

Von atomistischer Oberflächenchemie zu Nanokristallen funktionaler Chalkogenide

Volker L. Deringer und Richard Dronskowski*

Chalkogenide · Dichtefunktionalrechnungen · Materialwissenschaften · Nanostrukturen · Oberflächen

Die Synthese und die Nutzbarmachung von Nanokristallen sind hochaktuelle Forschungsfelder, doch setzen sie ein gründliches Verständnis der beteiligten Kristallflächen voraus. In diesem Kurzaufsatz schlagen wir ebendiesen Bogen von Oberflächen zu freien und weiter zu naßchemisch synthetisierten Nanokristallen, und zwar exemplarisch für Bleiselenid ($PbSe$), Zinntellurid ($SnTe$) und ihre direkten chemischen Verwandten. Wir diskutieren experimentelle Einblicke und darüber hinaus die – zunehmend einflußreiche – quantenchemische Simulation von Oberflächen und Nanokristallen. Was kann die Theorie heute leisten, was möglicherweise morgen, was kann sie eben nicht? Die Beantwortung dieser Fragen und ihre geschickte Verknüpfung mit Experimenten könnten neue, atomistisch (und damit chemisch) geleitete Perspektiven in der Nanosynthese eröffnen.

1. Einleitung

Die Synthese atomar präzise geordneter Strukturen ist seit jeher ein zentrales Ziel der Chemie, und die fortschreitende Erschließung der Nanoskala hat daran nichts geändert – im Gegenteil, letztere brachte neue Funktionalitäten, bisweilen ästhetische geometrische Strukturen und ein gerüttelt Maß an Interdisziplinarität.^[1] Heute liefert die rationale Syntheseplanung Nanokristalle klar definierter Größe und Form,^[2] und jenseits dieser einzelnen Bausteine befaßt sich die Forschung mit dem Aufbau sogenannter „Übergitter“.^[3] Frisch synthetisierte Nanokristalle werden präzise so angeordnet, daß sie als „Pseudo-Atome“ klassische Packungsmuster bilden, etwa kubisch-innenzentriert oder kubisch-dicht.^[3a]

[*] Dr. V. L. Deringer, Prof. Dr. R. Dronskowski
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. R. Dronskowski
Jülich-Aachen Research Alliance (JARA-HPC), RWTH Aachen
52056 Aachen (Deutschland)

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

Nicht nur hier sind die Anleihen aus der etablierten Festkörperchemie offensichtlich: Viele Ingredienzien der Nanochemie sind schon seit Jahrzehnten in Gmelins Handbuch verzeichnet, insbesondere die Chalkogenide der vierten Hauptgruppe („IV-VI-Halbleiter“).^[4] Die Bleisalze PbS und $PbSe$ stecken heute in Solarzellen^[5] oder Photodetektoren,^[6] $PbTe$ findet sich in nanostrukturierten Thermoelektrika;^[7] $SnTe$ begründete die Materialklasse der kristallinen topologischen Isolatoren^[8] mit faszinierenden elektronischen Eigenschaften: leitend auf der Oberfläche, isolierend im Kristall selbst. Verständlicherweise sind diese Verbindungen heute geradezu Prototypen nanoskaliger Materialien – in der Chemie und darüber hinaus.

Neben kreativen Synthesen und Analyseverfahren etablieren sich in der Nanochemie zunehmend quantenchemische Simulationen, ausgeführt zumeist mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Daß die Theorie heute nicht mehr „nur“ experimentelle Daten reproduziert, sondern oft eine ganz eigene Vorhersagekraft entfalten kann, zeigte sich etwa bei der Entwicklung maßgeschneiderter Magnetika,^[11] transparenter leitfähiger Materialien^[12] oder biokompatibler Werkstoffe.^[13] Wir glauben, daß realitätsnahe Simulationen und schließlich die quantenchemisch unterstützte Syntheseplanung auch für die Nanochemie zwar langfristige, aber umso erstrebenswertere Ziele sein können und sollten.

In diesem Kurzaufsatz wollen wir hierfür einige Impulse liefern und gehen die Aufgabe in übertragenem Sinne „retrosynthetisch“ an – also müssen wir von Übergittern zu einzelnen Nanokristallen zurückgehen und deren Form und Eigenschaften wiederum anhand der einzelnen beteiligten Oberflächen verstehen (Abbildung 1). Dabei setzen wir implizit thermodynamische Kontrolle voraus: je günstiger

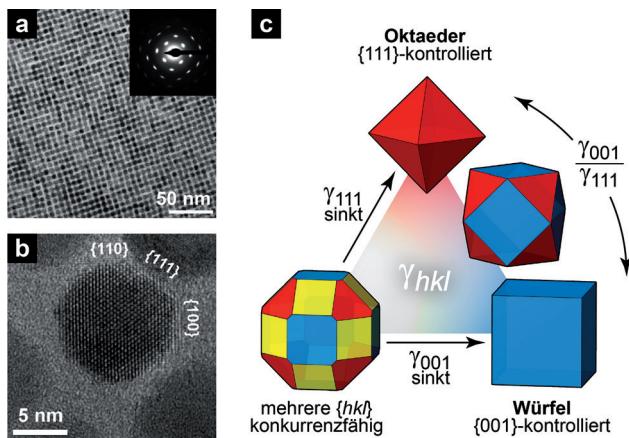


Abbildung 1. Bleiselenid (PbSe) in nanokristalliner Form und die Verknüpfung mit den zugrundeliegenden Kristallflächen. a) Regelmäßige 2D-Überstruktur, aufgenommen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM); das Elektronenbeugungsbild (Einschub) erweist Einkristallinität. Angepaßt von Lit. [3b] mit Genehmigung. Copyright 2013 American Chemical Society. b) TEM-Nahaufnahme eines einzelnen Nanokristalls; die beteiligten Facetten sind gekennzeichnet.^[9] Abdruck aus Lit. [9] mit Genehmigung. Copyright 2010 American Chemical Society. c) Grundlegende Kristallmorphologien im Kochsalztyp, bestimmt durch das Verhältnis der Oberflächenenergien γ_{hkl} . Abbildungen mittels VESTA erstellt.^[10]

energetisch, desto stärker trägt eine bestimmte Facette zur Kristallform bei. Kinetische Aspekte werden in dieser Näherung also zunächst vernachlässigt,^[14] und wir werden bewußt Fälle besprechen, in denen dies statthaft ist; nichtsdestoweniger sei betont, daß man Keimbildung und Wachstum von Nanokristallen neuerdings ebenfalls simulieren kann.^[15] Eine Übersicht und gleichsam den „Fahrplan“ für die folgenden Abschnitte bietet Tabelle 1; der Kürze halber beschränken wir uns bewußt auf die obengenannten IV-VI-Halbleiter. Für Hintergründe der theoretischen Verfahren verweisen wir auf hervorragende Texte zur Ab-initio-Oberflächenchemie^[16] und zur Modellierung von Nanopartikeln.^[17]

2. Freie Oberflächen

Die Herstellung isolierter, freier Oberflächen gelingt durch Epitaxie – traditionell eine Domäne der Halbleiter-



Volker Deringer (geboren 1987 in Ingolstadt) studierte Chemie an der RWTH Aachen, erhielt sein Diplom 2010 und wurde 2014 promoviert. In seiner Dissertation unter Anleitung von Richard Dronskowski beschäftigte er sich mit der quantenchemischen Modellierung und Bindungsanalyse komplexer Feststoffe, insbesondere im Hinblick auf deren Oberflächen. Seit Oktober 2015 forscht er als Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung an der University of Cambridge.

physik, aber auch der Elektrotechnik – und hat im Bereich der IV-VI-Verbindungen eine lange und stolze Geschichte.^[20] Neben elektrischen Messungen waren dabei von Beginn an auch die Strukturen an der Oberfläche von zentralem Interesse. Im Kochsalztyp beispielsweise werden die idealen (111)-Flächen durch dichte Lagen einer einzelnen atomaren Spezies bedeckt, in Bleiselenid also vollständig durch Pb oder Se – oder es bildet sich eine Rekonstruktion (kristallchemisch gesprochen: eine zweidimensionale Überstruktur) zur Absättigung der zuvor zerschnittenen Bindungen. Zur Klärung dieser strukturellen Frage diente Rutherford-Rückstreuung an PbSe(111) und später PbTe(111).^[21] Beide zeigten Pb-terminierte Rekonstruktionen, also keine dichten Oberflächen. Auch der Gang der oberflächennahen Bindungslängen wurde früh erforscht, z.B. durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) an PbTe(001).^[22] Wir betonen, daß beide Techniken trotz ihrer klaren Vorteile keine direkte Beobachtung der Oberflächen ermöglichen und daher oft Detektivarbeit nötig ist, um die atomaren Strukturen zu charakterisieren.

Die Theorie, sofern verständig eingesetzt, kann nützliche und zum Experiment komplementäre Beiträge liefern. Zur Modellierung von Oberflächen hat sich die DFT mit periodischen Basissätzen bewährt; dabei schneidet man eine passend orientierte Schicht aus der Kristallstruktur heraus und umgibt sie mit künstlichem Vakuum (Abbildung 2). Diese Technik wurde früh auf Bleichalkogenid(001)-Oberflächen angewendet, zunächst hinsichtlich Strukturparametern und mit den obengenannten Experimenten als Meßblatt.^[23] Außer Strukturen liefert die Simulation aber auch Gesamtenergien (nach denen in aller Regel strukturell optimiert wird), so daß die experimentell keineswegs triviale Quantifizierung der Oberflächenenergie γ sofort gelingt. Die zuvor gezeigten (001)- und (011)-Modelle enthalten gleich viele Atome beider Spezies; γ ergibt sich, indem man die berechnete Energie der Superzelle („SZ“) mit jener der kristallinen AB-Phase vergleicht [Gl. (1)].

$$\gamma = \frac{1}{2A} [E_{\text{SZ}} - N_{\text{AB}} \times E_{\text{AB}}^{(\text{krist})}] \quad (1)$$

Dabei enthält die Superzelle N_{AB} Formeleinheiten und legt beiderseits Oberflächen der Ausdehnung A frei. Sind die Oberflächen nicht stöchiometrisch zusammengesetzt ($N_A \neq$



Richard Dronskowski (geboren 1961 in Bremen) studierte Chemie und Physik in Münster und wurde 1990 bei Arndt Simon in Stuttgart promoviert. Nach einem Gastaufenthalt bei Roald Hoffmann (Cornell) habilitierte er sich in Dortmund und folgte 1996 dem Ruf an die RWTH Aachen, wo er den Lehrstuhl für Festkörper- und Quantenchemie innehat. Seine Forschungsgebiete umfassen experimentelle Festkörperchemie (Carbodiimide, Guanidinate, Nitride, metastabile Phasen), die Neutronendiffraktion sowie die Quantenchemie fester Stoffe (Elektronenstruktur, Bindungstheorie, Magnetismus, Thermochemie).

Tabelle 1: Experimentelle Methoden zur Erforschung von Oberflächen und Nanokristallen sowie dazu komplementäre quantenchemische Ansätze (notwendigerweise stark vereinfacht).

	Eigenschaft	Experiment	Theorie
isolierte Oberflächen	atomare Struktur und Stabilität	Beugungs- und Streuverfahren (z.B. LEED)	DFT-Schichtmodelle (Abschnitt 2)
	Oberflächen-Bandstruktur	winkelauflgelöste Photoelektronenspektroskopie	DFT- und Tight-binding-Bandstrukturrechnungen ^[18]
freie Nanokristalle	Morphologie	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	Wulff-Konstruktion (Abschnitt 3)
	elektronische Eigenschaften	Spektroskopie	DFT-Energieniveaus ganzer Nanokristalle ^[19]
Ligand-Nanokristall-Wechselwirkungen	Oberflächen-Spezies und deren Bindung	Spektroskopie	DFT-Schichtmodelle (Abschnitt 4)
	Zusammensetzung und Morphologie	Quantifizierung (AAS, MS), Bildgebung (TEM)	DFT- und Multiskalen-Simulation ligandenbedeckter Partikel ^[17]

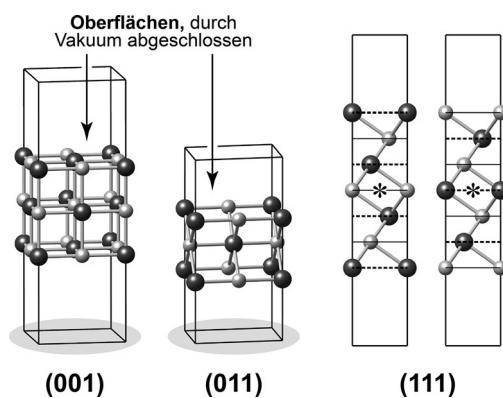


Abbildung 2. Schemazeichnung von Schichtmodellen für die wichtigsten Kristalloberflächen im Kochsalztyp, zunächst bewußt ohne Berücksichtigung von Rekonstruktionen. In der rechentechnischen Praxis sind sowohl Schichten als auch Vakuumregionen deutlich ausgedehnter; insbesondere bedarf die Simulation der (111)-Rekonstruktionen lateral ausgedehnter Superzellen. Im rechten Teilbild sind die zentralen Inversionszentren explizit eingezeichnet.

N_B), so wächst die Gleichung um einen Term, der vom chemischen Potential μ_A abhängt – also von der Verfügbarkeit der Komponenten, beispielsweise des Elements A [Gl. (2)].^[24]

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left[E_{\text{SZ}} - N_{AB} \times E_{AB}^{(\text{krist})} - (N_A - N_B)\mu_A \right] \quad (2)$$

So sind dann auch die dichten (111)-Oberflächen des Kochsalztyps (Abbildung 2, rechts) zugänglich.^[25] Allgemein ist γ also eine Funktion der chemischen Potentiallandschaft; ihre Auftragung für verschiedene konkurrierende Oberflächen bezeichnet man als „Oberflächen-Phasendiagramm“.^[24] In Abbildung 3a zeigen wir exemplarisch eines für PbTe:^[26] Es kommt der chemischen Intuition entgegen, daß die ladungsfreie (001)-Oberfläche am tiefsten liegt und γ_{001} konstant ist ($N_{\text{Pb}} = N_{\text{Te}}$), während die Energien beider dichter (111)-Alternativen deutlich höher herauskommen. Von letzteren ist die Te-abgesättigte, kurz (111)_{Te}, über weite Bereiche

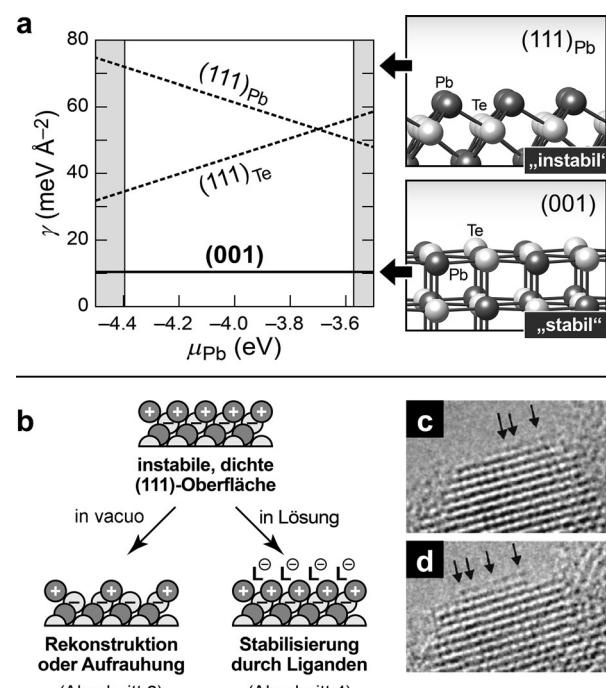


Abbildung 3. a) Oberflächen-Phasendiagramm für ausgewählte dichte PbTe-Oberflächen. Angepaßt von Lit. [26] mit Genehmigung. Copyright 2013 American Chemical Society. b) Vereinfachtes Schema zur Stabilisierung dichter Oberflächen: Im Vakuum bilden diese entweder klar definierte Rekonstruktionen (im gezeigten Beispiel fehlt jedes zweite Kation direkt an der Oberfläche) oder werden „rauh“.^[27] In Lösung können geeignete Liganden die Oberflächen stabilisieren (Abschnitt 4). c)–d) „Nanofacetierung“ als Grenzfall der Bildung rauher Oberflächen an PbSe(111), beobachtet in TEM-Aufnahmen.^[9] Abdruck aus Lit. [9] mit Genehmigung. Copyright 2010 American Chemical Society.

bevorzugt, denn zumindest formal entspricht sie dem abgeschlossenen Elektronenoktett, während (111)_{Pb} „baumelnde Bindungen“ (dangling bonds) aufweist und ungünstiger ist. Die Verfügbarkeit von Blei, ausgedrückt durch μ_{Pb} , wächst von links nach rechts, und gleichsam fällt die Energie der

(111)_{Pb}-Oberfläche – dennoch ist keine der beiden dichten, polaren Oberflächen beständig gegenüber Rekonstruktionen (Abbildung 3b), wie in Lit. [26] ausführlich untersucht. Vertikale Linien grenzen den Bereich erlaubter Potentiale ein, der von thermodynamischen Gesetzen herrührt und durch DFT-Rechnungen ermittelt werden kann.^[24]

Was bedeuten solche Diagramme in der Praxis? Wie Hoffmann in einem lesenswerten Essay anmerkte, geht es bei Rechnungen (auch zu nanochemischen Fragestellungen) oft nicht um nackte Zahlen, zumindest nicht primär, sondern um das Erkennen, Verstehen und Nutzbar machen chemischer Trends.^[28] Ein schönes Beispiel lieferten Fang et al., die zunächst Oberflächenenergien berechneten; wie in Abbildung 3a kommen auch für PbSe die dichten (111)-Flächen als ungünstig heraus.^[9] Experimente erwiesen daraufhin, daß die {111}-Facetten von PbSe-Nanokristallen nach Abdampfen der Liganden in der Tat instabil sind und nach kurzer Zeit atomar zerbröseln (Abbildung 3c,d). Eine derartige Bildung „rauher“ Oberflächen kennt man etwa von Metalloxiden, wo die Aufrauhung gleichsam instabile Oberflächen eliminiert (und interessante Reaktivitäten hervorbringt),^[27] in Ergänzung zu den oben besprochenen, präzisen Rekonstruktionen. Die stabilste Option für die Bleichalkogenide ist freilich die ladungsneutrale (001)-Oberfläche (Abbildung 3a), und in Einklang mit dieser Vorhersage führt Tempern schließlich zu {001}-dominierten Nanostrukturen von PbSe.^[9]

3. Von Kristallflächen zu Nanokristallen

Mit dem Wissen um die einzelnen Oberflächen – und ihren berechneten Stabilitäten zur Hand – lässt es sich nun zu ganzen Nanokristallen voranschreiten. Der klassische Ansatz beruht auf dem Gibbs-Wulff-Theorem,^[29] nach dem ein Kristall die Gesamtheit der beteiligten Oberflächenenergien zu minimieren sucht. Sobald letztere voraussetzungsfrei berechnet sind, lässt sich zwanglos ein Polyeder konstruieren, das die Gleichgewichtsmorphologie eines Teilchens vorhersagt. Diese Technik findet heute weithin Anwendung in Materialchemie und -physik.^[30]

Wir haben uns kürzlich für die Nanomorphologie von SnTe interessiert.^[31] Die Verbindung hebt sich trotz homologer Zusammensetzung deutlich von den schwereren Bleisalzen ab: Während weder PbSe noch PbTe unrekonstruierte (111)-Flächen freilegen,^[9,26] sind dichte SnTe(111)-Oberflächen (und zwar ausschließlich Te-bedeckte) je nach chemischer Umgebung konkurrenzfähig oder eben nicht. Gleichsam variiert das vorhergesagte Wulff-Polyeder von stark abgeschnitten über kuboktaedrisch zu fast perfekt würzelförmig (Abbildung 4a).

Der experimentelle Nachweis, ergänzt ebenfalls durch DFT-Rechnungen, folgte noch im gleichen Jahr.^[32] Insbesondere gelang Li et al. der Brückenschlag von einer zunächst recht abstrakt anmutenden Größe (μ_{Te}) zu einer meßbaren, dem Tellur-Dampfdruck, und damit zu den echten Synthesebedingungen.^[32] Im Labor steht nun also eine Stellschraube zur Verfügung: Bei tiefen Temperaturen bilden sich über eine Vapor-Liquid-Solid(VLS)-Route^[33] {111}-dominierte Nanostrukturen; bei höherer Temperatur verdampft das flüchtige

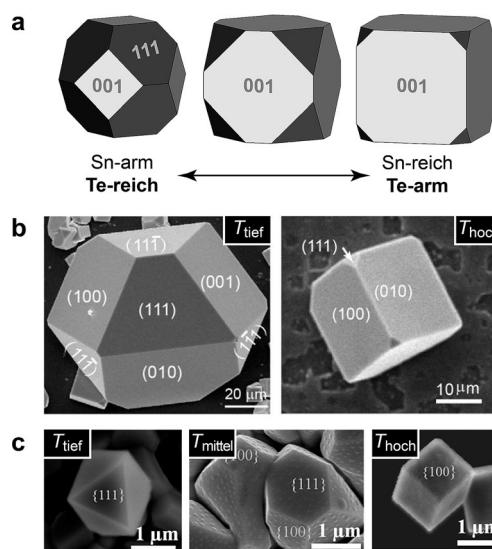


Abbildung 4. a) Wulff-Polyeder für SnTe auf Grundlage dichtefunktionaltheoretisch berechneter Oberflächenenergien.^[31] Copyright 2013 Wiley-VCH, Weinheim. b) Experimentelle Verifizierung anhand bei verschiedenen Temperaturen gezüchterter SnTe-Kristallite.^[32] Angepaßt von Lit. [32] mit Genehmigung. Copyright 2013 American Chemical Society. c) Ebenso, aus einer unabhängigen Arbeit. Angepaßt von Lit. [34b] mit Genehmigung. Copyright 2014 American Chemical Society.

Tellur, es sinkt μ_{Te} , es steigt γ_{111} , und die beobachteten Nanokristalle sind fast perfekte Würfel (Abbildung 4). Die theoretische Vorhersage wird also glatt bestätigt – eben wegen der thermodynamischen Kontrolle. Spätere Synthesen anderer Gruppen bestätigten die Befunde,^[34] und experimentelle Aspekte formkontrollierter SnTe-Nanostrukturen wurden kürzlich in einem lesenswerten Artikel zusammengefaßt.^[35]

Wulff-Konstruktionen werden primär im Vakuum ange stellt, sind aber konzeptionell keineswegs darauf beschränkt: So lassen sich Grenzflächen-Energien in eine Wulff-Konstruktion für eingebettete Kristallite übersetzen, wie Leitsmann et al. für PbTe-Nanokristalle in einer CdTe-Matrix zeigten.^[36] Letztere Rechnungen wurden anhand hochaufgelöster TEM-Experimente validiert.^[36b] Auch noch komplexe Modelle wurden vorgeschlagen, die weitere Parameter einbeziehen. Für TiO₂^[37] oder CdS-Nanokristalle^[38] etwa lieferten sie eindrucksvolle Ergebnisse, und eine vergleichbare „Kartierung“ nanoskaliger IV-VI-Halbleiter könnte auch jenseits des akademischen Interesses durchaus wertvoll sein.^[39]

Wir wollen es nicht versäumen, die Grenzen der zuvor diskutierten Methode aufzuzeigen – was kann sie nicht, um die Frage aus dem Vorspann aufzugreifen? Notwendigerweise thermodynamisch begründet, kann sie kinetische Barrieren prinzipiell nicht erfassen, doch letztere können gerade für naßchemische Synthesen entscheidend sein. DFT-Modelle sind wegen der begrenzten Rechenleistung in aller Regel relativ klein und vermögen zu komplexen Strukturen schlicht nicht abzubilden.^[40] Und: Bisweilen „passen“ atomare Struktur und Nanomorphologie überhaupt nicht zusammen,^[41] und dann ist die hier gezeigte Theorie notwendigerweise chancenlos.

4. Liganden und naßchemische Synthese

Während der vorherige Abschnitt freie, durch Gasphasenabscheidung gezüchtete Nanokristalle beschrieb, führen naßchemische Synthesewege über geeignete, zumeist organische Liganden,^[42] die Reaktionen und Produkteigenschaften direkt beeinflussen können.^[28,43] Wir berichten nun exemplarisch von atomaren Einblicken in ligandenbedeckte Oberflächen und Nanokristalle,^[44] erneut aus der kombinierten Perspektive von Experiment und Theorie.

In theoretischer Hinsicht untersuchten Argeri et al.^[45] das Verhalten typischer Liganden auf PbSe-Oberflächen: Tri-octylphosphinoxid (TOPO), Hexylamin und Ölsäure oder Oleat. Durch „Absägen“ der Kohlenwasserstoffreste gelangen DFT-Simulationen (Abbildung 5a): Freilich weist Propionsäure (rechts) andere physikalische Eigenschaften auf als Ölsäure, aber die chemische Bindung der Säuregruppe direkt an der Oberfläche wird ähnlich sein, und nur diese ist für den Moment von Interesse. Man ist versucht, die fundamentale Bedeutung der richtigen chemischen Modellbildung wegen chronisch klammer Rechenleistung zu betonen – je nach Perspektive eine Not oder eine Tugend, aber auf jeden Fall ein Dauerthema im Wechselspiel von Theorie und Experiment.

Später gelang Bealing et al. die Simulation ganzer Liganden (Abbildung 5b) und, noch viel wichtiger, die Erwei-

terung und Verallgemeinerung des PbSe-Wulff-Polyeders (Abschnitt 3) auf adsorbatbedeckte Oberflächen.^[46] So lassen sich neue, allgemeinere Beziehungen für die Nanomorphologie ableiten: Letztere wird zusätzlich eine Funktion des Bedeckungsgrads und besonders durch Kontraste im Adsorptionsverhalten beeinflußt. Chemisch intuitiv erscheint etwa nach dem Lewis'schen Säure-Base-Konzept, daß sich ein Carboxylatligand (RCOO^-) eher zur kationisch bedeckten (111)-Oberfläche hingezogen fühlt als zu deren neutralem (001)-Gegenstück.^[45,46] Die Vorhersagen wurden dann durch gezielte Synthesen bei variabler Ligandenkonzentration sowie durch TEM-Experimente verifiziert.^[46]

Experimentell stehen weitere lokale Sonden zur Verfügung: In einer grundlegenden Arbeit haben Moreels et al. die bevorzugten Liganden und deren Wechselwirkung mit dem nanoskopischen Substrat aufgeklärt.^[47] Zur Synthese werden zunächst Bleiacetat mit Ölsäure und elementares Selen mit TOP umgesetzt, und anschließend werden beide Lösungen vereinigt;^[42,48] prinzipiell sind also zweierlei Liganden denkbar, doch nach Abtrennung der erhaltenen PbSe-Nanokristalle zeigt sich nur für Ölsäure ein „Fingerabdruck“ im zweidimensionalen NMR-Spektrum (Abbildung 6a).

Auch die Zusammensetzung von Nanokristallen liefert indirekt wichtige Hinweise. Die (001)-Oberflächen im Kochsalztyp, und damit {001}-kontrollierte Teilchen, sind stöchiometrisch präzise (Abschnitt 2), oktaedrische, {111}-dominierte Partikel nicht unbedingt. Experimentell gelang es, ebendieses Pb/Se-Verhältnis von Nanokristallen zu messen, und zwar einerseits durch Massenspektrometrie,^[48] andererseits durch Atomabsorptionsspektroskopie^[49] (Abbildung 6b). Offensichtlich bevorzugen Oleat-bedeckte PbSe-Nanokristalle die Oktaederform, also Pb-terminierte (111)-Oberflächen, wie rechts in der Abbildung skizziert; dieser Pb-Überschuß läßt sich auch anhand theoretischer Formfaktoren nachvollziehen.^[45] Beim Tempern (und „Wegbrennen“ der Liganden) hingegen erhält man wieder Würfel, denn von den nackten Oberflächen ist eben (001) günstiger (Abschnitt 2).

Eine kürzlich erschienene Arbeit hat dann die Eigenarten von PbS(111)-Oberflächen als Funktion der Reaktionspartner erhellt.^[50] Abbildung 6c zeigt XPS-Spektren (XPS = Röntgenphotoelektronenspektroskopie) für zwei verschiedene Syntheserouten, wasserfrei sowie in wäßriger Lösung. Nur im zweiten Fall beobachtet man das Auftreten von Hydroxidionen. Die theoretische Modellierung zeigt, was passiert: OH^- -Ionen setzen sich zwischen die sperrigen Oleatliganden.

Vom bislang Gesagten führt der konzeptionelle Weg schließlich weiter zu Oxidationsprozessen. Auch hier geht es um Adsorbate auf Chalkogenid-Oberflächen, doch ist die Oxidation meist ein unerwünschter Prozeß. Die mikroskopischen Vorgänge wurden etwa für GeTe(111) untersucht, experimentell (XPS)^[51] und mit DFT-Schichtmodellen;^[52] frühere Arbeiten zeigten anschaulich, wie auf PbS(001) oberflächennahe Sulfidionen bis zum Sulfat oxidieren.^[53] Speziell für Zinnchalkogenid-Nanokristalle erwies sich ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie als nützliche lokale Sonde.^[54] Schließlich zeigte eine experimentell-theoretische Gemeinschaftsarbeit, wie man Oxidationsprozesse nicht nur verstehen, sondern ultimativ verhindern kann: Den Autoren gelang es,

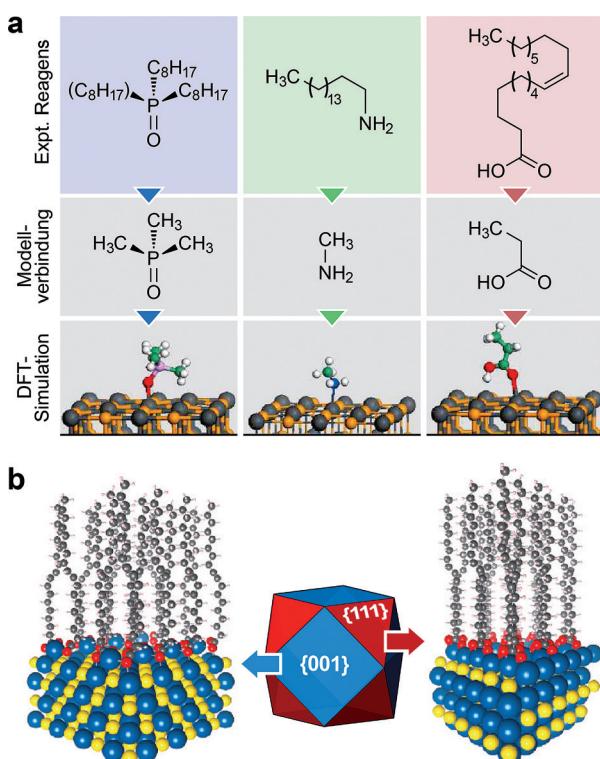


Abbildung 5. a) Typische Liganden, die in der Synthese von PbSe-Nanokristallen zum Einsatz kommen, und der Weg zu ihrer quantenchemischen Modellierung.^[45] Strukturabbildungen angepaßt von Lit. [45] mit Genehmigung. Copyright 2011 American Chemical Society. b) DFT-Modellierung von Oleatliganden auf den verschiedenen Kristallflächen von PbSe.^[46] Angepaßt von Lit. [46] mit Genehmigung. Copyright 2012 American Chemical Society.

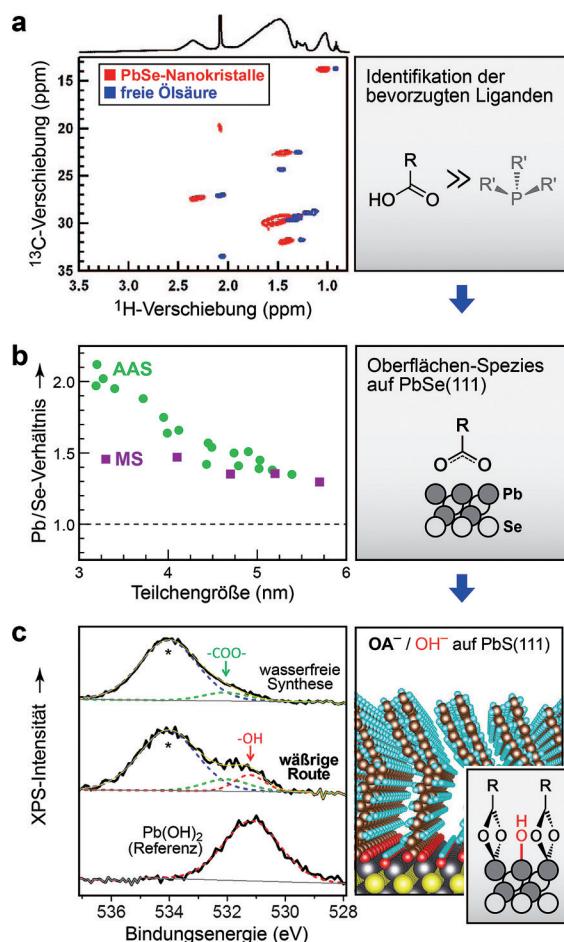


Abbildung 6. Experimentelle und theoretische Einblicke in die Oberflächen naßchemisch synthetisierter Nanokristalle. a) 2D-NMR-Spektren, überlagert für freie Ölsäure (blau) und PbSe-Nanokristalle (rot).^[47] Angepaßt von Lit. [47] mit Genehmigung. Copyright 2008 American Chemical Society. b) Experimentell bestimmte Pb/Se-Verhältnisse unterschiedlich großer PbSe-Teilchen, ermittelt in unabhängigen Studien massenspektrometrisch (Daten aus [48]; Quadrate) sowie durch Atomabsorptionsspektroskopie (Daten aus [49]; Kreise). c) XPS-Daten für PbSe-Nanokristalle, die nach zweierlei Syntheserouten erhalten wurden (links), und atomistische Modelle zur Erklärung der beobachteten Hydroxylierung (rechts).^[50] Aus Lit. [50]. Angepaßt mit Genehmigung der AAAS.

PbSe(001)-Oberflächen mit Halogenidionen zu bedecken und so vor dem Verfall zu schützen.^[55]

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir einen Weg von isolierten Oberflächen zu Nanokristallen aufgezeigt, der sich neue Brückenschläge zwischen Experiment und Theorie zunutze macht. Wir haben uns bewußt auf Bleialalte und auf SnTe konzentriert, doch wollen wir zumindest kurz einen Ausblick entlang chemischer Verwandtschaften wagen: zu den erwähnten Cadmiumchalkogeniden,^[38,44] aber auch hinauf zu Metalloxiden, deren Nanokristalle ebenso durch neuartige Syntheserouten und Eigenschaften faszinieren.^[56] Der Kochsalztyp wird hier freilich nur noch in manchen Fällen gefunden,

und komplexere Strukturen erfordern gleichfalls komplexere Schichtmodelle.

Die riesige Verbindungsreihe der Oxide verdeutlicht zudem methodische Herausforderungen: Übergangsmetalloxide stellen die hier relevanten DFT-Rechnungen vor bisweilen massive Probleme,^[57] und selbst beim (in dieser Hinsicht gutmütigeren) PbTe hängen die absoluten Oberflächenenergien von der Wahl des DFT-Funktional ab.^[26] Glücklicherweise sind Neuentwicklungen im Gange, etwa die Random-Phase-Näherung^[58] oder Multireferenzverfahren für ausgedehnte Systeme.^[59] Die Anwendung letzterer, sehr teurer Techniken auf Oberflächen und Adsorbate ist Zukunftsmusik, dürfte aber lohnenswert sein; wie bei den ersten DFT-Rechnungen wird auch hier die geschickte Modellbildung (Abschnitt 4) unabdingbar werden.

An den Grundkonzepten werden bessere Rechenverfahren freilich wenig ändern: Das Handwerkszeug steht heute also zumindest prinzipiell bereit, und in Zukunft kann oder muß gemeinsam erarbeitetes, atomistisches Verständnis die Planung neuer Synthesen unterstützen. Das könnte die Materialauswahl betreffen, vielleicht aber auch die Auswahl, gar den gezielten Zuschnitt von Liganden? Theorie und experimentelle Sonden, verständig gemeinsam eingesetzt, könnten überdies nützliche Hinweise für den Bottom-up-Aufbau von Nanokristall-Überstrukturen liefern.

Danksagung

Wir danken Philipp Konze und Dr. Adam Slabon für hilfreiche Diskussionen und Anregungen. Unsere Arbeiten an Chalkogenid-Oberflächen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 917 „Nanoswitches“) und der Studienstiftung des deutschen Volkes (Promotionsstipendium für V.L.D.) gefördert und profitierten von JARA-HPC-Rechenzeit.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15334–15340
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15550–15557

- [1] Aus der Fülle leserwerter Highlight- und Übersichtsartikel wollen wir hier nur einen herausgreifen: M. V. Kovalenko, L. Manna, A. Cabot, Z. Hens, D. V. Talapin, C. R. Kagan, V. I. Klimov, A. L. Rogach, P. Reiss, D. J. Milliron, P. Guyot-Sionnest, G. Konstantatos, W. J. Parak, T. Hyeon, B. A. Korgel, C. B. Murray, W. Heiss, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1012–1057.
- [2] Y.-w. Jun, J.-s. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3414–3439; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492–3517.
- [3] a) J. J. Choi, C. R. Bealing, K. Bian, K. J. Hughes, W. Zhang, D.-M. Smilgies, R. G. Hennig, J. R. Engstrom, T. Hanrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3131–3138; b) W. H. Evers, B. Goris, S. Bals, M. Casavola, J. de Graaf, R. van Roij, M. Dijkstra, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2317–2323; c) M. P. Bonenbanscher, W. H. Evers, J. J. Geuchies, T. Altantzis, B. Goris, F. T. Rabouw, S. A. P. van Rossum, H. S. J. van der Zant, L. D. A. Siebbeles, G. Van Tendeloo, I. Swart, J. Hilhorst, A. V. Petukhov, S. Bals, D. Vanmaekelbergh, *Science* **2014**, *344*, 1377–1380.
- [4] a) D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458; b) M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2986–3017; c) V. L. Deringer, R. Dronskowski, M. Wuttig, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *Adv.*

- Funct. Mater.* **2015**, *25*, 6343–6359; d) V. L. Deringer, Dissertation, RWTH Aachen, **2014**.
- [5] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873–6890.
- [6] G. Konstantatos, E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 391–400.
- [7] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105–114.
- [8] a) T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, L. Fu, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 982; b) Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, Y. Ando, *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 800–803.
- [9] C. Fang, M. A. van Huis, D. Vanmaekelbergh, H. W. Zandbergen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 211–218.
- [10] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [11] a) R. Dronskowski, K. Korczak, H. Lueken, W. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2528–2532; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2638–2642; b) B. P. T. Fokwa, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6040–6046.
- [12] F. Yan, X. Zhang, Y. G. Yu, L. Yu, A. Nagaraja, T. O. Mason, A. Zunger, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7308.
- [13] D. Raabe, B. Sander, M. Friák, D. Ma, J. Neugebauer, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 4475–4487.
- [14] Die Unterscheidung von thermodynamischer und kinetischer Kontrolle ist auf der Nanoskala ebenso wichtig wie in der gesamten Chemie. Aktuelle Einführungen bieten a) Y. Wang, J. He, C. Liu, W. H. Chong, H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2022–2051; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2046–2079; b) Y. Xia, X. Xia, H.-C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7947–7966.
- [15] J. Anwar, D. Zahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1996–2013; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2042–2061.
- [16] A. Groß, *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*, Springer, Berlin, **2009**.
- [17] A. S. Barnard, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 086502.
- [18] Beispielhafte Anwendung von Experiment und Theorie auf SnTe: P. B. Littlewood, B. Mihaila, R. K. Schulze, D. J. Safarik, J. E. Gubernatis, A. Bostwick, E. Rotenberg, C. P. Opeil, T. Durakiewicz, J. L. Smith, J. C. Lashley, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 086404.
- [19] Exemplarisch (SnTe, PbSe, PbTe): R. Leitsmann, F. Bechstedt, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3505–3512.
- [20] Umfangreiche Arbeiten an dünnen Schichten der hier besprochenen Verbindungen finden sich beispielhaft bei J. N. Zemel, J. D. Jensen, R. B. Scholar, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A330–A342.
- [21] a) PbSe: K. Kimura, K. Nakajima, Y. Fujii, M. Mannami, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 363–367; b) PbTe: T. Nakajima, K. Kimura, M. Mannami, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1998**, *135*, 350–354.
- [22] A. A. Lazarides, C. B. Duke, A. Paton, A. Kahn, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 14895–14905.
- [23] a) A. Satta, S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **2000**, *63*, 033302; b) J. X. Ma, Y. Jia, Y. L. Song, E. J. Liang, L. K. Wu, F. Wang, X. C. Wang, X. Hu, *Surf. Sci.* **2004**, *551*, 91–98.
- [24] a) Grundlegende Arbeiten zur Ab-initio-Thermodynamik von Oberflächen leisteten K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 035406; b) eine schöne Darstellung bietet eine DFT-Arbeit zu strukturell (obwohl nicht chemisch) verwandten MnO(111)-Oberflächen: C. Franchini, V. Bayer, R. Podloucky, G. Parteder, S. Surev, F. P. Netzer, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 155402.
- [25] Ein Sonderfall ist GeTe, das eine rhomboedrische Verzerrung zeigt; durch einen kleinen Kunstgriff lassen sich dessen (111)-Oberflächen aber ebenfalls modellieren: V. L. Deringer, M. Lumeij, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15801–15811.
- [26] V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24455–24461.
- [27] T. E. Madey, W. Chen, H. Wang, P. Kaghazchi, T. Jacob, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2310–2327, zit. Lit.
- [28] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 93–103; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 99–111.
- [29] G. Wulff, *Z. Kristallogr. Mineral.* **1901**, *34*, 449–530.
- [30] a) N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8844–8855; b) L. Wang, F. Zhou, Y. S. Meng, G. Ceder, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 165435; c) T. Lee, B. Delley, C. Stampfl, A. Soon, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5183–5188.
- [31] V. L. Deringer, R. Dronskowski, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3108–3111.
- [32] Z. Li, S. Shao, N. Li, K. McCall, J. Wang, S. X. Zhang, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5443–5448.
- [33] Die vor einem halben Jahrhundert begründete VLS-Methode ist der Königsweg zur Herstellung von Nanodrähten: a) R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–91; b) A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208–211; c) Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3165–3166.
- [34] a) M. Saghir, M. R. Lees, S. J. York, G. Balakrishnan, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2009–2013; b) M. Saifdar, Q. Wang, M. Mirza, Z. Wang, J. He, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2502–2509; c) J. Shen, Y. Jung, A. S. Disa, F. J. Walker, C. H. Ahn, J. J. Cha, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4183–4188.
- [35] J. Shen, J. J. Cha, *Nanoscale* **2014**, *6*, 14133–14140.
- [36] a) R. Leitsmann, L. E. Ramos, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 085309; b) R. Leitsmann, L. E. Ramos, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schäffler, W. Heiss, K. Koike, H. Harada, M. Yano, *New J. Phys.* **2006**, *8*, 317.
- [37] A. S. Barnard, L. A. Curtiss, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1261–1266.
- [38] A. S. Barnard, H. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18112–18117.
- [39] Die „Schatzsuche“ nach funktionalen Materialien anhand geeigneter Koordinaten ist ebenfalls in vollem Gange: D. Lencer, M. Salina, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 972–977.
- [40] T. Milek, D. Zahn, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6890–6894.
- [41] In einem kürzlich berichteten Fall gaukelt die Morphologie eine hochsymmetrische Kristallstruktur vor, das Teilchen ist aber im Inneren amorph: T. Saltzman, M. Bornhöft, J. Mayer, U. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6632–6636; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6732–6736.
- [42] Eine Schlüsselarbeit zur naßchemischen Synthese, auf der viele spätere Ansätze aufbauen, ist C. B. Murray, S. H. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47–56.
- [43] Außer den hier beschriebenen, gängigen organischen Liganden sind auch andere Spezies denkbar, etwa molekulare Chalkogenide: M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417–1420.
- [44] Während wir uns erneut auf IV-VI-Halbleiter beschränken, sind derlei atomistische Ansätze zweifellos auch für andere Verbindungen von größtem Interesse. Für einen Exkurs zu molekularen Einblicken in Cadmiumchalkogenid-Nanokristalle siehe beispielhaft J. Vela, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 653–668.
- [45] M. Argeri, A. Fraccarollo, F. Grassi, L. Marchese, M. Cossi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11382–11389.
- [46] C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, R. G. Hennig, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2118–2127.
- [47] I. Moreels, B. Fritzinger, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15081–15086.
- [48] I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, F. Vanhaecke, D. Poelman, J. C. Martins, G. Allan, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6101–6106.
- [49] Q. Dai, Y. Wang, X. Li, Y. Zhang, D. J. Pellegrino, M. Zhao, B. Zou, J. Seo, Y. Wang, W. W. Yu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1518–1524.
- [50] D. Zherebetskyy, M. Scheele, Y. Zhang, N. Bronstein, C. Thompson, D. Britt, M. Salmeron, P. Alivisatos, L.-W. Wang, *Science* **2014**, *344*, 1380–1384.
- [51] L. V. Yashina, R. Püttner, V. S. Neudachina, T. S. Zyubina, V. I. Shtanov, M. V. Poygin, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 094909.

- [52] V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 173703.
- [53] L. V. Yashina, A. S. Zyubin, R. Püttner, T. S. Zyubina, V. S. Neudachina, P. Stojanov, J. Riley, S. N. Dedyulin, M. M. Brzhezinskaya, V. I. Shtanov, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 473–482.
- [54] A. de Kergommeaux, J. Faure-Vincent, A. Pron, R. de Bettignies, B. Malaman, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11659–11666.
- [55] J. Y. Woo, J.-H. Ko, J. H. Song, K. Kim, H. Choi, Y.-H. Kim, D. C. Lee, S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8883–8886.
- [56] Beispielhaft: H. Dong, Y.-C. Chen, C. Feldmann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132.
- [57] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 943–954.
- [58] L. Schimka, J. Harl, A. Stroppa, A. Grüneis, M. Marsman, F. Mittendorfer, G. Kresse, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 741–744.
- [59] a) G. H. Booth, A. Grüneis, G. Kresse, A. Alavi, *Nature* **2013**, *493*, 365–370; b) E. Voloshina, B. Paulus, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1698–1706.

Eingegangen am 24. Juli 2015,
veränderte Fassung am 3. September 2015
Online veröffentlicht am 13. November 2015
