktionen an Halbleitern sind heute noch weitgehend unverstanden. Ein Problem bei deren Untersuchung an makroskopischen Proben ist, daß die Grenzfläche im Verhältnis zum Volumen der Festkörper nur einen verschwindend kleinen Teil ausmacht. Man muß daher hochempfindliche und aufwendige Meßverfahren anwenden, um grenzflächenspezifische Eigenschaften auf dem Hintergrund der Volumeneigenschaften zu erkennen. Bei Verwendung kolloidaler Systeme im Nanometerbereich läßt sich dieses Problem weitgehend vermeiden. Die Dispersität, also das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, ist hier nämlich so groß, daß in solchen Teilchen ähnlich viele Atome an der Grenzfläche lokalisiert sind wie auf den Kristallgitterplätzen im Volumen. Außerdem sind die kolloidalen Lösungen aufgrund der geringen Größe der Teilchen völlig transparent, und es können deshalb die bewährten stationären und zeitaufgelösten Methoden der opti-

schen Spektroskopie wie in homogener Lösung zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen eingesetzt werden.

Im Mittelpunkt dieses Artikels steht die Frage, welchen Einfluß die Teilchengröße und die Oberflächenbeschaffenheit auf die energetische Lage der elektronischen Niveaus und auf die Reaktivität und Kinetik der angeregten Ladungsträger in Q-Teilchen hat. Dabei soll besonders auf die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Q-Teilchen eingegangen werden. In einem weiteren, in Kürze erscheinenden Artikel<sup>[15]</sup> wird der Schwerpunkt mehr auf den physikalisch-materialwissenschaftlichen Aspekten im Zusammenhang mit Q-Teilchen liegen.

Nach einer kurzen Beschreibung der Energiezustände in makrokristallinen Halbleitern werden die Ergebnisse einiger theoretischer Modelle zum Größenquantisierungseffekt diskutiert und mit experimentellen Daten verglichen. In einem weiteren Abschnitt wird der gegenwärtige Stand der Präparation und Charakterisierung kleiner Teilchen exemplarisch beschrieben. Der Zielsetzung folgend, weitgehend monodisperse Proben mit einheitlicher Oberflächenbeschaffenheit zu erhalten, werden Methoden zur Größenfraktionierung kolloidaler Proben vorgestellt. Der Einfluß von Oberflächenmodifizierungen auf die photochemischen Eigenschaften wird in Abschnitt 5 anhand der Ergebnisse von Fluoreszenzuntersuchungen und Photokorrosionsexperimenten beschrieben. Der letzte Teil der Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur Ladungstrennung in Sandwichkolloiden (Teilchen, bei denen zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien miteinander verknüpft sind) und in Halbleiterschichten (bei denen kleine Teilchen auf eine sehr rauhe, polykristalline Elektrode aufgebracht sind). Hier wird besonders auf ultraschnelle Elektronenübertragungsreaktionen eingegangen, die zu hoher photokatalytischer Aktivität der Sandwichkolloide und zu hohen Photostromaubeuten in den modifizierten Schichten führen.

## 2. Vom Halbleiter zum Molekül

### 2.1. Die Energiezustände eines Halbleiters

Viele anorganische Substanzen haben Halbleitereigenschaften. Dies sind nicht Eigenschaften einzelner Moleküle oder Atome, sondern sie treten erst auf, wenn sich die Bausteine periodisch im Kristallgitter anordnen. Durch die Überlappung der Atomorbitale im festen Kristall kommt es zur Bildung eines Kontinuums ortsunabhängiger Energiezu-



*Horst Weller, geboren 1954 in Siegen/Westfalen, studierte ab 1974 Chemie an der Universität Göttingen und promovierte 1982 am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie bei seinem Namensvetter A. Weller. Seit 1983 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter bei A. Henglein am Hahn-Meitner-Institut in Berlin, wo er 1989 stellvertretender Leiter der Abteilung Photochemie wurde. Er erhielt 1991 den Bodenstein-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft und hat sich 1992 an der Technischen Universität Berlin in Physikalischer Chemie habilitiert. Sein Arbeitsgebiet ist die Kleinteilchenforschung.*

stände der Elektronen, der Energiebänder. Das typische Energieschema eines Halbleiters ist in Abbildung 2 gezeigt.

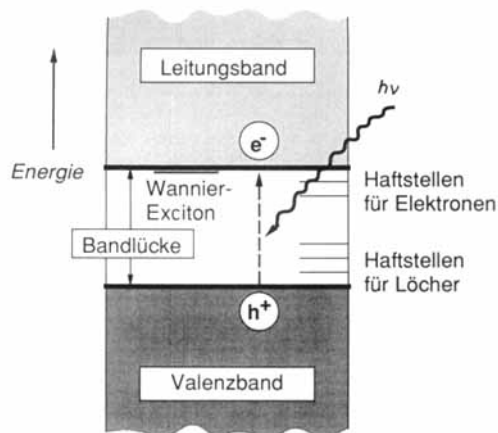


Abb. 2. Energieniveauschema eines Halbleiters.

Das Valenzband ist beim undotierten Halbleiter bei 0 K mit Elektronen voll besetzt, das Leitungsband dagegen leer. Die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband bezeichnet man als Bandlücke. Durch Lichtabsorption gelangt ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband, wodurch eine positive Ladung ein Loch, im Valenzband zurückbleibt. Elektron und Loch können sich im Kristall unabhängig voneinander bewegen, der Kristall wird also durch Lichtabsorption elektrisch leitend. Elektron und Loch unterliegen aber auch der Coulomb-Anziehung und können ein Wannier-Exciton bilden, einen Zustand, der dem Wasserstoffatom sehr ähnlich ist. In der Molekülterminologie würde man ein Exciton als „ersten angeregten Zustand“ bezeichnen. Die Festkörperphysik lehrt, daß man aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen und der Löcher mit den Atomrümpfen des Kristalls die Masse der Ladungsträger durch die sogenannten effektiven Massen  $m^*$  beschreiben muß. Diese geben das Verhältnis der Massen des Elektrons und des Loches im Halbleiter zur Masse des Elektrons im Vakuum an. Da die effektiven Massen meist klein sind, und da zusätzlich der Kristall mit seinen Elektronen die Ladungsträger im Exciton elektrostatisch abschirmt (ausgedrückt durch die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante), ist die Bindungsenergie des Excitons klein und sein Radius groß. In CdS beispielsweise beträgt die Bindungsenergie des Excitons nur etwa 0.05 eV, sein Radius etwa 25 Å (zum Vergleich: Die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms beträgt 13.51 eV, sein Radius 0.53 Å). Die geringe Bindungsenergie führt dazu, daß Excitonen bei Raumtemperatur sehr rasch in die freien Ladungsträger dissoziieren. Erst bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt lassen sich Excitonen anhand scharfer Absorptions- und Emissionslinien in den optischen Spektren beobachten.

Neben den Bändern und excitonischen Energiezuständen gibt es in Halbleitern Haftstellen (traps) für Elektronen und Löcher. Sie werden durch Atome auf Zwischengitterplätzen, Fremdatome, Versetzungen in den Gitterebenen oder Fehlstellen im Kristall gebildet. Haftstellen treten aufgrund der in bezug auf das Innere des Kristalls stark gestörten Bindungsverhältnisse besonders häufig an der Oberfläche auf. Aus den Haftstellen heraus können die Ladungsträger, wie auch aus den Bändern und aus dem excitonischen Zustand,

strahlend oder strahlungslos rekombinieren oder auf adsorbierte Elektronendonoren oder Acceptoren übertragen werden. Wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei nanometergroßen Teilchen befinden sich die Haftstellen hauptsächlich an der Oberfläche der Teilchen.

## 2.2. Der Größenquantisierungseffekt

Im Falle nanometergroßer Teilchen haben wir es mit der ungewöhnlichen Situation zu tun, daß die Teilchen ähnlich groß oder gar kleiner sind als die Ausdehnung des Excitons im Makrokristall. Ein Elektron-Loch-Paar „paßt“ in ein solches Teilchen nur dann herein, wenn die Ladungsträger sich in einem Zustand höherer kinetischer Energie befinden. In der Festkörperterminologie bedeutet dies, daß aus den Energiebändern diskrete, quantisierte Energieniveaus werden und die „Bandlücke“ mit sinkender Teilchengröße zunimmt. Man nennt Teilchen, die diesen Größenquantisierungseffekt zeigen, häufig Q-Teilchen oder quantum dots. Ob man unter diesen Bedingungen überhaupt von Bändern oder Excitonen sprechen sollte, ist eine rein semantische Frage: Einerseits bewegen sich Elektron und Loch aufgrund der erhöhten kinetischen Energie nahezu frei innerhalb des Teilchens, was eine gewisse Ähnlichkeit zum Verhalten der Ladungsträger in den Energiebändern widerspiegelt, andererseits unterliegen sie aber immer der Coulomb-Anziehung, weshalb dieser Zustand häufig als „excitonisch“ bezeichnet wird (wir werden uns im folgenden dieser Terminologie anschließen). Kommt man gar in einen Größenbereich von 1 bis 2 nm, in dem nur noch wenige Dutzend Moleküle pro Teilchen vorhanden sind, sollte man besser von Molekülorbitalen sprechen. Man erkennt schon anhand der Schwierigkeit bei der Begriffsfindung, daß die Eigenschaften solcher Teilchen zwischen denen von Festkörpern und denen von Molekülen angesiedelt sind.

Die Verschiebung der elektronischen Niveaus mit sinkender Partikelgröße, die in Abbildung 1 an der Farbe der Teilchen deutlich wird, ist in Abbildung 3 anhand der optischen Absorptionsspektren von drei CdS-Proben unterschiedlicher Teilchengröße zu erkennen. Die Spektren sind mit den mitt-

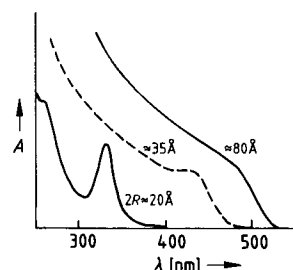


Abb. 3. Absorptionsspektren von drei kolloidalen CdS-Lösungen mit CdS-Teilchen unterschiedlicher Größe.

leren Teilchendurchmessern der zugehörigen Proben (80 Å, 35 Å und 20 Å) markiert. Makrokristallines CdS zeigt eine Absorptionskante bei etwa 515 nm, also sehr dicht am Absorptionsbeginn der Probe mit 80 Å großen Teilchen. Neben der starken Blauverschiebung erkennt man, daß mit sinkender Teilchengröße immer deutlicher ein Maximum nahe dem Absorptionsbeginn herauswächst. Dieses Maximum wird dem optischen Übergang zum ersten excitonischen Zustand zugeordnet.

In den letzten Jahren sind mehrere Modellrechnungen zum Größenquantisierungseffekt veröffentlicht worden<sup>[16–32]</sup>. Die meisten dieser Modellrechnungen gehen vom makroskopischen Festkörper aus, und die Zunahme der Bandlücke mit kleiner werdendem Teilchendurchmesser wird im Rahmen eines Teilchen-im-Kasten-Ansatzes ermittelt. Unterschiede zwischen den Modellen bestehen in der Komplexität der Rechnungen und in der Wahl der Randbedingungen. Die ersten Rechnungen wurden von Efros et al.<sup>[16]</sup> durchgeführt. Sie benutzten sphärische, unendliche Potentialtöpfe und ignorierten die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern. Brus et al.<sup>[18, 19]</sup> entwickelten die Energiezustände des ersten angeregten Zustandes unter Berücksichtigung von Coulomb-Wechselwirkung und Polarisierungstermen. Brus zeigte<sup>[18]</sup>, daß die Coulomb-Wechselwirkung nicht zu vernachlässigen ist. In eigenen Arbeiten<sup>[21, 22]</sup> wurde die Coulomb-Wechselwirkung als Störungsparameter in die modifizierten Wellenfunktionen von Elektron und Loch eingeführt. Neben der energetischen Anhebung des ersten angeregten Zustandes ist die Aufspaltung der Bänder in diskrete excitonische Niveaus eine direkte Folge des Größenquantisierungseffekts. In Lit.<sup>[22]</sup> wurden erstmals quantenmechanische Berechnungen der Energiewerte höherer angeregter Zustände als Funktion der Teilchengröße beschrieben. Die Erweiterung des quantenmechanischen Modells unter Verwendung von Hylleraas Funktionen, die bei der Beschreibung des Heliumatoms zu sehr genauen Ergebnissen führen<sup>[35]</sup>, bringt für die Berechnung des ersten angeregten Zustandes in Q-Teilchen keine wesentliche Verbesserung<sup>[22]</sup>. Ähnliche Ergebnisse werden in Lit.<sup>[23, 24, 28]</sup> beschrieben. Dagegen zeigt der Vergleich experimenteller Daten mit den verschiedenen Rechnungen<sup>[21, 33]</sup>, daß die schon von Brus<sup>[17]</sup> vorgeschlagene Einführung endlicher Barrierenhöhen zur Beschreibung der experimentellen Daten erforderlich ist (siehe unten). Die umfassendste Teilchen-im-Kasten-Rechnung wurde kürzlich von Nosaka vorgestellt<sup>[30]</sup>. Dabei können die Barrierenhöhe und die effektiven Massen  $m^*$  der Ladungsträger für beliebige Halbleiter in eine analytische Formel eingegeben werden und die energetische Lage des ersten angeregten Zustandes als Funktion der Teilchengröße berechnet werden.

Bei allen bisher vorgestellten Rechnungen wird die Gültigkeit der Effektiv-Massen-Näherung vorausgesetzt. Die entsprechenden Werte der effektiven Massen  $m^*$  wie auch die der Hochfrequenzdielektrizitätskonstanten werden vom makrokristallinen Festkörper übernommen. Hierin liegt die größte Unsicherheit dieser Rechnungen.

Aufbauend auf den Arbeiten von Burdett<sup>[34]</sup> führten Wang et al.<sup>[26]</sup> für PbS sowie Lippens et al.<sup>[29]</sup> für CdS und ZnS die ersten Molekülorbitalrechnungen (tight-binding) für Q-Teilchen durch. Diese Rechnungen sind nicht per se besser als die Teilchen-im-Kasten-Rechnungen. Sie umgehen zwar das Problem der Effektiv-Massen-Näherungen, berücksichtigen aber die veränderten Bindungsverhältnisse für die Oberflächenatome nicht.

Erste Pseudopotentialrechnungen wurden kürzlich von Rama Krishna und Friesner<sup>[31]</sup> sowie Einevoll<sup>[32]</sup> vorgestellt. In Lit.<sup>[31]</sup> werden sogar unterschiedliche Kristallstrukturen und Teilchenformen berücksichtigt.

Im folgenden werden die Ergebnisse einiger Rechnungen gezeigt und mit experimentellen Werten verglichen. In Abbildung 4 ist dazu die Wellenlänge der excitonischen Absorp-

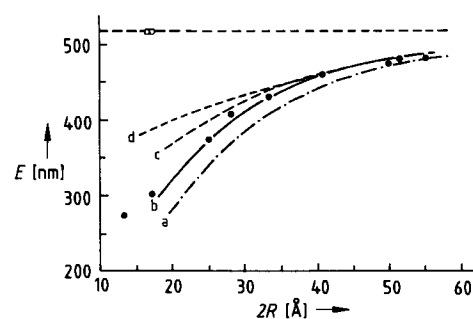


Abb. 4. Energie (umgerechnet in Lichtwellenlänge) des ersten excitonischen Übergangs in CdS-Teilchen als Funktion der Teilchengröße. —○— Energie des Makrokristalls. Die Kurven a–d geben die Resultate verschiedener quantenmechanischer Berechnungen wieder (siehe Text). ●: elektronenmikroskopisch bestimmte Werte.

tion (Schulter oder Maximum in den Spektren) als Funktion der Teilchengröße für mehrere CdS-Proben dargestellt. Die Größen der Teilchen wurden hierbei ausschließlich elektronenmikroskopisch bestimmt<sup>[21, 33, 36, 37]</sup>. Andere Arbeitsgruppen<sup>[27, 38]</sup> berechneten die mittlere Teilchengröße nach Scherrers Formel<sup>[39]</sup> aus der Linienbreite in Röntgenpulverdiffraktogrammen. Bei gleicher optischer Absorption werden mit diesem Verfahren meist kleinere Teilchengrößen als bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen erhalten. Der Grund dafür liegt vermutlich darin, daß bei der Röntgenbeugung die Teilchengröße nicht direkt die Linienbreite bestimmt, sondern die Größe der kristallinen Bereiche innerhalb der Teilchen. Sind die Teilchen nicht so perfekt kristallin wie im unteren Teil von Abbildung 5 gezeigt, führt dies zu fehlerhaften Ergebnissen.

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse mehrerer Rechnungen in Form der Kurven a–d dargestellt. Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erkennt man für Kurve b (Teilchen im Kasten mit endlicher Barrierenhöhe<sup>[21]</sup>) und mit Einschränkungen für Kurve c (Tight-binding-Rechnung<sup>[29]</sup>). Die Kurve a (unendliche Potentialwände<sup>[18]</sup>) und die Kurve d (Pseudopotentialrechnung<sup>[31]</sup>) zeigt dagegen größere Abweichungen zu den experimentellen Punkten (Rama Krishna und Frieser<sup>[31]</sup> finden eine gute Übereinstimmung ihrer Rechnungen mit den röntgenographisch bestimmten Werten aus Lit.<sup>[27]</sup>).

Zu sehr ähnlichen Resultaten wie bei CdS gelangt man beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit denen der Berechnungen für PbS<sup>[26, 30]</sup> und ZnO<sup>[40]</sup>. Auch hier beschreibt die Teilchen-im-Kasten-Rechnung mit endlicher Barrierenhöhe und die Tight-binding-Rechnung (PbS) die experimentellen Werte recht genau.

Trotz gewisser Abweichungen ist die doch relativ gute Übereinstimmung der theoretischen Modelle mit den experimentellen Ergebnissen recht bemerkenswert, zumal die Modelle von sehr unterschiedlichen Ansätzen ausgehen und bei den Berechnungen durchaus bedenklich Vereinfachungen gemacht werden müssen.

Bei dem großen Anteil der Oberfläche in Q-Teilchen stellt sich die Frage, welchen Einfluß die Oberflächenbeschaffenheit und die chemische Umgebung der Teilchen auf die optische Absorption hat. Dazu wurde kürzlich<sup>[41]</sup> das Absorptionsverhalten von ca. 40 Å großen, Sulfonsäure-stabilisierten CdS-Teilchen untersucht. Diese Kolloide konnten eingetrocknet und in organischen Lösungsmitteln sehr unterschiedlicher Polarität (zwischen *n*-Hexan und *n*-Propanol)

wieder aufgelöst werden, ohne daß merkliche Veränderungen in den Absorptionsspektren auftraten. In dieser Arbeit wird auch ein nachträglicher Austausch des verwendeten Stabilisators 4-Dodecylbenzolsulfonsäure gegen Polyphosphat, Polysilicat und Thiole beschrieben. Auch dabei kam es nur zu sehr geringen Veränderungen in den Absorptionsspektren.

### 3. Herstellung und Charakterisierung kleiner Teilchen

Die meisten Untersuchungen über Q-Teilchen wurden an kolloidalen Proben von CdS, CdSe und PbS durchgeführt. Es gibt darüber hinaus Berichte über die Herstellung von Q-Teilchen von unter anderem ZnS, ZnO, TiO<sub>2</sub>, AgI, AgBr, HgI<sub>2</sub>, PbSe, ZnTe, CdTe, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub><sup>[7-9, 14, 42]</sup> und neuerdings auch von GaAs<sup>[43, 44]</sup>. Die Sulfide, Selenide, Telluride und Phosphide werden in der Regel durch Fällungsreaktionen in einer Metall-Ionen-haltigen Lösung mit H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te bzw. PH<sub>3</sub> oder deren Alkalimetallsalzen hergestellt. Zur Präparation der Arsenide wird AsH<sub>3</sub> oder As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> verwendet. Die Oxide erhält man z.B. bei der Hydrolyse der Alkoxyverbindungen. Durch Zusatz von Stabilisatoren (Tenside, organische oder anorganische Polymere) entstehen stabile kolloidale Lösungen.

Ein häufig angewendetes Verfahren zur Präparation von Q-Teilchen ist die Fällung in Gegenwart von Natriumpolyphosphat als Stabilisator (mittlere Kettenlänge etwa 15 PO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten). Polyphosphat eignet sich sehr gut zur Stabilisierung nanometergroßer Teilchen, da die Ketten über Metall-Ionen fest an die Teilchenoberfläche binden und aufgrund der Ladung für eine elektrostatische, aufgrund der Kettenlänge für eine sterische Abstoßung der Teilchen sorgen. Andere, häufig verwendete Stabilisatoren für Chalcogenide sind Thiole. Im folgenden soll exemplarisch die Herstellung von Q-CdS-Proben mit unterschiedlicher Teilchengröße beschrieben werden.

In wäßriger Lösung vorgelegte Cadmium-Ionen werden von Polyphosphat-Ketten (PP<sup>2n-</sup>) komplexiert [Gl. (1)].



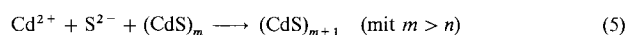
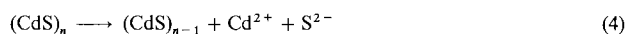
Über das Konzentrationsverhältnis von Cd<sup>2+</sup> und PP<sup>2n-</sup> (etwa ein Cd<sup>2+</sup>-Ion pro zwei bis sechs PO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten) und die absolute Konzentration (einige 10<sup>-4</sup> M) stellt man Bedingungen ein, unter denen die Hauptmenge der Cd<sup>2+</sup>-Ionen am Polyphosphat gebunden ist. Nach der Zugabe von H<sub>2</sub>S bilden sich Kristallkeime durch Reaktion von Sulfid mit freien Cd<sup>2+</sup>-Ionen [Gl. (2)]. Bedingt durch das Dissozia-



tionsgleichgewicht von H<sub>2</sub>S [Gl. (3)] wird diese Keimbildung bei hohen pH-Werten beschleunigt.



Die Keime wachsen entweder, indem Cd<sup>2+</sup>-Ionen aus dem Gleichgewicht (1) freigesetzt werden und das mit ihnen gebildete CdS auf den Keimen aufwächst (Wachstum aus einer übersättigten Lösung [Gl. (5)], oder durch Ostwald-Reifung. Bei letzterer wachsen größere Keime auf Kosten der kleineren [Gl. (4), (5)].



Zur Herstellung besonders kleiner Teilchen muß die Bildung der Kristallisationskeime schnell, das Wachstum dieser Keime dagegen langsam erfolgen. Dies gelingt besonders gut, wenn während der Präparation die Lösung schwach alkalisch gehalten wird und bei der Fällung ein Überschuß an Cd<sup>2+</sup>-Ionen vorliegt<sup>[20]</sup>. Außerdem muß durch heftiges Schütteln für eine intensive Durchmischung gesorgt werden. Eine sehr gut reproduzierbare Durchmischung gelingt mit zwei Chromatographiepumpen<sup>[45]</sup>. Man erhält dabei Proben mit mittleren Teilchengrößen von etwa 13 bis 20 Å. Abbildung 5a zeigt eine elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme einer Probe mit 13 Å großen Teilchen, im unteren Teil der Abbildung ist ein einzelnes Teilchen gezeigt. Man

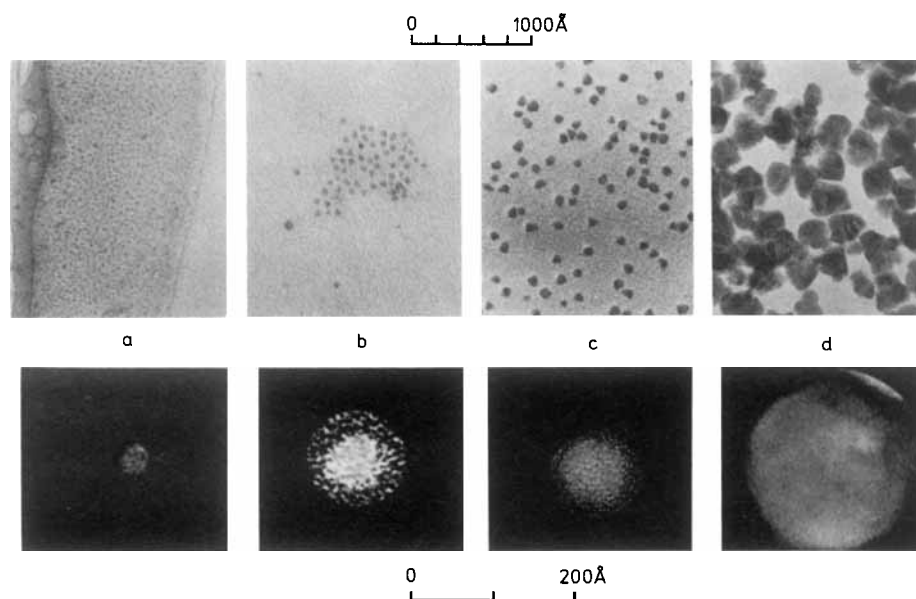


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen Polyphosphat-stabilsierter CdS-Teilchen unterschiedlicher Größe (a-d). Im unteren Teil der Abbildung sind einzelne Teilchen der jeweiligen Probe bei stärkerer Vergrößerung gezeigt.

erkennt bereits bei derart kleinen Teilchen die Netzebenen von kubischem CdS (Zinkblende-Struktur).

Der wesentliche Unterschied in der Präparation der größere Teilchen enthaltenden Proben b und c von Abbildung 5, besteht darin, daß hierbei mit äquimolaren Mengen  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen und mit einer größeren Menge  $\text{H}_2\text{S}$  gearbeitet wurde. Die Keimbildung erfolgte ebenfalls im schwach alkalischen Milieu, jedoch sank der pH-Wert durch die bei der Fällung freiwerdenden Protonen auf einen Wert von etwa 4 ab<sup>[33]</sup>. Unter diesen Bedingungen wird das Wachstum der Teilchen gemäß den Reaktionen (4) und (5) beschleunigt. Dieses Wachstum läßt sich stoppen, indem der pH-Wert wieder auf 9–10 angehoben wird. Probe b verblieb etwa 10 min bei pH 4, Probe c einige Stunden. Die Teilchen in Probe c sind deshalb größer als die in Probe b. Noch größere Teilchen erhält man, wenn sich die Keime bereits im schwach Sauren bilden. Das Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit zu Teilchenwachstum wird dann noch stärker zugunsten des Wachstums verschoben. Probe d von Abbildung 5 wurde unter solchen Bedingungen präpariert. Die mittlere Größe der Teilchen beträgt etwa 250 Å. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von einzelnen Teilchen aus diesen Proben im unteren Teil der Abbildung erkennt man wiederum sehr deutlich die Kristallnetzebenen mit dem für die Zinkblende-Struktur typischen Abstand. Die gezeigten, für die einzelnen Proben repräsentativen Teilchen weisen eine perfekte Kristallstruktur auf.

Man versteht gegenwärtig nicht, warum bei nahezu allen bekannten Verfahren zur Herstellung von nanometergroßen kolloidalen CdS-Teilchen diese die kubische Zinkblende-Struktur bilden, wo doch makrokristallines CdS nahezu ausschließlich in der hexagonalen Wurtz-Struktur vorliegt. Die Bildung hexagonaler Q-CdS-Teilchen wird lediglich bei der kathodischen Abscheidung einer  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen-haltigen Schwefellösung in Dimethylsulfoxid beobachtet<sup>[46]</sup>.

Bei der Polyphosphat-Präparation extrem kleiner CdS-Teilchen mit Größen von 20 Å und weniger findet man, daß das Wachstum nicht kontinuierlich erfolgt, sondern bevorzugte Teilchengrößen besonders häufig auftreten<sup>[20, 63]</sup>. Man kennt derartiges Verhalten bei Clustern in der Gasphase, in Lösung wurde das Auftreten solcher „magischer“ Zahlen erstmals in Lit.<sup>[20]</sup> beschrieben. Für die Entstehung von Teilchen mit bevorzugten Agglomerationszahlen kann es zwei Gründe geben: Bestimmte Strukturen sind thermodynamisch besonders stabil, oder das Wachstum der ursprünglich gebildeten kleinsten Teilchen mit einer Agglomerationszahl  $k$  erfolgt nicht nach dem Mechanismus der Ostwald-Reifung, sondern durch Kombination der Teilchen. Die so gebildeten Teilchen hätten dann Agglomerationszahlen von  $2k$ ,  $3k$  und so weiter. Welcher der beiden Mechanismen bei CdS vorliegt, ist noch unklar, ebenso die genauen magischen Zahlen.

Gegenwärtig versuchen mehrere Arbeitsgruppen definierte Halbleitercluster zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren<sup>[2, 3]</sup>. Im Falle von CdS hat der größte in seiner Struktur gesicherte Cluster die Formel  $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_{16}^{4-}$  und ist pyramidal gebaut<sup>[47]</sup>. Dieser Cluster zeigt noch keine excitonische Absorptionsbande. Dance et al. vermuteten<sup>[47]</sup>, daß der nächst größere, besonders stabile Cluster die Formel  $\text{Cd}_{20}\text{S}_{13}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_{22}^{8-}$  hat. Wang und Herron glauben, diesen Cluster synthetisiert zu haben, konnten ihn aber bisher nicht isolieren<sup>[42]</sup>.

In den letzten Jahren wurden weitere Präparationsmethoden für kleine Halbleiterteilchen entwickelt. Erwähnt seien: Präparationen in inversen Micellen<sup>[48–50]</sup>, Vesikeln<sup>[51]</sup>, Langmuir-Blodgett-Filmen<sup>[52]</sup>, Gläsern<sup>[53–55]</sup>, Polymerfilmen<sup>[56, 57]</sup>, Tonmineralien<sup>[54]</sup>, Zeolithen<sup>[54, 58]</sup> und auf porösen  $\text{TiO}_2$ -Schichten<sup>[59, 60]</sup>.

Vielen dieser Präparationen liegt die Idee zugrunde, die Teilchengröße durch die Größe des Reaktionsraumes (z.B. in Micellen oder Zeolithen) festzulegen. Dies ist prinzipiell eine attraktive Strategie, ihre Anwendung scheitert aber meist daran, daß die einzelnen Reaktionsschritte bei der Keimbildung, dem Wachstum und der Stabilisierung kleiner Teilchen zu wenig verstanden sind und deshalb nicht hinreichend kontrolliert werden können. Generell ist die Präparation stabiler kolloidaler Proben von Q-Teilchen mit definierten und engen Größenverteilungen ein Betätigungsfeld, bei dem sehr vieles auf Erfahrungswissen basiert. Oft führt aufgrund der Komplexität der einzelnen gekoppelten Reaktionsschritte eine minimale Variation in den Präparationsbedingungen zu sehr unterschiedlichen Resultaten. Dem Leser, der sich im eigenen Labor selbst an Q-Teilchen versuchen möchte (was weder schwierig noch zeitaufwendig ist) sei deshalb empfohlen, die in der Originalliteratur angegebenen Vorschriften peinlichst genau zu befolgen.

## 4. Auf dem Weg zu monodispersen Proben

### 4.1. Größenfraktionierung

Eine Reihe interessanter Eigenschaften, die man von Q-Teilchen erwartet, lassen sich nur beobachten, wenn die untersuchten Proben nahezu monodispers sind. So sollte eine Aufspaltung der Bänder in diskrete excitonische Niveaus, wie es die Theorie vorhersagt (vgl. Abschnitt 2.2.), nur in sehr monodispersen Proben erkennbar sein. Auch sehr ausgeprägte nichtlineare optische Eigenschaften, die in Q-Teilchen auftreten sollten, setzen eine enge Größenverteilung voraus<sup>[42]</sup>.

In den vergangenen Jahren sind deshalb Verfahren zur Größenfraktionierung kolloidaler Proben entwickelt worden. Die besten Ergebnisse wurden mit den in der Biochemie und Polymerchemie etablierten Methoden Ausschlußchromatographie und Gelektrophorese erzielt<sup>[37, 61–63]</sup>.

Bei der Ausschlußchromatographie strömt die kolloidale Lösung der Halbleiterteilchen in der mobilen Phase an einer aus  $\text{SiO}_2$ -Kugeln bestehenden stationären Phase vorbei, die von außen nach innen kegelförmig zulaufende Hohlräume hat. Kleine Teilchen dringen dabei tiefer in diese Hohlräume ein als große. Die Eluierzeit für kleine Teilchen ist deshalb länger als für große und damit ein Maß für die Teilchengröße. Den genauen Zusammenhang zwischen Teilchenradius  $R$  und Retentionszeit  $t_r$  beschreibt Gleichung (6)<sup>[63, 64]</sup>, worin  $k_1$  und  $k_2$  experimentell zu bestimmende Konstanten sind.

$$k_1 + k_2 \lg R = t_r \quad (6)$$

Ausschlußchromatographie ist sowohl als konventionelle Säulenchromatographie wie auch in der Variante der Hochdruckflüssigkeitsgelchromatographie (HPLC) hervorragend zur Größenfraktionierung kolloidaler Q-Teilchen ge-

eignet. Mit analytischen Säulen läßt sich die HPGC nach Kalibrierung auch als sehr bequemes Verfahren zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße und Größenverteilung benutzen<sup>[63]</sup>.

Bei der Gelelektrophorese werden die Teilchen auf eine Säule mit einem schwach vernetzten Polyacrylamidgel gebracht, welche mit ihrem oberen und unteren Ende jeweils in einen Trog mit Pufferlösung eintaucht. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes wandern die Teilchen aufgrund ihrer Oberflächenladung durch die Säule. Die Wanderungsgeschwindigkeit und damit die Trennung der Teilchen wird von zwei Parametern bestimmt: der Ladung und der Größe der zu trennenden Teilchen. Je größer ihre Ladung und je kleiner ihr Durchmesser, umso schneller wandern die Teilchen durch das Gel. Bei Verwendung von Polyacrylamidgelen überwiegt meist der Einfluß der Teilchengröße („molekularer Siebeffekt“)<sup>[65]</sup>. Nachdem die vorderste Teilchenfront etwa zwei Drittel des Weges durch die Säule zurückgelegt hat, wird das Gel in dünne Scheiben geschnitten und die Teilchen aus diesen Scheiben herausgelöst. Durch Membranfiltration können Gelreste von der erhaltenen Kolloidlösung abgetrennt und lösliche Verunreinigungen anschließend durch Waschen mit verdünnter Natronlauge in einer Ultrafiltrationsapparatur entfernt werden.

Sowohl mit HPGC als auch Gelelektrophorese erhält man sehr monodisperse Proben, wobei die Standardabweichung der Teilchen von der mittleren Größe nur 7–8% beträgt. Ohne nachfolgende Größenfraktionierung ist diese Abweichung bei den besten Präparationsverfahren etwa doppelt so groß.

## 4.2. Diskrete optische Übergänge in Proben mit enger Größenverteilung

Abbildung 6 zeigt das Absorptionsspektrum einer geleelektrophoretisch getrennten CdS-Probe bei Raumtemperatur und bei 77 K. Die Teilchengröße beträgt  $55 \pm 4$  Å. Im unteren Teil der Abbildung sind die zweiten Ableitungen der Spektren dargestellt. Als Lösungsmittel wurde ein 1:1-Gemisch aus Ethanol und Methanol mit ca. 2% Wasser verwendet, das bei tiefen Temperaturen zu einem optisch transparenten Glas erstarrt.

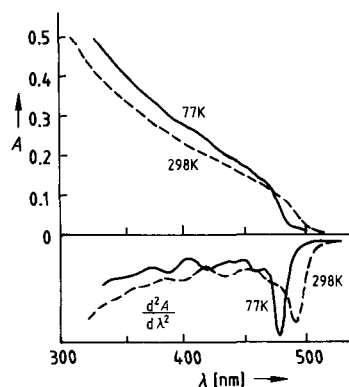


Abb. 6. Oberer Teil: Absorptionsspektrum einer geleelektrophoretisch getrennten Q-CdS-Probe bei 298 K (gestrichelt) und 77 K (durchgezogene Linie). Die Teilchengröße beträgt  $55 \pm 4$  Å. Unterer Teil: zweite Ableitung der Absorptionslinien.

Im Absorptionsspektrum erkennt man einen steilen Anstieg der Absorptionskurve um 500 nm und mehrere schwache Schultern bei kürzeren Wellenlängen. Bei 77 K verschiebt sich das Spektrum etwas zu kürzeren Wellenlängen, und die Schultern treten deutlicher hervor. Diese beiden Erscheinungen beruhen im wesentlichen auf der bei tiefen Temperaturen stark verminderten Kopplung der Elektronen mit den optischen (LO) Phononen. Noch besser erkennt man die Strukturierung in den Ableitungen der Spektren. Die Minima der zweiten Ableitung geben dabei in guter Näherung die spektrale Lage der Schultern in den Absorptionsspektren wieder. Diese Schultern werden Übergängen zu diskreten höheren excitonischen Niveaus zugeordnet. Diese Strukturierung tritt nur nach der geleelektrophoretischen Trennung auf; die Ausgangslösung mit breiterer Größenverteilung (etwa 20% Standardabweichung von der mittleren Größe) zeigt diesen Effekt nicht, da bei dieser die Linienverbreiterung aufgrund der Inhomogenitäten so groß ist, daß diskrete optische Übergänge im Spektrum überdeckt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt auch Koch in seinem kürzlich erschienen Artikel<sup>[66]</sup>, in dem er simulierte Absorptionsspektren für Q-Teilchen beschreibt.

Um diskrete optische Übergänge in Proben mit etwas schlechterer Größenverteilung nachzuweisen, bedient sich Brus des optischen Lochbrennens und der Fluoreszenzanregungsspektroskopie (jeweils bei 15 K)<sup>[9]</sup>. Bei letzterem Verfahren wird die längstwellige Fluoreszenz beobachtet, die von den größten Teilchen in der Probe herrührt, und die Anregungswellenlänge wird variiert. Die kleineren Teilchen der Probe tragen deshalb nicht zum Anregungsspektrum bei.

In Abbildung 7 ist die aus den Ableitungen der Spektren geleelektrophoretisch getrennter Proben (wie Abb. 6) entnommene energetische Lage der ersten fünf excitonischen Übergänge in Q-CdS als Funktion der Teilchengröße dargestellt<sup>[36]</sup>. Alle Übergänge verschieben sich mit sinkender Teilchengröße zu höheren Energien, wobei die Energiedifferenz zwischen den Übergängen stetig größer wird.

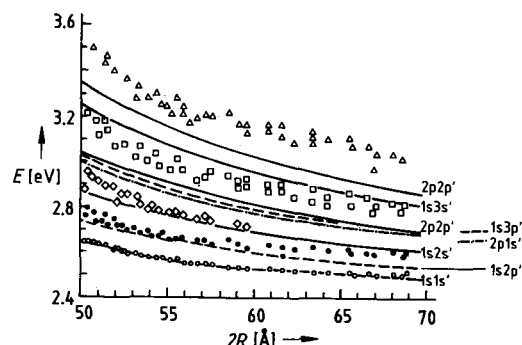


Abb. 7. Energie der ersten fünf excitonischen Übergänge in Q-CdS-Teilchen als Funktion der Teilchengröße. Die Punkte wurden den Absorptionsspektren geleelektrophoretisch getrennter CdS-Proben entnommen.

In der Abbildung sind ferner die Ergebnisse einer Teilchen-im-Kasten-Rechnung in Form der eingezeichneten Kurven gezeigt (nach Lit.<sup>[22]</sup>). Diese Kurven wurden anhand eines Produktansatzes der Wellenfunktionen von Elektron und Loch in den jeweiligen Quantenzuständen berechnet (der Apostroph kennzeichnet den Zustand des positiven Loches). Zwei Sätze von Kurven lassen sich unterscheiden: Ei-



ner, dessen dazugehörige Zustände ein gesamtes magnetisches Moment  $L = 0$  haben (durchgezogene Kurven:  $1s1s'$ ,  $1s2s'$ ,  $2p2p'$ ,  $1s3s'$ ,  $2p3p'$ ) und einer mit  $L = 1$  (gestrichelte Kurven:  $1s2p'$ ,  $2p1s'$ ,  $1s3p'$ ). Inwieweit diese jeweiligen Übergänge erlaubt sind, ist schwer zu beurteilen, da die klassischen Auswahlregeln für Atome in Q-Teilchen sicherlich nicht mehr streng gültig sind.

Der Vergleich der Meßpunkte mit den berechneten Kurven ist nicht sehr befriedigend. Nur die  $1s1s'$ - und die  $1s2p'$ -Kurve geben den Verlauf der Meßpunkte in dem gezeigten Größenbereich gut wieder. Im Falle der höheren Übergänge sieht man deutliche Abweichungen. Der Grund wird vermutlich in Vereinfachungen bei den Berechnungen zu suchen sein. Im wesentlichen sind dies die Verwendung unendlicher Barrierenhöhen, die Annahme der Gültigkeit der Effektiv-Massen-Näherung auch für höhere Zustände und die Verwendung der Festkörperdaten von hexagonalem CdS für die Werte der effektiven Massen  $m^*$  von Elektron und Loch sowie der Dielektrizitätskonstante<sup>[67]</sup> für Q-Teilchen mit kubischer Kristallstruktur. Zur Deutung der bislang vorliegenden experimentellen Befunde über die elektronischen Zustände von Q-Teilchen sind daher weitere theoretisch-chemische und physikalische Studien erforderlich.

## 5. Fluoreszenz, photochemische Reaktivität und Oberflächenmodifizierung von Q-Teilchen

Die Wellenfunktion des Excitons füllt das Volumen des gesamten Q-Teilchens aus. Die Elektronen und Löcher haben also schon „in statu nascendi“ eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche des Teilchens. Die Diffusion von Ladungsträgern aus dem Inneren der Teilchen an die Oberfläche oder zu Haftstellen, die bei makrokristallinen Halbleitern eine große Rolle spielt, tritt bei Q-Teilchen daher nicht auf. Als Folge davon sind die Zeiten, während derer die Ladungsträger in Haftstellen eingefangen werden, sehr kurz. Eigene Messungen zur Zwei-Photonen-Ionisation von Q-ZnS- und Q-CdS-Teilchen<sup>[68, 69]</sup> sowie Messungen von Bawendi et al.<sup>[70]</sup> zeigen, daß die Zeiten für das Einfangen zumindest einer der beiden Ladungsträger im Bereich von 100 Femtosekunden und darunter liegen. Alle chemischen Reaktionen und Rekombinationsprozesse werden folglich sehr stark durch die Haftstellen an der Oberfläche bestimmt. Mit stationärer und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie läßt sich die Rekombination der Ladungsträger leicht beobachten, und man kann deshalb Veränderungen an der Teilchenoberfläche sehr bequem erkennen – beispielsweise beim Austausch des Lösungsmittels und des Stabilisators bei fertig präparierten CdS-Kolloiden<sup>[41]</sup>. Wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt, ändern sich die Absorptionsspektren dabei fast nicht. In den Fluoreszenzspektren dagegen treten sehr deutliche Unterschiede sowohl in der Intensität wie auch in der spektralen Verteilung auf.

### 5.1. Blockierung von Haftstellen an der Teilchenoberfläche

Ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie sich die Fluoreszenzeigenschaften durch Oberflächenreaktionen verändern, findet man bei der Modifizierung der Teilchenoberfläche von

Q-CdS mit  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ <sup>[33]</sup>. Nach der Herstellung liegen die CdS-Teilchen in schwach saurer Lösung in 1:1-Zusammensetzung vor. Die Probe zeigt die für kolloidales CdS typische, schwach rote Fluoreszenz mit einer Quantenausbeute im Bereich von  $10^{-4}$ . Nach Erhöhung des pH-Wertes der Lösung auf pH = 11 und Zugabe von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen im Überschuß beobachtet man eine starke Fluoreszenz mit Quantenausbeuten von etwa 0.2. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines derart fluoreszenzaktivierten Kolloides ist in Abbildung 8 gezeigt. Man erkennt eine scharfe excitonische

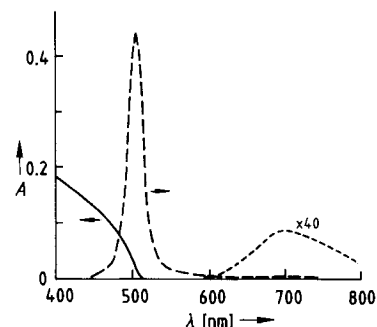


Abb. 8. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von fluoreszenzaktiviertem kolloidalem CdS ( $2 \times 10^{-4}$  M Lösung). Die langwellige Fluoreszenz ist 40fach vergrößert eingezeichnet.

Fluoreszenzbande nahe dem Absorptionsbeginn. Im 40fach vergrößerten Teil des Spektrums sieht man außerdem einen schwachen roten Anteil an der Fluoreszenz, der durch die Rekombination eingefangener Ladungsträger hervorgerufen wird, und dessen spektrale Lage der Fluoreszenz des Kolloids vor der Aktivierung entspricht. Die Intensität dieser Bande ist vor der Aktivierung etwa zehnmal kleiner.

Bei der Fluoreszenzaktivierung werden die sonst dominierenden Zentren der strahlungslosen Rekombination weitgehend blockiert. Pulsradiolyse-Messungen von Kumar et al. zeigen, daß diese Zentren durch eingefangene Löcher hervorgerufen werden<sup>[71]</sup>. Bei diesen Haftstellen handelt es sich um  $\text{S}^-$ - oder HS-Radikale an der Oberfläche der Teilchen, die auch für die Photokorrosion verantwortlich sind<sup>[72]</sup>. Es liegt nahe, die Prozesse bei der Fluoreszenzaktivierung chemisch zunächst als Deprotonierung von  $\text{HS}^-$ -Gruppen an der Oberfläche und im zweiten Schritt als Binden von überschüssigen  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen an die resultierenden Sulfidgruppen zu beschreiben. Die freien Valenzen der Sulfidgruppen an der Oberfläche des nicht aktivierten Kolloids werden durch  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen gesättigt und dabei Haftstellen für Löcher blockiert. Da die Aktivierung im Alkalischen erfolgt, sollte an der Teilchenoberfläche  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  in Verbindung mit Polyphosphat vorliegen.

Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Fluoreszenzaktivierung gelangte Henglein in einer der ersten Arbeiten über kolloidale CdS-Teilchen<sup>[73]</sup> bei Zugabe von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen zu einem  $\text{SiO}_2$ -stabilisierten CdS-Kolloid, Dannhauser et al. bei Zugabe von Aminen zu Q- $\text{Cd}_3\text{As}_2$ <sup>[48]</sup>, Wang et al. bei der Ammoniakbehandlung von Q-CdS in Nafionfilmen<sup>[74]</sup> und Kortan et al. bei der Abscheidung von ZnS auf CdSe<sup>[75]</sup>.

Der genaue Fluoreszenzmechanismus in Q-Teilchen ist sehr komplex. Aus umfangreichen Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen zur excitonischen Fluoreszenz<sup>[76–78]</sup> folgt, daß zumindest ein Ladungsträger bei diesem Rekomb-



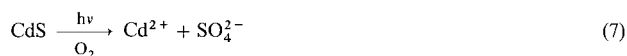
binationsprozeß in sehr flachen Haftstellen eingefangen wird. O'Neil et al.<sup>[76]</sup> und Eychmüller et al.<sup>[77]</sup> gehen davon aus, daß die Elektronen zunächst eingefangen werden und nach thermischer Rückbesetzung des Leitungsbandes mit freien Löchern rekombinieren, Bawendi et al.<sup>[78]</sup> schlagen ein Modell vor, wonach zwischen freien und flach eingefangenen Löchern starke Resonanz auftritt.

Bei der zur Absorption stark rotverschobenen Fluoreszenz nimmt man an, daß eingefangene Elektronen mit eingefangenen Löchern rekombinieren. Der Fluoreszenzzerfall gehorcht (wie auch der der excitonischen Fluoreszenz) einem multiexponentiellen Zerfallsgesetz, wobei Zerfallszeiten bis in den Mikrosekundenbereich beobachtet werden<sup>[77]</sup>. Eine Analyse der Zerfallskinetik, die wesentlich durch die Haftstellentiefen und den Abstand der in den Haftstellen lokalisierten Ladungsträger bestimmt wird, ist sehr aufwendig und führt meist nicht zu physikalisch verlässlichen Aussagen<sup>[76]</sup>.

Für das Verständnis der photokatalytischen Eigenschaften von Q-Teilchen ist es wichtig, die Haftstellentiefen für Elektronen und Löcher zumindest ungefähr zu kennen. In diesem Zusammenhang wird gegenwärtig diskutiert, ob die Elektronen in flachen und die Löcher tiefen Haftstellen eingefangen werden oder umgekehrt<sup>[77, 78]</sup>. Jüngste Fluoreszenzlöschexperimente mit Elektronenacceptoren unterschiedlichen Redoxpotentials zeigen, daß bei Q-CdS-Teilchen die Haftstellen für Elektronen energetisch nur wenig unter der Leitungsbandkante liegen<sup>[79]</sup>.

## 5.2. Photostabilität fluoreszenzaktivierter CdS-Teilchen

Die Oberflächenmodifizierung von CdS-Teilchen mit Cadmiumhydroxid führt nicht nur zu den zuvor beschriebenen drastischen Veränderungen im Fluoreszenzverhalten, sondern auch zu einer enormen Erhöhung der Stabilität der Teilchen gegenüber Photokorrosion<sup>[33]</sup>. In Abbildung 9 ist die optische Absorption von CdS-Teilchen bei  $\lambda = 400$  nm als Funktion der Bestrahlungszeit ( $\lambda = 366$  nm) dargestellt. Beim nichtaktivierten Kolloid ist die Absorption schon nach 3 min auf die Hälfte abgesunken. CdS löst sich dabei unter Bildung von  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen auf [Gl. (7)]. Der erste



Schritt bei diesem Prozeß ist wiederum die Bildung von  $\text{S}^-$ - oder  $\text{HS}^-$ -Radikalen, die dann mit Sauerstoff weiterreagie-

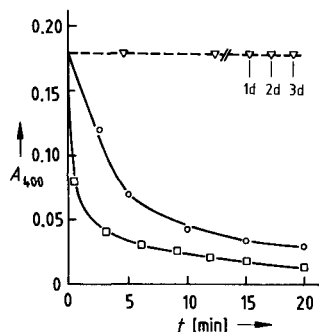


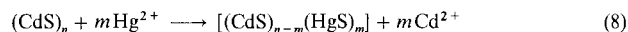
Abb. 9. Photochemische Zersetzung von kolloidalem CdS ( $2 \times 10^{-4}$  M). Durchgezogene Linien: ohne (○) und mit (◻) Zusatz einer  $1 \times 10^{-4}$  M Lösung von  $\text{TI}^+$ -Ionen; gestrichelte Linie: fluoreszenzaktiviertes CdS.

ren<sup>[72]</sup>. Die Quantenausbeute für diesen Prozeß beträgt 0.001 zersetzte CdS-Moleküle pro absorbiertes Photon. Die Zersetzungsgeschwindigkeit läßt sich durch Zusatz von  $\text{TI}^+$ -Ionen, effektiven Fängern für die photoinduzierten Elektronen in CdS-Kolloiden, noch stark erhöhen (siehe dazu auch Lit.<sup>[73]</sup>). Im fluoreszenzaktivierten Kolloid dagegen ist selbst nach dreitägiger Bestrahlung noch keine Zersetzung festzustellen. Anhand des gemessenen Photonenflusses läßt sich leicht errechnen, daß jedes einzelne CdS-Teilchen nach dieser Zeit  $1.7 \times 10^8$  (jedes Molekül  $1.7 \times 10^5$ ) Photonen absorbiert hat (zum Vergleich: einer der am häufigsten verwendeten Laserfarbstoffe, Rhodamin B, war unter gleichen Bestrahlungsbedingungen bereits zu 20 % zersetzt).

Die außergewöhnliche Photostabilität der oberflächenmodifizierten CdS-Kolloide sollte darauf zurückzuführen sein, daß der erste Schritt der Korrosion, nämlich die Bildung von  $\text{HS}^-$ - und  $\text{S}^-$ -Radikalen durch die Reaktion der positiven Löcher an der Oberfläche, nach der Bindung von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen durch die Sulfidgruppen an der Oberfläche weitgehend unterdrückt wird. Darüber hinaus könnte die Schicht aus  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  und Polyphosphat einen Angriff von Sauerstoff an den dennoch eingefangenen Löchern verhindern.

## 5.3. Erzeugung neuer Haftstellen an der Teilchenoberfläche

Eine elegante Methode, die Haftstellen an der Teilchenoberfläche zu verändern, ist die partielle Umfällung der Teilchen in eine schwerer lösliche Verbindung. So lassen sich z.B. durch Zugabe von  $\text{Ag}^+$ -<sup>[80]</sup> oder  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen<sup>[81]</sup> zu einem CdS-Kolloid jenach zugegebener Menge Bereiche weniger Moleküle oder größere Aggregate von  $\text{Ag}_2\text{S}$  bzw.  $\text{HgS}$  direkt auf der Teilchenoberfläche erzeugen [Gl. (8)].



Homogene Mischkristalle bilden sich unter diesen Bedingungen nicht.  $\text{HgS}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  sind Halbleiter, deren Bandkanten innerhalb der Bandlücke von CdS liegen, wie dies in Abbildung 10 verdeutlicht ist. Die in CdS durch Lichtab-

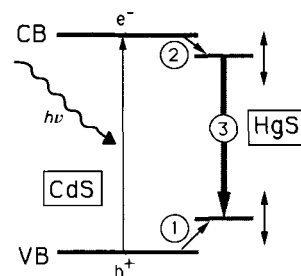


Abb. 10. Energieniveauschema von CdS-Teilchen mit  $\text{HgS}$ - oder  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Bereichen auf der Oberfläche. CB Leitungsbandkante, VB Valenzbandkante.

sorption gebildeten Elektronen und Löcher werden deshalb auf die  $\text{HgS}$ - bzw.  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Bereiche der modifizierten Teilchen übertragen. Man erkennt dies wiederum sehr deutlich an der Fluoreszenz der Teilchen. Abbildung 11 zeigt die Fluoreszenzspektren von CdS-Proben, die wie die fluoreszenzaktivierten Kolloide (Abschnitt 5.1) hergestellt wurden, wobei nach der Zugabe von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen im Überschuß geringe

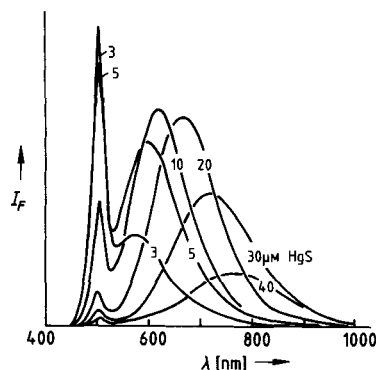


Abb. 11. Fluoreszenzspektren von kolloidalem CdS ( $2 \times 10^{-4}$  M Lösung) nach Zugabe unterschiedlicher Mengen an  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen.

Mengen von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen zugesetzt wurden. Neben der excitonischen CdS-Fluoreszenzbande erkennt man in den Spektren eine breite Bande bei längeren Wellenlängen, die der Rekombination der Ladungsträger im HgS-Teil der Partikel zugeordnet wird (Schritt 3 in Abb. 10). Mit steigender Menge zugegebener  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen wachsen die HgS-Bereiche auf den CdS-Partikeln, und das Fluoreszenzmaximum verschiebt sich langwellig. Dies wird als Folge des Größenquantisierungseffektes verstanden und ist durch die variable Lage der Bandkanten in Abbildung 10 angedeutet. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen und Fluoreszenzlöschexperimente zeigen, daß in den CdS-HgS-Kolloiden die Löcher nahezu unmittelbar nach der Anregung von CdS zu HgS übertragen werden (Schritt 1 in Abb. 10), während die Elektronen etwa 100 ps für diesen Prozeß benötigen (Schritt 2 in Abb. 10)<sup>[81]</sup>.

Augenfällig wird die Modifizierung der CdS-Teilchenoberfläche mit HgS durch die Farbe der Fluoreszenz. Abbildung 12 zeigt die Fluoreszenz von fünf Proben mit unterschiedlichem HgS-Anteil. Die blaugrüne Fluoreszenz stammt von reinem, fluoreszenzaktivierten CdS; in den anderen Proben nimmt der HgS-Anteil und damit die Größe der HgS-Bereiche von der Probe mit gelbgrüner Fluoreszenz zu der mit roter Fluoreszenz zu.



Abb. 12. Fluoreszenz von CdS-Kolloiden mit kleinen Bereichen von HgS. Die HgS-Bereiche werden in den Proben von links nach rechts größer.

## 6. Sandwichkolloide

Bei dem im vorhergegangenen Abschnitt gezeigten Beispiel ist der Begriff Oberflächenmodifizierung zumindest für die Proben mit höherem HgS-Anteil sicherlich nicht mehr ganz gerechtfertigt. Man sollte hier eher von zwei fest miteinander verknüpften Q-Teilchen unterschiedlichen Materials sprechen. Solche Sandwichkolloide sind in den letzten

Jahren von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden<sup>[80–88]</sup>. Besonders interessant sind solche Systeme, bei denen es durch die Verknüpfung zweier Teilchen zu einer sehr effizienten Ladungstrennung kommt<sup>[83, 84]</sup>. Das Energieniveauschema eines solchen Sandwichkolloids ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Anregung erfolgt mit sichtbarem

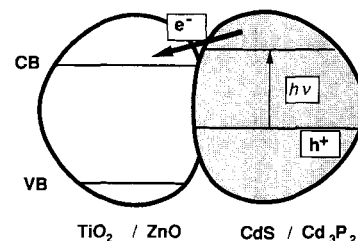


Abb. 13. Schematische Darstellung eines Sandwichkolloides. CB Leitungsbandkante, VB Valenzbandkante.

Licht im Teilchen mit der kleineren Bandlücke (CdS oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ) und führt dort zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares; das  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{ZnO}$ -Teilchen hat eine größere Bandlücke und ein energetisch niedriger liegendes Leitungsband. Es werden deshalb die Elektronen nach der Lichtanregung vom CdS- oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ -Teilchen zum  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{ZnO}$ -Teilchen übertragen, während die Löcher im CdS oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  verbleiben. Solche Sandwichkolloide lassen sich durch Mischen der getrennt hergestellten Kolloidlösungen herstellen. Der Trick besteht dabei darin, zu einer verdünnten alkalischen Lösung von negativ geladenen CdS- oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ -Teilchen unter heftigstem Rühren eine kleine Menge schwach saurer, konzentrierter Lösung von positiv geladenen  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{ZnO}$ -Teilchen zuzugeben. Die Lösung muß dabei alkalisch bleiben. Unter solchen Bedingungen beginnen die positiv und negativ geladenen Teilchen zunächst zu koagulieren, was durch eine Umladung der ursprünglich positiven Oxid-Teilchen im alkalischen Milieu gestoppt wird. Es lassen sich so transparente kolloidale Lösungen herstellen, bei denen jedes CdS- oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ -Teilchen mit mindestens einem  $\text{TiO}_2$ - oder  $\text{ZnO}$ -Teilchen verknüpft ist. Man erkennt die Bildung der Sandwichkolloide besonders gut in Fluoreszenzlöschexperimenten. In Abbildung 14 ist dazu die Intensität der excitonischen Fluoreszenz von fluoreszenzaktivierten CdS-Teilchen als Funktion der zugegebenen Menge  $\text{TiO}_2$  dargestellt. Bei einer Teilchenkonzentration von  $0.6 \mu\text{M}$   $\text{TiO}_2$  ist die Fluoreszenz auf den 1/e-ten Teil des ursprünglichen Wertes abgesunken. Unter diesen Bedingungen sind etwa drei  $\text{TiO}_2$ -Teilchen pro

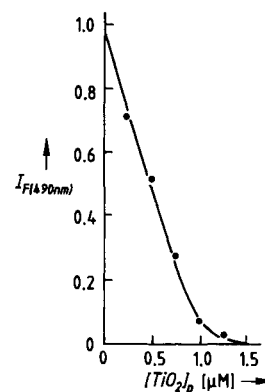


Abb. 14. Intensität der excitonischen CdS-Fluoreszenz als Funktion der zugegebenen Menge an  $\text{TiO}_2$ , die hier als Partikelkonzentration angegeben ist. Die Partikelkonzentration von CdS beträgt  $0.2 \mu\text{M}$ .

CdS-Partikel in der Lösung vorhanden. Bei den vorliegenden Konzentrationen und einer Zerfallszeit der CdS-Fluoreszenz von etwa 10 ns kann die Fluoreszenzlöschung nicht durch Diffusion der  $\text{TiO}_2$ -Teilchen zu den CdS-Teilchen und Übertragung eines Elektrons im Begegnungskomplex erklärt werden. Der Diffusionsprozeß wäre um mindestens fünf Größenordnungen zu langsam, um mit dem Fluoreszenzzerfall zu konkurrieren. Es müssen also in der Lösung Sandwichkolloide gebildet werden, in denen eine schnelle Elektronenübertragung von CdS zu  $\text{TiO}_2$  erfolgt. Als Maß für die Geschwindigkeit dieses Prozesses wurde in  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Sandwichkolloiden die Zerfallszeit der  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ -Fluoreszenz gemessen. Sie beträgt weniger als eine Pikosekunde (zum Vergleich: In nicht mit  $\text{TiO}_2$  verknüpften  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ -Kolloiden beträgt sie einige 100 ns)<sup>[88]</sup>.

Diese extrem schnelle und effiziente primäre Ladungstrennung führt in CdS- $\text{TiO}_2$ -Sandwichkolloiden zu einer gegenüber den getrennten Teilchen stark erhöhten photokatalytischen Aktivität<sup>[83]</sup>. In Gegenwart von Methanol als Lochfänger wird Methylviologen ( $\text{MV}^{2+}$ ) bei Belichtung von CdS mit sichtbarem Licht zum blauen  $\text{MV}^+$ -Radikal reduziert. Mit dem bekannten Extinktionskoeffizienten von  $\text{MV}^+$  ( $\epsilon_{605\text{nm}} = 11\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und dem gemessenen Photonenfluß findet man bei Verwendung von fluoreszenzaktiviertem CdS eine Quantenausbeute für die Reduktion von  $\text{MV}^{2+}$  von  $\phi = 0.13$ . Nach Zugabe von  $\text{TiO}_2$ , also nach Erzeugung von Sandwichkolloiden, nimmt die Quantenausbeute, wie in Abbildung 15 gezeigt, stark zu. Oberhalb einer

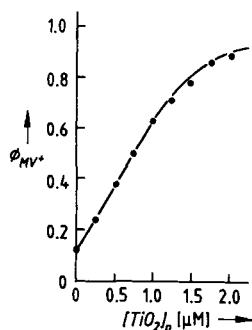


Abb. 15. Quantenausbeute der  $\text{MV}^+$ -Bildung bei Bestrahlung von fluoreszenzaktiviertem CdS als Funktion der zugegebenen Menge  $\text{TiO}_2$  (Partikelkonzentration wie in Abb. 14). Bestrahlungswellenlänge: 436 nm, die Lösung enthielt 0.1 M Methanol als Lochfänger.

$\text{TiO}_2$ -Partikelkonzentration von 1.5  $\mu\text{M}$  strebt die Quantenausbeute gegen 1. In diesem Konzentrationsbereich sind offenbar alle CdS-Teilchen mit mindestens einem  $\text{TiO}_2$ -Teilchen verknüpft. Erwartungsgemäß geht die Zunahme der Quantenausbeute (Abb. 15) einher mit der Abnahme der Fluoreszenzintensität (Abb. 14).

In Sandwichkolloiden aus CdS oder  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  und ZnO kann man das übertragene Elektron spektroskopisch in ZnO nachweisen<sup>[84]</sup>. Ein gespeichertes Elektron führt nämlich hier (wie im übrigen auch bei CdS-Partikeln) zu einem Ausbleichen der optischen Absorption in der Nähe der Bandkante<sup>[40, 89, 90]</sup>. Über diesen Effekt, der die Grundlage für das nichtlineare optische Verhalten von Q-Teilchen darstellt, wird jedoch an anderer Stelle berichtet<sup>[15]</sup>.

Gopidas et al. stellten elektronenmikroskopische Aufnahmen von Sandwichkolloiden vor<sup>[86]</sup>. Man weiß bei solchen Aufnahmen allerdings nie, ob die Teilchen schon in Lösung verknüpft waren oder dies erst beim Eintrocknen der Probe für die Mikroskopie erfolgte.

## 7. Q-Teilchen in modifizierten Halbleiterschichten

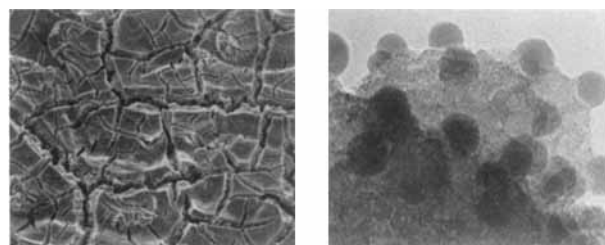
Um die faszinierenden Eigenschaften von Q-Teilchen für typische Halbleiteranwendungen ausnutzen zu können, müssen die Teilchen elektrisch kontaktiert werden.

Hodes et al. beschrieben vor einigen Jahren, daß bei der elektrochemischen Abscheidung von CdSe auf elektrisch leitenden Gläsern keine kompakten Filme, sondern agglomerierte Q-Teilchen entstehen<sup>[46, 91, 92]</sup>. In photoelektrochemischen Zellen zeigen derartige Elektroden Photoströme, die von den Q-Teilchen herrühren. Um merkliche Mengen des einfallenden Lichtes zu absorbieren, müssen ca. 10 bis 20 Lagen von Q-Teilchen übereinander abgeschieden und die freigesetzten Elektronen folglich über viele Teilchen hinweg bis zum Rückkontakt transportiert werden. Jedes Hüpfen der Elektronen von einem Teilchen zum anderen ist natürlich mit Energieverlusten verbunden, so daß die erreichbaren Photoströme und Spannungen in solchen Systemen relativ gering sind.

Dieses Problem läßt sich dadurch umgehen, daß man die Q-Teilchen auf sehr poröse  $\text{TiO}_2$ -Elektroden aufbringt, auf die sie nach Lichtabsorption Elektronen übertragen<sup>[59, 60, 93]</sup>. Aufgrund der großen Oberfläche der Elektroden reicht bereits weniger als eine Monolage der Teilchen aus, um nahezu das gesamte einfallende Licht zu absorbieren. Derartige poröse  $\text{TiO}_2$ -Elektroden werden seit einigen Jahren mit Erfolg von Grätzel et al. als Substratelektroden für die Farbstoffsensibilisierung verwendet<sup>[94–97]</sup>.

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen  $\text{TiO}_2$ -Elektrode zeigt die Rauigkeit der Oberfläche (Abb. 16). Aus BET-Messungen (BET = Brunauer, Emmett, Teller) folgt, daß die Gesamtoberfläche etwa 400mal größer ist als die geometrische Oberfläche. Die Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht beträgt etwa 20  $\mu\text{m}$ . Im rechten Teil der Abbildung ist die Elektrode nach Aufbringen von Q-PbS-Teilchen bei einer stärkeren Vergrößerung gezeigt. Man erkennt sehr deutlich, wie die einzelnen, etwa 60 Å großen Teilchen fest auf dem kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Untergrund sitzen. In Röntgenbeugungsaufnahmen findet man neben den Reflexen von  $\text{TiO}_2$  (Anatas) die charakteristischen Reflexe von kubischem PbS (Galena)<sup>[93]</sup>.

Das Verfahren zum Aufbringen der Teilchen ist denkbar einfach: Die poröse Elektrode wird in eine konzentrierte Cadmium- oder Bleisalzlösung getaucht, mit Wasser gewaschen und anschließend in eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung getaucht. Die zunächst auf der oxidischen Oberfläche adsorbierten Metall-Ionen reagieren dabei zu etwa 30 Å großen CdS- bzw. PbS-Teilchen. Bei Wiederholung dieses Eintauchprozesses (im folgenden als eine Beschichtung bezeichnet) scheidet sich das



$\text{TiO}_2$  0 — 10  $\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2 + \text{Q-PbS}$  0 — 100 Å

Abb. 16. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer porösen  $\text{TiO}_2$ -Elektrode. Bei der stärkeren Vergrößerung rechts sind die Q-PbS-Teilchen zu erkennen.

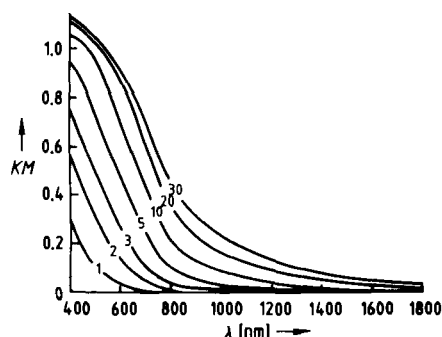


Abb. 17. Spektren der diffusen Reflexion einer  $\text{TiO}_2$ -Elektrode nach einer unterschiedlichen Zahl (angegeben an den jeweiligen Absorptionslinien) von Beschichtungen mit PbS. Auf der Ordinate sind die zur optischen Dichte in transparenten Systemen analogen Kubelka-Munk-Werte [98] aufgetragen. Die Teilchen wachsen mit zunehmender Anzahl von Beschichtungen von 34 auf 39, 42, 50, 71, 82 und schließlich 104 Å.

neu gebildete CdS bzw. PbS hauptsächlich auf den bei der ersten Beschichtung gebildeten kleinen Teilchen ab, wodurch die Teilchengröße mit steigender Zahl von Beschichtungen anwächst.

Sehr deutlich erkennt man dies in den optischen Reflexionsspektren einer  $\text{TiO}_2$ -Elektrode nach einer unterschiedlichen Zahl von Beschichtungen mit PbS (Abb. 17). Mit wachsender Beschichtungszahl verschiebt sich die Absorption der Teilchen als Folge des Größenquantisierungseffektes zu längeren Wellenlängen. Die mittlere Teilchengröße nimmt von 34 auf 104 Å zu. Die gleichzeitig zu beobachtende Gesamterhöhung der Absorption ist auf die zunehmende Menge an abgeschiedenen PbS-Teilchen zurückzuführen.

In Abbildung 18 sind die zugehörigen Photostromspektren gezeigt. Aufgetragen ist die Photostromquantenausbeute (Zahl der im äußeren Stromkreis detektierten Elektronen pro Zahl der auf die Elektrode treffenden Photonen) als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Wie in den Reflexionsspektren, so erkennt man auch hier eine Rotverschiebung mit zunehmender Teilchengröße. Die Quantenausbeuten erreichen Werte von über 70 %. Berücksichtigt man Reflexionsverluste, so bedeutet dies, daß die primäre Elektronenübertragung von den Q-Teilchen in das  $\text{TiO}_2$ -Substrat mit einer Quantenausbeute von nahezu 1 erfolgen

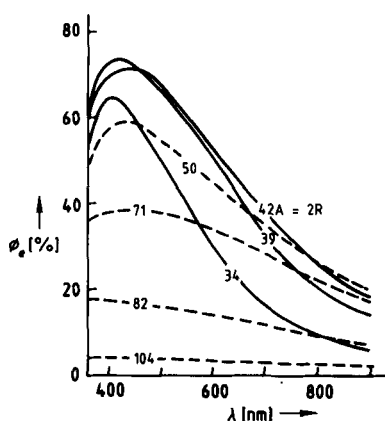


Abb. 18. Photostromspektren von porösen  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit unterschiedlich großen Q-PbS-Teilchen. Die elektrochemische Zelle war mit Stickstoff gespült und enthielt 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}$  + 1 M KCl-Lösung als Elektrolyt, eine Pt-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Es wurde unter potentiostatischen Bedingungen gemessen.

muß. Dies steht im Einklang mit der sehr hohen Elektronenübertragungsgeschwindigkeit, die bei den ähnlichen Sandwikkolloiden beobachtet wurde<sup>[86, 88]</sup>.

In den Photostromspektren von Abbildung 18 erkennt man bei Teilchengrößen von 50 Å und mehr eine Abnahme in der Photostromquantenausbeute. Der Grund dafür liegt in der relativen Lage der Bänder von PbS und  $\text{TiO}_2$ . In makrokristallinem PbS liegt die Leitungsbandkante energetisch unter der von  $\text{TiO}_2$ , wodurch eine Sensibilisierung nicht möglich ist. Erst durch die Anhebung des Leitungsbandniveaus als Folge des Größenquantisierungseffektes wird die Elektronenübertragung ermöglicht. Die kritische Größe von PbS-Teilchen, über der keine effiziente Elektronenübertragung mehr erfolgt, liegt zwischen 40 und 50 Å (entspricht einer Bandlücke von etwa 1.3 eV)<sup>[60, 93]</sup>.

Das für eine mögliche Anwendung gegenwärtig größte Hindernis ist die Stabilität der Elektroden. Im Falle von Q-CdS-sensibilisierten Elektroden verringert sich der Photostrom innerhalb einiger Monate auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes, bei PbS schon innerhalb von Tagen. Hier bleibt abzuwarten, ob die Oberflächenmodifizierung der Q-Teilchen oder deren Einbettung in reine Festkörpersysteme möglich ist und ob damit diese Probleme zu lösen sind.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Q-Teilchen sind eine weitere Zustandsform der Materie mit Implikationen für Chemie und Materialwissenschaften. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Teilchen können durch Variation ihrer Größe in weitem Umfang modifiziert werden, ohne die chemische Zusammensetzung zu verändern. Auf den Gebieten der Katalyse, Elektronik und Optik sind eine Vielzahl von Anwendungen denkbar. Im Gegensatz zur Clusterchemie in der Gasphase ist die Herstellung von Q-Teilchen auch in Gramm-Mengen sehr einfach. Dabei ist man immer stärker bemüht, wieder-auflösbare Pulver von Q-Teilchen mit enger Größenverteilung zu erhalten. Damit soll erreicht werden, daß Q-Teilchen letztendlich wie „normale“ Chemikalien gehandhabt werden können.

Durch das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen lassen sich Grenzflächenprozesse mit Q-Teilchen sehr bequem untersuchen. In Lösung oder in transparenter fester Matrix können die im Molekularstrahl oder auf einkristallinen Oberflächen nur schwer einsetzbaren Methoden der optischen Spektroskopie sowohl stationär wie zeitaufgelöst in einfacher Weise benutzt werden. Es ist deshalb absehbar, daß sich Molekularstrahl- und Oberflächenphysik einerseits und Q-Teilchen-Kolloidchemie andererseits bei der Untersuchung nanometergroßer Cluster/Teilchen und Grenzflächeneigenschaften zunehmend ergänzen werden.

Neuartige physikalisch-chemische Eigenschaften sind auf dem Gebiet der „Nanostrukturierung“ durch Verbindung verschiedener Materialien mit Größen von einigen Nanometern zu erwarten. Auch hier bietet die Kolloidchemie interessante Alternativen zu den in der Materialwissenschaft üblichen Gasphasenprozessen.

Durch Einbettung von Q-Teilchen in poröse Halbleiterelektroden eröffnet sich erstmals die Möglichkeit, die faszinierenden elektronischen Eigenschaften der Partikel für optoelektronische und photophysikalische Anwendungen zu

erproben. Man befindet sich allerdings dabei, wie in der ganzen Forschungsrichtung, noch in den Anfängen und in der Phase der reinen Grundlagenforschung.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Effekte, die beim Übergang vom Molekül zum Festkörper auftreten, in ähnlicher Form bei kolloidalen Metallen beobachtet werden<sup>[7, 8, 99, 100]</sup>.

Eingegangen am 14. Mai 1992 [A 887]

- [1] Wo. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden, **1915**.
- [2] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgeni, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- [3] J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2697.
- [4] M. M. Kappes, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 369.
- [5] H. Gleiter, *Phys. Bl.* **1991**, *47*, 753.
- [6] Special Section in *Science* **1991**, *254*, 1300.
- [7] A. Henglein, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *143*, 113, zit. Lit.
- [8] A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861, zit. Lit.
- [9] L. E. Brus, *Appl. Phys. A* **1991**, *53*, 465, zit. Lit.
- [10] J. R. Darwent, G. Porter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 145.
- [11] J. R. Darwent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1703.
- [12] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *69*, 57.
- [13] A. Bard, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1187.
- [14] D. W. Bahnemann in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Hrsg.: E. Pelizzetti, M. Schiavello), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 251, zit. Lit.
- [15] H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, Nr. 2.
- [16] A. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond. (Engl. Transl.)* **1982**, *16*, 772.
- [17] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566.
- [18] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
- [19] R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4464.
- [20] A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 969.
- [21] H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Diemann, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 557.
- [22] H. M. Schmidt, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *129*, 615.
- [23] Y. Kayanuma, *Solid State Commun.* **1986**, *59*, 405.
- [24] S. V. Nair, S. Sinha, K. C. Rustagi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1987**, *35*, 4098.
- [25] T. Rajh, M. W. Peterson, J. A. Turner, A. J. Nozik, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *228*, 55.
- [26] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 7315.
- [27] Y. Wang, N. Herron, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1990**, *42*, 7253.
- [28] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *38*, 9797.
- [29] P. E. Lippens, M. Lanoo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1989**, *39*, 10935.
- [30] Y. Nosaka, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5054.
- [31] M. V. Rama Krishna, R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8309.
- [32] G. T. Einevoll, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, *45*, 3410.
- [33] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5649.
- [34] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, *15*, 173.
- [35] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **1930**, *65*, 209.
- [36] L. Katsikas, A. Eychmüller, M. Giersig, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 201.
- [37] A. Eychmüller, L. Katsikas, H. Weller, *Langmuir* **1989**, *6*, 1605.
- [38] M. G. Bawendi, A. R. Kortan, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7282.
- [39] S. F. Bertram in *Handbook of X-ray* (Hrsg.: F. Kaelble), McGraw-Hill, New York, **1967**, S. 17.
- [40] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 482.
- [41] U. Resch, A. Eychmüller, M. Haase, H. Weller, *Langmuir* **1992**, *8*, 2215.
- [42] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 525, zit. Lit.
- [43] M. A. Olshavsky, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9438.
- [44] H. Ushida, C. J. Curtis, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5382.
- [45] C.-H. Fischer, M. Giersig, *Langmuir* **1992**, *8*, 1475.
- [46] G. Hodes, *Isr. J. Chem.*, im Druck.
- [47] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6285.
- [48] T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten, G. McLendon, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6074.
- [49] P. Lianos, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 299.
- [50] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046.
- [51] H. J. Watzke, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *91*, 854.
- [52] E. S. Smotkin, L. Chongmok, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 265.
- [53] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onuschenko, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921.
- [54] R. D. Stramel, T. Nakamura, J. K. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 1287.
- [55] T. Rajh, M. I. Vucemilovic, N. M. Dimitrijevic, O. I. Micic, A. Nozik, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 305.
- [56] Y. Wang, A. Suna, M. Mahler, R. Kasowski, *J. Phys. Chem.* **1987**, *87*, 7315.
- [57] W. Mahler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 435.
- [58] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 257.
- [59] R. Vogel, K. Pohl, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 241.
- [60] H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1361.
- [61] C.-H. Fischer, H. Weller, A. Fojtik, C. Lume-Pereira, E. Janata, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 46.
- [62] C.-H. Fischer, J. Lilie, H. Weller, L. Katsikas, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 61.
- [63] C. H. Fischer, H. Weller, L. Katsikas, A. Henglein, *Langmuir* **1989**, *5*, 429.
- [64] H. Determann, *Gelchromatographie*, Springer, Berlin **1967**, S. 115.
- [65] H. R. Maurer, *Disc Electrophoresis and Related Techniques of Polyacrylamide Gel Electrophoresis*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1971**, S. 20.
- [66] S. W. Koch, *Phys. Bl.* **1990**, *46*, 167.
- [67] Landolt – Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Vol. III-17b*, Springer, Berlin, **1982**, S. 170.
- [68] N. P. Ernsting, M. Kaschke, H. Weller, L. Katsikas, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **1990**, *7*, 1630.
- [69] M. Kaschke, N. P. Ernsting, H. Weller, U. Müller, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 543.
- [70] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 1623.
- [71] A. Kumar, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2587.
- [72] S. Baral, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *108*, 375.
- [73] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 301.
- [74] Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E. Helinski, P. A. Lucas, R. D. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6927.
- [75] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1327.
- [76] M. O'Neil, J. Marahn, G. McLendon, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4356.
- [77] A. Eychmüller, A. Häßelbarth, L. Katsikas, H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 79, zit. Lit.
- [78] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 946.
- [79] A. Häßelbarth, A. Eychmüller, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, eingereicht.
- [80] L. Spanhel, H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 88.
- [81] A. Eychmüller, A. Häßelbarth, H. Weller, *J. Lumin.* **1992**, *53*, 113; A. Häßelbarth, A. Eychmüller, R. Eichberger, M. Giersig, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [82] H. Weller, U. Koch, M. Gutierrez, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 649.
- [83] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632.
- [84] L. Spanhel, A. Henglein, H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1359.
- [85] A. Henglein, M. Gutierrez, H. Weller, A. Fojtik, J. Jirkovsky, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 593.
- [86] K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6435.
- [87] P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9705.
- [88] R. Kietzmann, F. Willig, H. Weller, R. Vogel, D. N. Nath, R. Eichberger, P. Liska, J. Lehnert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*, 169.
- [89] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 507.
- [90] D. W. Bahnemann, C. Kormann, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789.
- [91] G. Hodes, A. Albu-Yaron, *Proc. Electrochem. Soc.* **1988**, *88*, 298.
- [92] G. Hodes, T. Engelhard, A. Albu-Yaron, A. Pettford-Long, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *164*, 81.
- [93] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, unveröffentlicht.
- [94] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1216.
- [95] O. Enea, J. Moser, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *259*, 59.
- [96] B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- [97] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [98] F. Wilkinson, G. Kelly in *Handbook of Organic Photochemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC-Press, Boca Raton, FL, USA, **1989**, S. 293.
- [99] A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnert, *Farad. Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *92*, 31.
- [100] A. Henglein, *Labor 2000* **1992**, 110.