

**Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen
Antimoniden als Thermoelektrika
und Ligandenaustausch an CdSe-Nanopartikeln**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Marina Artamonova
aus Pavlodar (Kasachstan)
Berlin 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Sabine Schlecht
2. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Seppelt

Disputation am 12.11.2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2005 bis August 2010 an der Freien Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sabine Schlecht angefertigt.

Danksagung

Prof. Dr. Sabine Schlecht danke ich für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, die gewährten Hilfsbereitschaft und Freiraum die Arbeit eigenverantwortlich gestalten zu dürfen.

Prof. Dr. Konrad Seppelt danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Hans Hartl danke ich für seine stete großartige Hilfsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises herzlich für eine angenehme Zeit und vielseitige Unterstützung bedanken – bei Christoph Erk, Denis Petri, Meike Roskamp, Ivan Angelov, Rita Friese, Weizhe Meng, Biswa Nath Gosh, Irene Brüdgam und Maekele Yosef.

Christoph Erk danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der guten TEM-Aufnahmen, hilfreiche Kritiken, das Korrekturlesen dieser Arbeit und viele nette Gespräche innerhalb und außerhalb des Labors.

Denis Petri möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die viele fruchtbaren Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit, die vielen Gespräche bei der einen oder anderen Tasse Kaffee danken.

Frau Irene Brüdgam danke ich für die hilfreiche Einführung in die RPD-Messungen und für ihre Unterstützung bei zahlreichen Problemen mit dem Diffraktometer.

Frau Rita Friese möchte ich für viele nette und beruhigende Gespräche und ihre Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Bei Christian Stiewe möchte ich mich stellvertretend für alle Mitarbeiter des DRL (Institut für Werkstoff-Forschung in Köln), für die Hilfe bei der HUP-Kompaktierung und Durchführung der thermoelektrischen Messungen an meinen Proben bedanken.

Jürgen Schmidt (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Dresden) danke ich für die Hilfe bei der SPS-Kompaktierung meiner Proben.

Gert Homm (I. Physikalisches Institut der JLU Giessen) möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen für die angenehme Zusammenarbeit, die Tieftemperaturmessungen und seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Maurice Tazarek aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. Reißig danke ich für die Synthese der bivalenten Pyridin-Liganden.

Meinen PraktikantInnen Benjamin Heldt, Daniel Nordmeyer, Mateusz Jastak, Janine Soujon, und Frederik Brenner danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihren Beiträgen zu dieser Arbeit.

Allen meinen Freunden, insbesondere meinen guten Freundinnen Christina Baskov und Natalia Priseajnuic, danke ich für die aufmunternden Worte und ihre großartige Unterstützung während meiner ganzen Promotion.

Ben danke ich für seine große Geduld, die meine schlechte Laune und meine Zeiten der überstrapazierten Nerven überstanden hat. Danke auch für Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihr Vertrauen.

Mein besonderer Dank gilt Witali, der mich in allen Höhen und Tiefen dieser Arbeit unterstützt, motiviert und ständig mit seinen wertvollen Ratschlägen für das Gelingen der Arbeit gesorgt hat.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung und Zielsetzung	11
1 Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Antimoniden	11
2 Ligandenaustausch an CdSe-Halbleiternanopartikeln	13
II Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Antimoniden	15
1 Einführung in die theoretischen Grundlagen	15
1.1 Thermoelektrische Effekte	16
1.1.1 Der <i>Seebeck</i> -Effekt und der <i>Peltier</i> -Effekt	16
1.2 Definition der Gütezahl	18
1.3 Wärmeleitfähigkeit	19
1.4 Stabilität nanoskaliger Thermoelektrika	21
1.5 Transportphänomene in den Nanostrukturen	22
1.5.1 Wärmetransport	22
1.5.2 Elektronischer Transport	24
1.6 PGEC	25
1.7 Kristallstruktur von Skutteruditen	26
1.8 Kristallstrukturen von Zink- und Cadmiumantimoniden	27
1.9 Synthesekonzepte von Antimoniden	32
1.9.1 Syntheseverfahren von Skutteruditen	32
1.9.2 Syntheseverfahren von Zink- und Cadmiumantimoniden	33
2 Ergebnisse	34
2.1 Synthese von nanoskaligen Antimoniden	34
2.1.1 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus metallorganischen Precursoren	34
2.1.2 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus aktivierten Elementen	50
3 Diskussion	68
3.1 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus metallorganischen Precursoren	68

3.1.1 Röntgenamopher Niederschlag	69
3.1.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgröße	71
3.1.3 Einfluss der Temperbedingungen auf die Partikelgröße	73
3.1.4 Synthese von nanoskaligen CdSb und CoSb ₃	74
3.2 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus aktivierten Elementen	75
3.2.1 Synthese von nanoskaligen Zink- und Cadmiumantimoniden aus aktivierten Elementen	75
3.2.2 Synthese von nanoskaligem CoSb ₃ aus aktivierten Elementen	81
4 Kompaktierung der nanoskaligen Antimonide	85
4.1 Sintermethoden	85
4.1.1 Uniaxiales Heißpressen (HUP)	86
4.1.2 Spark Plasma Sinterverfahren (SPS)	87
4.2 TE Messungen an nanoskaligen Antimoniden	88
4.2.1 Nanoskaliges ZnSb aus metallorganischen Precursoren	88
4.2.2 Nanoskaliges Zn ₄ Sb ₃ aus metallorganischen Precursoren	91
4.2.3 Nanoskaliges ZnSb aus aktivierten Elementen	93
4.2.4 Einfluss der Kompaktierungsart auf die TE Eigenschaften von nc-ZnSb	99
4.2.5 Nanoskaliges CoSb ₃ aus aktivierten Elementen	103
5 Diskussion	110
5.1 Zinkantimonide aus metallorganischen Precursoren	110
5.2 Zinkantimonide aus aktivierten Elementen	112
5.2.1 Nanoskaliges ZnSb aus aktivierten Elementen	112
5.2.2 Einfluss der Kompaktierungsart auf die TE Eigenschaften von nc-ZnSb	113
5.2.3 Nanoskaliges CoSb ₃ aus aktivierten Elementen	116
III Ligandenaustausch an CdSe-Halbleiternanopartikeln	120
1 Einführung in die theoretischen Grundlagen	120
1.1 Allgemeine Konzepte in der Synthese von Halbleiternanopartikeln	120
1.2 Oberflächenmodifizierung von TOPO-kordinierten CdSe-Kolloiden	123
1.3 Multivalente Liganden	126

1.4 Physikalische Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln	127
2 Ergebnisse	131
2.1 Ligandenaustausch gegen monovalente Pyridin-Liganden	131
2.1.1 Synthese und Charakterisierung von TOPO-kordinierten CdSe-Nanopartikeln	131
2.1.2 Austausch von oberflächengebundenen TOPO-Liganden gegen monovalente Pyridin-Liganden	134
2.2 Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke der Pyridin-Liganden	145
3 Diskussion	153
3.1 Ligandenaustausch gegen monovalente Pyridin-Liganden	153
3.2 Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke der Pyridin-Liganden	155
3.3 Mögliches Modell für das oszillierende Verhalten der untersuchten Ligandenaustauschreaktionen	157
IV Zusammenfassung	162
V Summary	167
VI Experimentalteil	171
1 Physikalische Charakterisierung	171
2 Thermoelektrische Messungen	172
2.1 Messung des Seebeck-Koeffizienten	173
2.2 <i>Hall</i> -Effekt	175
2.3 Messung der elektrischen Leitfähigkeit	177
2.4 Messung der Wärmeleitfähigkeit	178
2.5 Spezifische Wärmekapazität	179
3 Chemikalien	180
4 Synthesemethoden von nanoskaligen Antimoniden	181
4.1 Synthesen aus metallorganischen Precursoren	181
4.2 Synthesen aus aktivierten Elementen	188
5 Synthese und Austauschreaktionen von CdSe-Nanopartikeln	192
5.1 Synthese von TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln	192
5.2 Ligandenaustauschreaktionen gegen monovalente Pyridin-Liganden	193

5.3 Untersuchungen zur Bindungsstärke von monovalenten Pyridin-Liganden	196
5.4 Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke der Pyridin-Liganden	199
VI Literatur	203
VII Anhang	216

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Bulk	Volumenmaterial
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i> , Kristallstruktur-Datenbank
d	Durchmesser
DMAP	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin
2DMAP	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -di(pyridin-4-yl)ethan-1,2-diamin
DME	1,2-Dimethoxyethan
eq	Äquivalente
h	Stunde(n)
HUP	Uniaxiales Heißpressen
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> , Kristallstruktur-Datenbank
min	Minute(n)
MO	Metallorganisch
MP	4-Methoxypyridin
nc	Nanoskalig
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernresonanz
PGEC	“ <i>phonon-glas electron-crystal</i> “
RA	Röntgenamorph
RPD	Röntgenpulverdiffraktogramm
RT	Raumtemperatur
SPS	Spark Plasma Sinterverfahren
TE	thermoelektrisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TPP	Triphenylphosphin
TPPT	Tetraphenylphosphoniumtriflat
ZP	Zwischenphase

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a, b, c	Gitterkonstanten [\AA]
a	thermische Diffusivität [m^2/s]
A	Fläche [m^2]
C_p	spezifische Wärmekapazität [J/gK]
c	Konzentration [mol/L]
Δ	Differenz
e	Ladung eines Elektrons
I	elektrischer Strom [A]
J	Diffusionsfluss [mol/s]
κ	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
l	Probendicke [mm]
λ	Wellenlänge [\AA]
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit [cm^2/Vs]
n	Ladungsträgerkonzentration [cm^{-3}]
Q	Wärmemenge [J]
ρ	Dichte [g/cm^3]
ρ	Spezifischer Widerstand [Ωcm]
R	Widerstand [Ω]
s	Abstand zwischen den Elektroden [mm]
S	Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V}/\text{K}$]
$S^2\sigma$	Leistungsfaktor [$\mu\text{V}/\text{K}^2\text{cm}$]
σ	elektrische Leitfähigkeit [S/cm]
$t_{0.5}$	Zeit bei Erreichen von 50% des maximalen Temperaturanstiegs [s]
T	Temperatur [$^\circ\text{C}$]
τ	Thomson-Koeffizient [V/K]
U	elektrische Spannung [V]
V	Volumen der Elementarzelle [\AA^3]
ZT	Gütezahl [dimensionslos]

I Einleitung und Zielsetzung

Nanotechnologie stellt heutzutage eine der wichtigsten zukünftigen Technologien, die viele Bereiche wie Festkörperphysik, Festkörperchemie, Materialwissenschaft, Medizin und Biotechnologie einschließt, dar.

Manipulationen auf der Nanometerskala ermöglichen die Entwicklung und Optimierung neuer Materialien mit neuartigen und/oder verbesserten Eigenschaften. Nanostrukturierte Materialien weisen einen signifikanten Anteil von Korngrenzen mit hohem Grad an fehlgeordneten Atomen entlang der Korngrenzen (oder an der Partikeloberfläche) und ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf. Eines der wichtigsten Merkmale von nanostrukturierten Materialien ist die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Partikelgröße, z. B. elektronische Eigenschaften infolge des Größenquantisierungseffekts.¹⁻³ Große Ober- und Grenzflächen und kurze Diffusionswege in Nanopartikeln erlauben es, die Aktivierungsbarrieren von Reaktionen zu senken. Modifikationen der Oberfläche, z. B. durch die Einführung von Oberflächendefekten, können daher in neuen Eigenschaften resultieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war einen weiteren Beitrag auf dem Gebiet der nanoskaligen Materialien zu leisten. Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit lassen sich in zwei Bereiche aufteilen. Zum einen wurden die neuen Synthesemöglichkeiten der nanoskaligen Antimonide und der Einfluss des Synthesevorgangs auf ihre thermoelektrischen (TE) Eigenschaften untersucht. Zum anderen wurden Ligandenaustauschreaktionen an CdSe-Halbleiternanopartikeln und der Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke zwischen Liganden und Nanopartikeloberfläche untersucht.

1 Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Antimoniden

Die Nanostrukturierung zur Effizienzsteigerung der TE Materialien hat in den letzten Jahren deutlich an Interesse gewonnen.

TE Materialien sind als Energiewandler zur Erzeugung elektrischer Energie aus Wärme und als Peltier-Elemente bekannt. Solche Materialien haben vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, z. B. direkte Umwandlung der Abwärme in elektrische Energie für die Thermogeneratoren in Raumfahrtmissionen, Heizungs- und Kraftwerksanlagen, Fahrzeugindustrie, Infrarotdetektoren, Elektronik.⁴⁻⁶ Zu den wichtigen Vorteilen der TE

Materialien im Vergleich zu anderen Kühlmitteln (z. B. chlorierten Kohlenwasserstoffen) zählt vor allem die Umweltverträglichkeit.

Systematische Untersuchungen werden bei bereits bekannten Materialien, z. B. Skutteruditen,⁷ Clathraten,⁸ LAST (Pb-Sb-Ag-Te-Verbindungen),^{9, 10} TAGS (Te-Ag-Ge-Sb-Verbindungen),^{11, 12} Semi-Heussler-Legierungen,^{13, 14} und Oxiden,^{15, 16} durchgeführt. Bei den am häufigsten verwendeten TE Materialien, die für den Raumtemperaturbereich geeignet sind, handelt es sich um Verbindungen aus der 15. und 16. Gruppe des Periodensystems. Für den mittleren Bereich (bis 400 °C) werden IV-VI-Verbindungen verwendet, während SiGe-Legierungen als Hochtemperaturmaterialien bekannt sind.¹⁷

Ein Problem bei der Entwicklung neuer TE Materialien ist die gleichzeitige Optimierung der drei Kenngrößen (S , σ , κ), da sie voneinander abhängig sind. Aus diesem Grund steht die Entwicklung neuer Präparationsmethoden, die die Synthese von verbesserten TE Materialien erlauben, im Fokus der zukünftigen Forschung, sowie auch der vorliegenden Arbeit. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Antimoniden gerichtet.

Die Zinkantimonide $ZnSb$ und Zn_4Sb_3 gehören zu den am besten bekannten binären Thermoelektrika, die für den Mitteltemperaturbereich von 150 °C bis 400 °C geeignet sind. Bei 400 °C weist Zn_4Sb_3 mit $ZT \sim 1.3$ die höchste Gütezahl aller binären Thermoelektrika auf.¹⁸ Der Grund dafür liegt in der außergewöhnlich geringen Wärmeleitfähigkeit dieser Verbindung. Dieses Phänomen wird durch die intrinsische strukturelle Fehlordnung der Zinkteilstruktur und die damit verbundene effiziente Phononenstreuung verursacht.^{18, 19}

Das Cd-Sb System bietet ebenso zwei attraktive Objekte ($CdSb$ und Cd_4Sb_3) an, die strukturelle Analoge zu entsprechenden Zinkantimoniden ($ZnSb$ und Zn_4Sb_3) darstellen und daher ein besonderes Interesse für TE Untersuchungen erfahren.

Das binäre Skutterudit $CoSb_3$ ist für seinen hohen Leistungsfaktor ($S^2\sigma$) bekannt. Allerdings wird seine Anwendung als leistungsfähiges TE Material im Vergleich zu Bi-Te-Verbindungen durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit verhindert. Durch zahlreiche Möglichkeiten wie Dotierungen, Mischkristallbildung, Einbau zusätzlicher Streuzentren wird dieses Problem umgangen, ohne gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit zu reduzieren

Ziel dieser Arbeit ist, am Beispiel von nanoskaligen Antimoniden neue Synthesemöglichkeiten, sowohl nasschemische als auch Festkörpersynthesen, für nanoskalige Materialien zu entwickeln und unter Berücksichtigung verschiedener Reaktionsparameter (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit) näher zu untersuchen. Die Erkenntnisse über die

thermische Stabilität sollen zur Herstellung phasenreiner Produkte beitragen, deren TE Eigenschaften anschließend untersucht werden sollen. In der vorliegenden Arbeit soll eine Verbesserung der TE Kenngrößen durch die Nanostrukturierung der bereits bekannten TE Materialien erzielt werden. Aufgrund sehr weniger Literaturbeispiele für Synthesemöglichkeiten und TE Kenngrößen, vor allem des Zinkantimonids ZnSb, stellt die Untersuchung des Einflusses des Synthesevorgangs auf die TE Eigenschaften einen wichtigen Schritt dar.

Bezüglich der Synthese und Charakterisierung soll ein besonderes Augenmerk auf folgende Schritte gelegt werden:

1. Die Untersuchung der thermischen Stabilität der Nanopartikel sowohl bei der Synthese als auch bei der nachfolgenden Kompaktierung.
2. Die Variation der Syntheseparameter zur Untersuchung von deren Einfluß auf die TE Eigenschaften.

Unter Berücksichtigung dieser Schritte wurde die experimentelle Arbeit in drei große Bereiche aufgeteilt: 1) Synthese der nanoskaligen Pulver der oben genannten Antimonide, 2) deren Kompaktierung und 3) abschließende Untersuchung des Einflusses der Reaktions- und Kompaktierungsparameter auf die erhaltenen TE Eigenschaften, aufgeteilt.

Die Nanopartikel der TE Verbindungshalbleiter ZnSb, Zn₄Sb₃, CoSb₃ und CdSb wurden im Rahmen dieser Arbeit auf zwei unterschiedlichen Syntheserouten hergestellt. Bei diesen handelt es sich um die Synthese aus nanoskaligen Elementpartikeln und aus molekularen Precursoren wie silyliertem Tris(trimethylsilyl)stiban Sb(SiMe₃)₃ und ZnCl₂, CdCl₂ und CoCl₂.

Die Untersuchung von TE Eigenschaften wurde auf ZnSb, Zn₄Sb₃ und CoSb₃ begrenzt.

2 Ligandenaustausch an CdSe-Halbleiternanopartikeln

Zentrale Gebiete der modernen Nanotechnologie sind die Synthese und die Untersuchung von kolloidalen Halbleiternanopartikeln. Da solche Nanopartikel größenabhängige physikalische und chemische Eigenschaften, wie z. B. Bandlücke, Schmelztemperatur oder Druck- und Zugfestigkeit aufweisen, sind sie von besonderem Interesse, sowohl für die Grundlagenforschung als auch für Anwendungen, wie z. B. die Herstellung von Leuchtdioden oder die Markierung biologischer Systeme.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Strategien zur Modifizierung der Halbleiternanopartikel entwickelt, um deren

Einsatz in Anwendungsgebieten zu optimieren. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Stabilität der Halbleiternanopartikel in unterschiedlichen Medien gelegt. Trotz intensiver Forschungsarbeit befinden sich viele Modifizierungsstrategien noch in einem Entwicklungsstadium. Infolge des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ist die Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und Umgebung von entscheidender Bedeutung für die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Viele der Wechselwirkungsprozesse sind bislang noch nicht ausreichend untersucht und verstanden. Derzeit sind Pyridin-Liganden mit unterschiedlichen Substitutionen in *para*-Stellung, die zahlreiche neue Anwendungen von Halbleiternanopartikeln versprechen,¹⁶⁹ von besonderem Interesse. Jedoch sind die Bindungs- und Substitutionsprozesse der Pyridin-Liganden an der Nanopartikeloberfläche noch wenig verstanden. Untersuchungen an monovalenten Liganden zeigen eine starke Abhängigkeit der Bindungsstärke von der elektronischen Struktur des Pyridin-Liganden.¹⁷⁰⁻¹⁷² Über das Bindungsverhalten ihrer bi- und multivalenten Analoga und eine Bindungsverstärkung in solchen Systemen ist allerdings noch wenig bekannt.

Ziel der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Experimente ist daher die Untersuchung des Ligandenaustausches von Trioctylphosphinoxid (TOPO) gegen monovalente N-Liganden, wie Pyridin, 4-Methoxypyridin (MP), 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) und sein bivalentes Analogon, *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di(pyridin-4-yl)ethan-1,2-diamin (2DMAP) an CdSe-Halbleiternanopartikeln. Zusätzlich werden einige Austauschreaktionen der gegenseitigen Verdrängung von oben genannten monovalenten Liganden untersucht, um neue Erkenntnisse über die Bindungsstärke der monovalenten Pyridin-Liganden zu gewinnen. Eine weitere Motivation für die Behandlung dieser Ligandenaustauschreaktionen war es, den Einfluss der multivalent bindenden Liganden auf die Bindungsstärke zwischen Liganden und Nanopartikeloberfläche verstehen zu können.

II Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen Antimoniden

1 Einführung in die theoretischen Grundlagen

Die Erforschung nanoskaliger Materialien als Ansatz zur Maximierung des Leistungsfaktors ist mit wachsender Bedeutung von Energieproduktion und Energiesparen sowie mit dem Interesse an neuen effektiveren Methoden der Stromerzeugung verbunden. Energiequellen wie Biomasse, Solar- und Windenergie sollen in Zukunft mit weiteren ressourcenschonenden Methoden ergänzt werden. Daher erweckt die primäre Energieerzeugung durch Nutzung von Abwärme mit Hilfe von TE Materialien zunehmend Interesse. Allein können die TE Materialien den ganzen Energiebedarf nicht decken. Jedoch könnten sie zusammen mit anderen Energiequellen zur effizienten Energieerzeugung beitragen.

Die Effizienz TE Materialien hängt vom Wirkungsgrad der direkten Umwandlung der Wärmeenergie in elektrische Energie ab. Die Grundlage dafür ist der *Seebeck*-Effekt, der die Erzeugung einer elektrischen Spannung infolge eines Temperaturgradienten zwischen den Kontaktstellen von zwei verschiedenen leitenden Materialien beschreibt. Wenn ein Temperaturgradient durch Anlegen einer Spannung an zwei Kontaktstellen zweier Leiter bzw. Halbleiter entsteht, spricht man vom *Peltier*-Effekt.

Für das bessere Verständnis des Phänomens der Thermoelektrizität wird im Kapitel 1.1 auf die beiden Effekte kurz eingegangen.

Die Leistung eines Thermoelements ist vom Temperaturgradient ΔT und von einer spezifischen Materialkonstante, der dimensionslosen Gütezahl ZT , abhängig. Der TE Wirkungsgrad eines Materials wird durch den Zusammenhang zwischen dem Carnot-

Wirkungsgrad $\frac{\Delta T}{T_{warm}}$ und ZT nach

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{warm}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_{mittel}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{mittel}} + \frac{T_{kalt}}{T_{warm}}}$$

definiert, mit T_{warm} bzw. T_{kalt} der Temperatur des warmen bzw. kalten Endes des Thermoelements, ΔT deren Differenz und T_{mittel} der Durchschnittstemperatur. Um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen, benötigt man einen großen Temperaturgradienten und einen hohen ZT -Wert. Zur Zeit beträgt der Wirkungsgrad der verwendeten TE Elemente mit

einem ZT von 0.8 nur 5-6%. Daher liegt eine wichtige Herausforderung darin, die Effizienz von Thermoelementen zu steigern.

Auf die Definition der Gütezahl sowie die Möglichkeit ihrer Verbesserung wird im Kapitel 1.2 eingegangen.

1.1 Thermoelektrische Effekte

1.1.1 Der Seebeck-Effekt und der Peltier-Effekt

Der Seebeck-Effekt wurde bereits im Jahre 1821 entdeckt.²⁰ Wird an den Kontaktstellen zweier elektrisch leitender Materialien a und b in einem geschlossenen Schaltkreis eine Temperaturdifferenz ΔT angelegt, so wird eine elektrische Spannung U erzeugt (**Abb. 1a**).

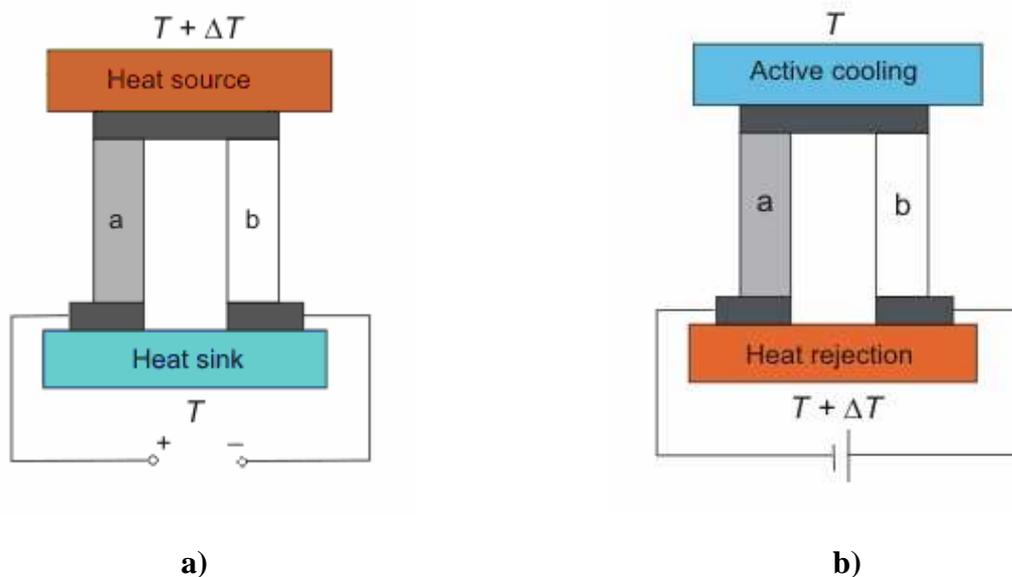


Abb. 1: Definition der TE Effekte: a) Seebeck-Effekt und b) Peltier-Effekt.

Die Effizienz dieses Effektes wird durch den Seebeck-Koeffizient S_{AB} beschrieben. In der Praxis wird der Seebeck-Koeffizient als Differenz der absoluten Seebeck-Koeffizienten S_A und S_B der einzelnen Materialien gemessen und als

$$S_{AB} = -\frac{\Delta U}{\Delta T} = S_A - S_B, \quad [S] = \frac{U}{T}$$

definiert.

Dieser Effekt stellt eine klassische Methode zur Bestimmung des Leitungstyps für Halbleiter dar, der durch die Ladungsträgerdiffusion bestimmt wird. Die Ladungsträger in einem

Material haben kinetische Energie, die zur Temperatur proportional ist. Da die Ladungsträgerkonzentration an der heißen Kontaktstelle höher ist als an der kalten Kontaktstelle, werden die Ladungsträger in die Richtung der kalten Kontaktstelle mit hoher Beweglichkeit diffundieren. Durch diese Bewegung entsteht eine elektrische Spannung.

Der Seebeck-Koeffizient ist positiv, wenn an der kalten Kontaktstelle des Leiters ein positives Potential vorliegt. Dies ist für Material *a* der Fall (**Abb. 1a**). Ein p-Typ Halbleiter hat einen positiven Seebeck-Koeffizient. Besitzen die Elektronen die höchste Beweglichkeit (n-Leitung), dann wird an der kalten Seite ein negatives Potential aufgebaut und der Seebeck-Koeffizient hat ein negatives Vorzeichen.

Bei dem im Jahre 1833 entdeckten *Peltier*-Effekt⁵ handelt es sich um eine Umkehrung des *Seebeck*-Effekts. Wenn ein Strom *I* durch einen Schaltkreis aus verschiedenen elektrisch leitenden Materialien fließt, entsteht ein Temperaturgradient. Dies führt zur Abkühlung der einen Kontaktstelle und einer Erwärmung der anderen (**Abb. 1b**).

Die Wärmeenergie *Q* hängt von der Stärke des elektrischen Stroms *I* und dem Peltier-Koeffizient ab:

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I}, \quad [\Pi] = \frac{J}{C} = V$$

Zwischen *Seebeck*-Effekt und *Peltier*-Effekt gibt es einen Zusammenhang:

$$\Pi_{AB} = S_{AB} \cdot T.$$

Der dritte TE Effekt, der *Thomson*-Effekt,⁵ entsteht, wenn bei dem Auftreten eines Temperaturgradienten zwischen den Kontaktstellen zweier miteinander verbundener Materialien zusätzlich ein elektrischer Strom durch die Kontaktstellen fließt. Dabei wird abhängig vom Material Wärme transportiert. Der Thomson-Koeffizient wird als

$$\tau = \frac{Q}{I \cdot \Delta T}, \quad [\tau] = \frac{V}{K}$$

definiert. Der *Thomson*-Effekt ist auch mit dem *Seebeck*-Effekt verknüpft:

$$\tau = \frac{T \cdot dS}{dT}.$$

Gegenüber dem *Seebeck*-Effekt ist der *Thomson*-Effekt relativ klein und wird häufig vernachlässigt.

1.2 Definition der Gütezahl

Die Gütezahl Z , die auch dimensionslos als ZT dargestellt werden kann, wird als

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{G\ddot{u}} + \kappa_{El}}$$

definiert.²¹ Ein gutes TE Material sollte neben einem hohen Seebeck-Koeffizient S auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit σ und eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit κ aufweisen. Aufgrund des Einflusses der elektronischen Struktur und der Mechanismen der Ladungsträgerstreuung können diese Kenngrößen nicht unabhängig voneinander gesteuert werden (**Abb. 2**).

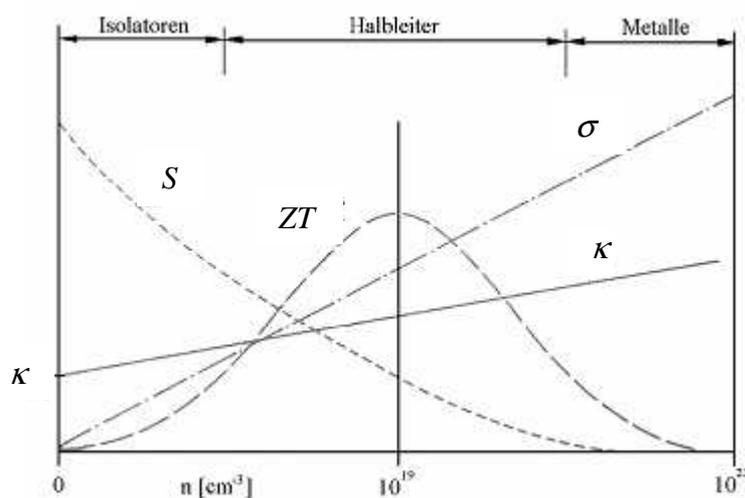


Abb. 2: Schematische Darstellung des Seebeck-Koeffizienten S , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration.²²

Die Gütezahl ZT weist für eine Ladungsträgerkonzentration von ca. 10^{19} cm^{-3} ein Maximum auf. Das bedeutet, dass ausschließlich Halbleiter für TE Anwendungen mit großem ZT verwendbar sind, während Isolatoren und Metalle dafür ungeeignet sind, da diese kleine Werte für die elektrische Leitfähigkeit bzw. den Seebeck-Koeffizient aufweisen.²³

Die Wärmeleitfähigkeit wird bei Halbleitern neben freien Ladungsträgern (Löcher und Elektronen) auch von Phononen (d.h. Gitterschwingungen) bestimmt:

$$\kappa = \kappa_{G\ddot{u}} + \kappa_{El}.$$

Die Gitterwärmeleitfähigkeit wird als $\kappa_{G\ddot{u}}$ und die elektronische Wärmeleitfähigkeit als κ_{El} bezeichnet.

Die Verbesserung von ZT soll daher durch die Erhöhung des Leistungsfaktors $S^2\sigma$ und die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit κ erfolgen.

Die Maximierung des Leistungsfaktors wird hauptsächlich durch die Entwicklung neuer Materialien erzielt. Bei dem Versuch den Leistungsfaktor zu erhöhen, stößt man auf das Problem den Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit nebeneinander zu maximieren. Durch Dotierung kann nur eine der beiden Kenngrößen optimiert werden. Um das oben genannte Problem zu lösen, sind Form und Breite der Bänder am Fermi-Niveau, effektive Masse der Ladungsträger und ihre Beweglichkeit zu berücksichtigen. Der Einfluss der Größe der Bandlücke auf den Leistungsfaktor ist ebenfalls relevant. Je höher die Anwendungstemperatur der Thermoelektrika, desto größer muss die Bandlücke sein, damit keine intrinsischen Ladungsträgerpaare entstehen, die durch ihren entgegengesetzten Seebeck-Koeffizienten den resultierenden Seebeck-Koeffizienten reduzieren. Daher sind Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke erwünscht. Die optimale Bandlücke für Halbleiter sollte etwa $10k_B T$ (k_B , die Boltzmann-Konstante) sein.²⁴

Die Minimierung der Wärmeleitfähigkeit kann mit Hilfe fester Lösungen oder auch durch die Entwicklung neuer Materialien gewonnen werden. Als eine relativ neue Methode wird in beiden Fällen die Nanostrukturierung eingesetzt. Der Einfluss der Nanostrukturierung auf die Wärmeleitfähigkeit sowie auf die Transportphänomene in Nanostrukturen, die zum besseren Verständnis von Mechanismen der ZT - Maximierung führen, wird in den Kapiteln 1.3 und 1.4 besprochen.

1.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt einerseits zu hohen ZT – Werten und andererseits zur gleichzeitigen Erhöhung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit κ_{El} nach dem *Wiedemann-Franz-Gesetz*²⁵

$$\kappa_{El} = L \cdot \sigma \cdot T$$

L stellt in dieser Formel die *Lorenzsche Zahl* dar. Diese wird als $L = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2}{3 \cdot e^2}$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und e die Ladung eines Elektrons ist, definiert. Für Metalle und entartete Halbleiter beträgt die *Lorenzsche Zahl* ca. $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ und ist von der Temperatur und dem Material abhängig. Die *Lorenzsche Zahl* ist ebenso von der

Ladungsträgerkonzentration abhängig und kann sich vom theoretischen Wert unterscheiden. Es wurde gezeigt, dass in einigen Fällen das *Wiedemann-Franz-Gesetz* verletzt und die *Lorenzsche Zahl* viel kleiner als oben angegeben sein kann. Dies führt schließlich zur Verkleinerung des elektronischen Beitrags der Wärmeleitfähigkeit. Die elektronische Wärmeleitfähigkeit kann durch die Nutzung von Übergitterstrukturen reduziert werden. *Bian et al.*²⁶ haben gezeigt, dass die *Lorenzsche Zahl* eingestellt werden kann, in dem man die Dotierungskonzentration und die Schichtdicke variiert. So kann in einigen Fällen die *Lorenzsche Zahl* um 50% reduziert werden.

Der hohe *ZT* -Wert bei Halbleitern ist auf die höhere Ladungsträgerkonzentration gegenüber den Isolatoren zurückzuführen. Diese führt zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit und zu einem kleineren Seebeck-Koeffizienten. Die Erhöhung von σ ohne gleichzeitiger Verringerung von S lässt sich durch größere mittlere freie Weglängen der Ladungsträger erzielen. Dies wird in der Regel in Kristallen mit geringer Defektkonzentration erreicht. Das wiederum resultiert in größerer mittlerer freier Weglänge der Phononen und damit in einer Erhöhung von κ . Da die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient über die elektronische Struktur des Materials miteinander verbunden sind, stellt die Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit eine Möglichkeit zur Maximierung der Gütezahl dar.

Ein entscheidender Punkt bei der Anwendung der Nanotechnologie ist die Einführung der Dimensionalität als einem neuen Parameter, der einen signifikanten Einfluss auf die Transportkoeffizienten haben könnte. Durch eine hohe Anzahl an Korngrenzen in nanostrukturierten Materialien können Phononen gegenüber den Elektronen selektiv gestreut werden. Dies führt zu einer merklichen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit und zu einer relativ kleinen Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit und folglich zu einer Verbesserung der *ZT* -Werte. Die beschriebenen Effekte sind bereits z. B. für nanostrukturierte Skutterudite^{27, 28} bestätigt worden, bei denen eine Wärmeleitfähigkeit, die fünf bis zehn Mal geringer als beim entsprechenden Volumenmaterial ist, nachgewiesen wurde. Die Korngröße im Bereich von weniger als 100 nm ist hierbei mit der mittleren freien Weglänge intensiver Gitterschwingungen vergleichbar.

Eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Gütezahl *ZT* und gleichzeitig zur Lösung des Problems der unabhängigen Optimierung der drei TE Kenngrößen wurde im Jahre 1993 von *Hicks* und *Dresselhaus*²⁹ gefunden, indem sie zweidimensionale Dünnschichten in Form von Übergitterstrukturen vorgeschlagen haben. In solchen Strukturen führt die veränderte elektronische Zustandsdichte in zwei Dimensionen und die zusätzliche Phononenstreuung an den Grenzflächen der Übergitterstruktur zur Erhöhung der Gütezahl *ZT* gegenüber dem

entsprechenden Volumenmaterial. Venkatasubramanian³⁰ hat von Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-Übergitterstrukturen mit $ZT > 2$ berichtet. Dieses Material zeigte im Gegensatz zum Volumenmaterial eine geringere Wärmeleitfähigkeit. Da solche Übergitterstrukturen zu viel höheren ZT -Werten führen, wurde die Nanostrukturierung bereits bekannter TE Materialien als eine neue viel versprechende Methode erkannt.

Als ein weiterer möglicher Ansatz zur Verbesserung der Gütezahl wird die Synthese von komplexen Mischkristallen (oder festen Lösungen) mit den gewünschten Eigenschaften angesehen, indem man Punktdefekte einführt. Bei solchen Materialien wird durch ihre sehr komplizierte Kristallstruktur eine niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit erzielt,³¹ was durch einige theoretische Arbeiten^{32, 33} bestätigt wurde. Kim³⁴ zeigte, dass das nanostrukturierte System In_{0,53}Ga_{0,47}As mit eingebetteten ErAs-Nanostrukturen eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum entsprechenden Volumenmaterial aufwies.

Eine weitere Möglichkeit die Gütezahl zu maximieren wurde von Slack³⁵ konzipiert. Nach seinem PGEC-Konzept („*phonon-glass electron crystal*“) kann die große käfigförmige Kristallstruktur eines Materials, in denen sich große Atome („rattler“) befinden, infolge der Phononenstreuung zu einer drastischen Abnahme der Gitterwärmeleitfähigkeit führen. Auf die PGEC-Materialien, die eine Wärmeleitfähigkeit wie bei einem Glas und zusätzlich eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit besitzen, wird im Kapitel 1.6 näher eingegangen.

1.4 Stabilität nanoskaliger Thermoelektrika

Ein Problem bei der Darstellung neuer nanoskaliger Thermoelektrika ist die Synthese thermodynamisch stabiler Materialien, die ihre nanoskalige Struktur während ihres Betriebs beibehalten können und sich nicht spontan zersetzen oder in das Volumenmaterial übergehen. Ein thermodynamisch stabiles Material zu synthetisieren ist eine schwierige Aufgabe, da die nanoskalige Form keinen Gleichgewichtszustand der Materie darstellt. Da die TE Materialien zur Maximierung der thermodynamischen Effizienz häufig bei höheren Temperaturen zum Einsatz kommen, spielt die thermische Stabilität der nanostrukturierten Materialien eine große Rolle. Zn₄Sb₃ neigt ab etwa 200 °C unter Abgabe von elementarem Zink in die zinkärmere Phase ZnSb zu zerfallen.^{36, 37} Dieses Phänomen verstärkt sich, wenn Nanopartikel³⁸ vorliegen. Hierbei wurde nicht nur eine erniedrigte Zersetzungstemperatur berichtet, sondern auch eine exotherme Zersetzung in Zn und ZnSb. Das bedeutet, dass nanoskaliges Zn₄Sb₃ bei

Raumtemperatur (RT) und im Temperaturbereich der potentiellen Anwendungen metastabil ist.³⁹

Bei den Nanostrukturen ist der Volumenanteil der Korngrenzen mit dem Volumenanteil des gesamten Materials vergleichbar, weswegen die Korngrenzen eine andere Phase innerhalb dieses Materials bilden. Die Eigenschaften des Materials werden nicht nur durch Streuprozesse beim Übergang von einem Partikel zum anderen bestimmt, sondern durch eine neu gebildete Korngrenzenphase. Die Eigenschaften und Struktur der Korngrenzenphase sind oft unbekannt und der Transport in den Nanostrukturen wird lediglich mit Streuprozessen an zahlreichen Korngrenzen erklärt.⁴⁰

1.5 Transportphänomene in den Nanostrukturen

1.5.1 Wärmetransport

Der genaue Einfluss der Korngrenzen der Nanostrukturen auf den Wärmetransport ist immer noch ungeklärt. Die mittleren freien Weglängen der Phononen, die für den Wärmetransport entscheidend sind, sind selbst im Volumenmaterial nicht genügend untersucht.

Einen wichtigen Fortschritt der Nanostrukturierung war die Möglichkeit den kleinsten Wert der Wärmeleitfähigkeit einer $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ -Legierung,^{41, 42} der als „*alloy limit*“ bezeichnet wird, zu unterschreiten. Die Ursachen dafür sind inzwischen relativ gut verstanden. Phononen in einem Material haben ein breites Spektrum an Wellenlängen, die unterschiedlich zur gesamten Wärmeleitfähigkeit beitragen. Bei der Legierung werden die kurzwelligen Phononen gegenüber den mittel- und langwelligen Phononen, die zum Wärmetransport beitragen, stark an Verunreinigungsatomen gestreut. Bei den Nanostrukturen führt die Grenzflächenstreuung, als eine viel größere Barriere im Vergleich zu den Verunreinigungsatomen, zu einer wesentlichen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Außerdem weisen die Grenzflächen einen Abstand auf, der kleiner als die mittleren freien Weglängen der Phononen ist, was zu einem thermischen Grenzflächenwiderstand zwischen zwei verschiedenen Regionen führt. Es wurde gezeigt, dass der thermische Grenzflächenwiderstand einen sehr wichtigen Mechanismus zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit als Phänomen der Periodizität bei den Übergitterstrukturen darstellt.⁴³⁻⁴⁵

In der Vergangenheit wurden zur Erklärung der Streumechanismen bei den Nanostrukturen solche Modelle wie *Rayleigh*-Streuung³⁴ und akustische *Mie*-Streutheorie⁴⁶ benutzt. Leider

konnten diese Modelle keine Oberflächen- sowie Streueffekte innerhalb des Partikels erklären. Auch ist zur Zeit nicht bekannt, welche Phonontypen bei der Wärmeübertragung in den Nanostrukturen dominieren oder welche Korngrößenverteilung für die Streuung optimal ist. Weiterhin ist nicht klar, wo die untere Grenze der Wärmeleitfähigkeit bei den verschiedenen Nanostrukturen liegt. Bei dem Volumenmaterial muss die mittlere freie Weglänge der Phononen mindestens die Hälfte der Phononenwellenlänge sein. Dies lässt sich nicht ohne Weiteres auf Nanostrukturen übertragen. *Chen*³³ hat vorgeschlagen, dass das Minimum der Wärmeleitfähigkeit in den Nanostrukturen wahrscheinlich niedriger als im Volumenmaterial ist. Dies hängt damit zusammen, dass im Volumenmaterial eine isotrope Streuung stattfindet, während in den Nanostrukturen Grenzflächenstreuung in hohem Grade anisotrop ist.

Da die meisten Nanostrukturen einen kleinen Wert für die Gitterwärmeleitfähigkeit aufweisen, werden die anderen Beiträge zur Gesamtwärmeleitfähigkeit, wie die elektronische und die bipolare Wärmeleitfähigkeit, diesem Wert vergleichbar. Der Beitrag der bipolaren Wärmeleitfähigkeit zu der gesamten Wärmeleitfähigkeit ist nicht groß, kann aber häufig einen wesentlichen Anteil bei höheren Temperaturen ausmachen (**Abb. 3b**).

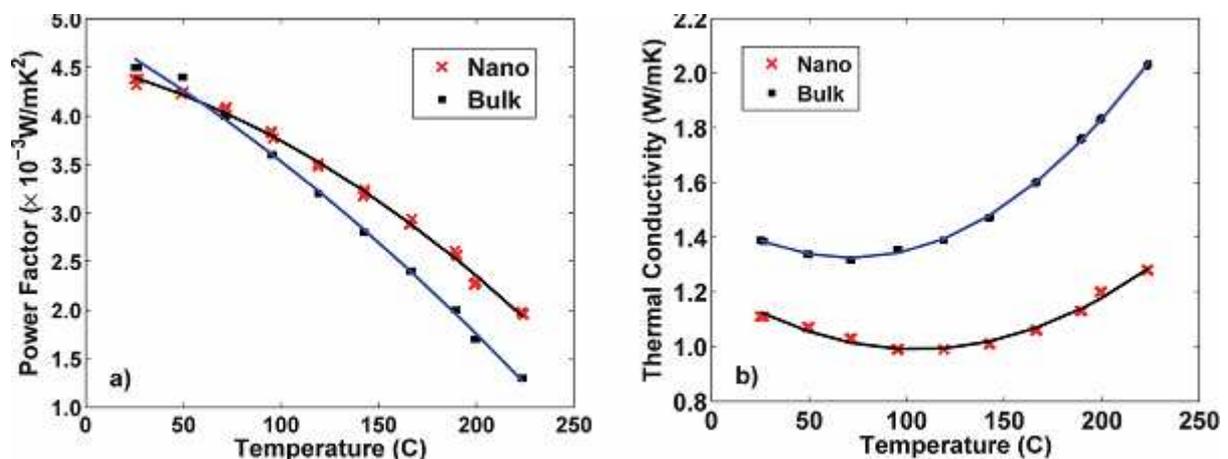


Abb. 3: a) Leistungsfaktor und b) Wärmeleitfähigkeit von bulk- und nc- $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.5$).⁴⁷ Der Leistungsfaktor des nanoskaligen Produkts ist höher bei höheren Temperaturen. Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit im Fall des Nanokomposits wird durch die Reduzierung des bipolaren Beitrags verursacht.

Das Phänomen des bipolaren Effekts ist mit der Existenz zweier Ladungsträgertypen, Elektronen und Löcher, verbunden. Bei hohen Temperaturen werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband thermisch angeregt, dabei bleibt die gleiche Anzahl an Löchern zurück. Die zwei Ladungsträgertypen verursachen eine Wärmeübertragung, selbst

wenn der elektrische Strom dabei gleich Null bleibt.⁴⁸ Die meisten TE Materialien sind in so hohem Grade dotiert, dass dieser Effekt nicht besonders stark ausgeprägt ist. Bei einigen Materialien kann der bipolare Effekt besonders bei hohen Temperaturen signifikant zu der gesamten Wärmeleitfähigkeit beitragen. Eine Möglichkeit den bipolaren Effekt zu reduzieren wurde am Beispiel von p-Bi_xSb_{2-x}Te₃⁴⁷ (x = 0.5) gezeigt. Es stellte sich heraus, dass die Elektronen an den zahlreichen Korngrenzen stärker als die Löcher gestreut wurden, was zur Reduktion des Elektronenbeitrags zu den Transporteigenschaften führt. Dabei wird bei höheren Temperaturen der Leistungsfaktor $S^2\sigma$ erhöht und die Wärmeleitfähigkeit verringert. Der Grund für die stärkere Elektronenstreuung wird zur Zeit intensiv erforscht.

1.5.2 Elektronentransport

Über den genauen Mechanismus des Elektronentransports in Nanostrukturen ist im Vergleich zum Wärmetransport deutlich weniger bekannt. Bislang gibt es keine wesentlichen Verbesserungen in den elektronischen Eigenschaften weder in Volumenmaterialien noch in den entsprechenden Nanostrukturen. Eine entscheidende Rolle beim Elektronentransport in Nanostrukturen spielen die Korngrenzen. Es wurde lange Zeit angenommen, dass die Ladungsträger genau so wie Phononen an den zahlreichen Korngrenzen stark gestreut werden. Dies sollte zur Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und folglich zu niedrigen ZT -Werten führen.^{49, 50}

Die elektrischen Eigenschaften können durch die Minimierung des Einflusses von Korngrenzen auf den Elektronentransport verbessert werden.⁴⁰ Es werden zur Zeit viele Untersuchungen der Mikrostruktur verschiedener Materialien durchgeführt sowie neue theoretische Modelle zum besseren Verständnis der Elektronenstreuungsprozesse an den Korngrenzen entwickelt. *Kanatzidis*⁵¹ machte wesentliche Fortschritte in diesem Bereich durch die Einführung von „*synergistic nanostructuring*“. Es wurde gezeigt, dass bei nanostrukturiertem PbTe mit eingebetteten *nanodots* (Pb und Sb) die Mobilität erhöht werden kann. Dadurch wurde ein fast doppelt so hoher ZT -Wert im Vergleich zum Volumenmaterial erzielt.

Korngrenzen können auch eine unterstützende Rolle beim *energy filtering* spielen. Da Elektronen mit niedriger Energie eine Abnahme des Seebeck-Koeffizienten bewirken, wurde eine Strategie des *energy filtering* zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen. Dabei wird der Beitrag der Elektronen mit niedriger Energie reduziert und schließlich der Seebeck-

Koeffizient erhöht. Dies hat *Shakouri*⁵² experimentell an InGaAs/InGaAlAs – Übergitterstrukturen bestätigt.

Eine neue Möglichkeit, eine bemerkenswerte Zunahme von ZT zu erreichen ist die Nutzung der Energie der Fremdatombänder zur Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten.⁵³ Bei Halbleitern bewirkt die Einführung von Fremdatomen zusätzliche energetische Zustände in der Bandlücke. Wenn solche Zustände in der Nähe der Leitungsband- oder der Valenzbandkante liegen, werden die Elektronen (oder Löcher) im Leitungs- oder Valenzband thermisch aktiviert und geleitet. In besonderen Fällen kann ein Energieniveau, das durch Fremdatome verursacht wird, im Leitungs- oder Valenzband liegen, was in einem Resonanzniveau und einem lokalen Maximum der elektronischen Zustandsdichte resultiert. Wenn das Fermi-Niveau nah an einer so genannten Störstelle liegt, führt es theoretisch zu einer Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten.

1.6 PGEC

Anfang der 90er wurde im Rahmen der weiteren Entwicklung neuer Technologien zur Kühlung und Energiewandlung eine neue Klasse an TE Materialien entdeckt. Diese Materialien basierten auf einer neuen Strategie, die „*phonon-glass electron-crystal*“ (PGEC) genannt wurde.

Die Strategie der PGEC, welche von *Slack*³⁵ eingeführt wurde, besteht in der Anwendung von Materialien mit glasähnlichen niedrigen Wärmeleitfähigkeitswerten als Thermoelektrika. PGEC-Materialien sollen neben den elektrischen Eigenschaften eines guten Einkristall-Halbleiters auch die Wärmeleitfähigkeit eines amorphen Materials besitzen. Ein wirkungsvolles TE Material sollte schwach gebundene Atome (so genannte „rattler“), die zur freien Bewegungen oder zu Schwingungen innerhalb eines begrenzten Volumens fähig sind, enthalten. Solche „rattler“ sind für eine effektive Phononenstreuung verantwortlich. Dies sollte zur erheblichen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit führen, ohne einen signifikanten Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit, die durch eine kovalent gebundene Grundstruktur mit chemischen Bindungen geringer Polarität ermöglicht wird, zu haben. So scheint es möglich zu sein, die Wärmeleitfähigkeit und den Ladungsträgertransport unabhängig voneinander zu optimieren.

Folglich wurde die Aufmerksamkeit auf solche komplizierten Strukturen wie Skutterudite und Zinkantimonide gelenkt, die in folgenden Kapiteln detailliert besprochen werden.

1.7 Kristallstruktur von Skutteruditen

Die allgemeine Formel von Skutteruditen ist MX_3 , wobei M ein Übergangsmetall der 9. Gruppe und X ein Phosphor-, Arsen-, oder Antimonatom darstellt. Verschiedene Substitutionen in der Struktur führten zu der großen Familie der Skutteruditbasierten Materialien, die allgemein als „Skutterudite“ bezeichnet werden.

Der Name „Skutterudit“ stammt von dem in der Natur vorkommenden Mineral, $CoAs_3$, das im Ort *Skuterrud* (Norwegen) gefunden wurde. Dank seinem hohen Leistungsfaktor $S^2\sigma$ wurden die binären Skutterudite wie $CoSb_3$ als potentielle Objekte für TE Untersuchungen angesehen. Allerdings ist ihre Wärmeleitfähigkeit (ca. 10 W/mK bei RT) ziemlich groß, was ihre Anwendung als TE Materialien begrenzt.

Der typische Vertreter der Skutterudite $CoSb_3$ besitzt eine kubische Struktur mit der Raumgruppe $Im\bar{3}$, die 32 Atome pro Elementarzelle enthält. Eine schematische Darstellung dieser Struktur ist in **Abb. 4** zu sehen. Die Skutterudit-Struktur kann als eine verzerrte ReO_3 -Struktur betrachtet werden.⁵⁴

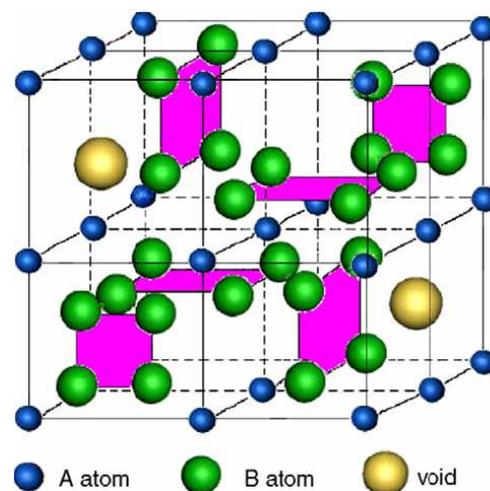


Abb. 4: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Skutteruditen. Co-Atome werden durch kleine blaue Kugeln und Sb-Atome durch große grüne Kugeln gekennzeichnet. Die zwei großen Lücken in der Struktur können mit Seltenerdmetallionen (große gelbe Kugeln) gefüllt werden.

In $CoSb_3$ bilden die Kobaltatome ein primitives kubisches Kristallgitter, während die Antimonatome in planaren Sb_4^{4-} -Ringen vorliegen, die sechs Oktanten füllen. Jedes Kobaltatom ist von sechs Antimonatomen umgeben, während jedes Antimonatom von zwei anderen Antimonatomen und zwei Kobaltatomen koordiniert ist.

Skutterudite besitzen eine große Elementarzelle, die aus schweren Atomen mit vergleichbarer Elektronegativität besteht. Diese kovalent gebundene Struktur enthält relativ große Lücken („voids“), die mit anderen, in der Regel großen Atomen gefüllt werden können. Die Atome in Lücken können als Elektronendonatoren oder –akzeptoren wirken, wobei durch teilweise Auffüllung der Lücken eine gewünschte Elektronenkonzentration erreicht werden kann. Schon *Slack* und *Tsoukala*⁵⁵ zeigten, dass solche Füllatome als Zentren der Phononenstreuung dienen können, was eine wesentliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Je kleiner und schwerer das Ion in der Lücke, desto höher die Fehlordnung, was zu kleinerer Gitterwärmeleitfähigkeit führt.

Skutterudite weisen viele isostrukturelle Verbindungen mit der allgemeinen Formel $A_xT_4E_{12}$ auf, wobei *A* ein Alkali-, Erdalkali-, oder häufig Schwermetall, *T* ein Übergangsmetall der 8. oder 9. Gruppe, und *E* ein Phosphor-, Arsen-, oder Antimonatom darstellt. Diese Verbindungen werden „gefüllte Skutterudite“ genannt.⁵⁶⁻⁵⁸

Die Wärmeleitfähigkeit in ungefüllten Skutteruditen kann allerdings durch die Nanostrukturierung effizient reduziert werden. Diese Strategie wird in der vorliegenden Arbeit am Beispiel von CoSb_3 angewandt.

1.8 Kristallstrukturen von Zink- und Cadmiumantimoniden

Die Entwicklung des PGEC-Konzeptes regte neue Ideen für die Synthese glasähnlicher Halbleiter mit schmalen Bandlücken an. Es wird angenommen, dass fehlgeordnete Atome für die effektive Phononenstreuung verantwortlich sind^{59, 60} Der Einfluss der Fehlordnung auf die Wärmeleitfähigkeit wurde für viele verschiedene Materialien untersucht. Die wichtigsten Verbindungsklassen dieser Studien sind Zinkantimonide und Cadmiumantimonide, deren Eigenschaften in diesem Abschnitt beschrieben werden.

Das Zn/Sb System bildet drei intermetallische Phasen, die sich in einem schmalen Bereich zwischen 50 und 60% Zn-Gehalt erstrecken.^{61, 62} ZnSb kristallisiert im CdSb -Typ⁶³ und ist bis 549 °C stabil. Analog zu ZnSb weist das Cd/Sb System eine CdSb -Phase auf, die bei 465 °C kongruent schmilzt. Die Struktur und die chemische Bindung in CdSb wurden bereits ausführlich untersucht.⁶⁴

Zn_4Sb_3 kommt in mehreren Modifikationen vor.⁶⁵ β - Zn_4Sb_3 weist einen erheblichen Fehl Ordnungsgrad auf und ist somit ein potentieller Kandidat für TE Anwendungen im Mitteltemperaturbereich. Die β -Phase existiert im Temperaturbereich von 260-765 K.

Oberhalb von 765 K existiert die γ -Modifikation, die sich bei weiterem Erhitzen in ZnSb und Zn zersetzt. Unterhalb von 260 K sind die α - und α' -Modifikationen vertreten.⁶⁶ Unter 260 K geht die fehlgeordnete β -Modifikation in die geordnete α -Modifikation über.⁶⁷ Die Daten zu der Struktur und der exakten Zusammensetzung der Zn_3Sb_2 sind bis jetzt kontrovers und unvollständig. Unter Druck sind alle drei Phasen ZnSb, Zn_4Sb_3 und Zn_3Sb_2 nicht stabil.⁶⁸ Analog zu Zn_4Sb_3 weist das Cd/Sb System eine „ Cd_4Sb_3 “-Phase auf. Diese ist der β - Zn_4Sb_3 -Struktur sehr ähnlich. Allerdings zeigt Cd_4Sb_3 im Vergleich zu Zn_4Sb_3 keine Polymorphie. Die letzten Einkristalluntersuchungen von *Zelinska*⁶⁹ zeigten eine rhomboedrische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$, welche die Zusammensetzung $\text{Cd}_{12.7}\text{Sb}_{10}$ aufweist. Diese Struktur besitzt eine höhere intrinsische strukturelle Fehlordnung im Vergleich zum β - Zn_4Sb_3 .

ZnSb und Zn_4Sb_3 sind Halbleiter mit kleinen Bandlücken und gehören zu den besten bekannten binären Thermoelektrika, die für den Mitteltemperaturbereich von 150 °C bis 400 °C geeignet sind. Bei 400 °C weist Zn_4Sb_3 mit $ZT \sim 1.3$ die höchste Gütezahl aller binären Thermoelektrika auf.¹⁸ Beide undotierte Halbleiter sowie undotiertes CdSb sind p-leitend.

Im Cd/Sb System werden die TE Untersuchungen meistens an festen Lösungen $\text{Zn}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_3$ ($0 < x < 4$) durchgeführt. Die TE Messungen an $\text{Zn}_{4-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_3$, mit $0.2 < x < 1.2$, zeigten verbesserte TE Eigenschaften im Vergleich zu β - Zn_4Sb_3 .⁶⁹

ZnSb weist einen großen Seebeck-Koeffizienten und eine passable Gütezahl auf.⁷⁰ Die Werte für den elektrischen Widerstand, den Seebeck-Koeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit sind größer im Vergleich zu Zn_4Sb_3 .⁷¹ Für nanoskaliges ZnSb (nc-ZnSb) wurde ein niedriger Wert für die Wärmeleitfähigkeit (0.9 W/mK), vergleichbar mit den Werten bester Thermoelektrika, gefunden.⁷² Da amorphe Materialien niedrige Wärmeleitfähigkeit zeigen, wurde amorphes $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ (*am*- $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$) bei hohem Druck synthetisiert und seine Eigenschaften untersucht.⁷³ Es wurde eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für *am*- $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ und kristallines β - Zn_4Sb_3 gefunden. Nach *Nolas* und *Goldsmid*⁷⁴ können amorphe Materialien erst gute TE Eigenschaften zeigen, wenn sie bei hohen Temperaturen stabil sind. Da *am*- $\text{Zn}_{41}\text{Sb}_{59}$ bei hohen Temperaturen nicht stabil ist, ist es für TE Anwendungen ungeeignet.

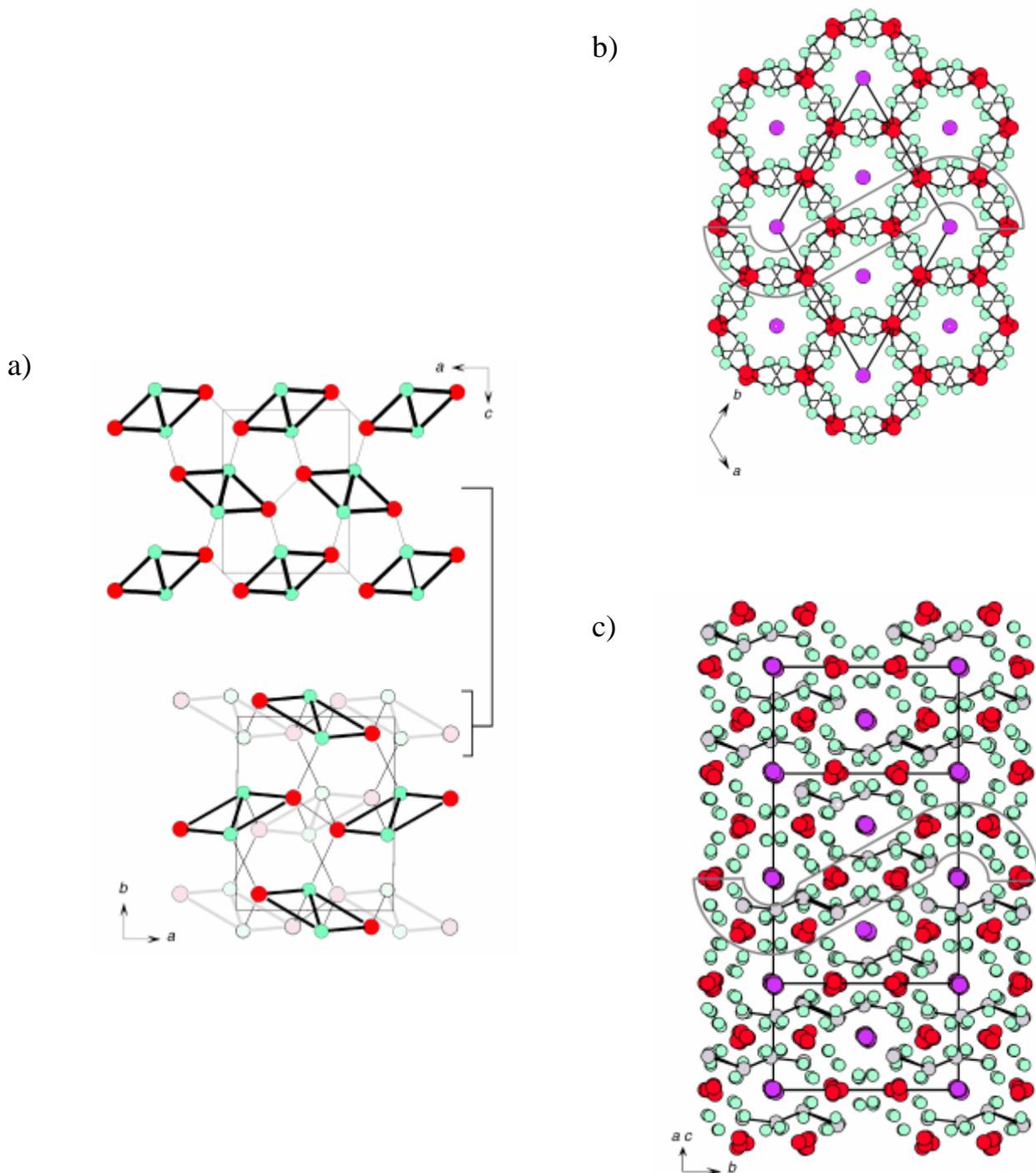


Abb. 5: Kristallstrukturen des a) orthorhombischen ZnSb , b) rhomboedrischen $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ und c) triklinen $\alpha\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, dabei sind als Zn (●), als Sb1 (●) und als Sb2 (●) gekennzeichnet.⁷⁶

Über die Struktur von orthorhombischem ZnSb (Raumgruppe $Pbca$) wurde bereits im Jahre 1948 berichtet.⁶³ Die Zn und Sb-Atome sind fünffach koordiniert, dabei jeweils von einem Atom gleicher und vier der anderen Sorte. Wie ZnSb besitzt auch Zn_4Sb_3 die gleiche

Hauptstruktureinheit (Zn_2Sb_2)⁷⁵ (**Abb. 5**). Die planaren Rhomboide treten in ZnSb getrennt auf oder bilden in Zn_4Sb_3 Zn_2Sb_2 -Ketten, was zu einer komplizierten Kanalstruktur führt. β - Zn_4Sb_3 weist eine rhomboedrische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ auf, während α - Zn_4Sb_3 eine trikline Struktur mit einer C-zentrierten metrisch monoklinen Elementarzelle ($C\bar{1}$) aufweist. Die C-zentrierte monokline Elementarzelle der Niedertemperaturmodifikation α - Zn_4Sb_3 enthält 26 Zn- sowie 20 Sb-Atome, die zur Zusammensetzung $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$ ($\text{Zn}_{3,9}\text{Sb}_3$) führen. Die rhomboedrische Elementarzelle von β - Zn_4Sb_3 wird aus 36 Zn^{2+} , 18 Sb^{3-} und 6 Sb_2^{4-} Ionen gebaut, die in der Zusammensetzung $\text{Zn}_{36}\text{Sb}_{30}$ ($\text{Zn}_{3,6}\text{Sb}_3$) resultiert.

Die Kristallstruktur von β - Zn_4Sb_3 ist in **Abb. 5b** dargestellt. Sie weist eine Zn-Atom-Sorte und zwei Sb-Atom-Sorten (Sb1 und Sb2 als Sb^{3-} und Sb_2^{4-} -Dimere) auf. *Snyder* und *Cargoni*¹⁹ haben die intrinsische strukturelle Fehlordnung der Zn-Atome in β - Zn_4Sb_3 experimentell nachgewiesen. Nach letzten Einkristallröntgenstrukturanalysen und Synchrotronpulverdaten sind die fehlgeordneten Zn-Atome auf drei interstitielle Positionen neben 90% besetzten Zn-Plätzen verteilt, was in einer Zusammensetzung von $\text{Zn}_{12,8}\text{Sb}_{10}$ verfeinert wird.^{60, 76} α - Zn_4Sb_3 ist metastabil und die thermodynamische Stabilität von β - Zn_4Sb_3 wird durch den hohen entropischen Beitrag der fehlgeordneten Zinkatome gewährleistet. Diese Zn-Atome auf den Zwischengitterplätzen sind Elektronendonoren und für den niedrigen Seebeck-Koeffizient verantwortlich.

Die Ursache der strukturellen Fehlordnung der Zn-Atome bleibt bis jetzt noch unklar. Nach *Cargoni*¹⁹ ist die statische Fehlordnung eine Folge der Mischung der Elementarzellen mit verschiedenen Konzentrationen von leeren Stellen und Defekten. Der Einfluss solcher Fehlordnung auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit in einem TE Material ist größer im Vergleich zu den Materialien, die viel kompliziertere Kristallstrukturen aufweisen.

Für β - Zn_4Sb_3 wurden relativ hohe Leistungsfaktorwerte mit einem Maximum bei 14 W/cmK bei 400 °C berichtet. Allerdings ist dieser Wert für ein Material mit hohem ZT -Wert im Vergleich zu Halb-Heussler-Legierungen (70 W/cmK bei 400 °C) sehr niedrig. Der Leistungsfaktor kann auch durch den Sauerstoffanteil bei den Zn_4Sb_3 -Proben beeinflusst werden. Dabei zeigen die Proben mit niedrigerem Sauerstoffgehalt höhere Leistungsfaktor-Werte, während die Wärmeleitfähigkeit nur mit Zunahme des Oxidationsgrads verringert werden kann.⁷⁷ Eine Dotierung von β - Zn_4Sb_3 mit Cd, Bi, Sn oder In zeigte keine wesentliche Verbesserungen der ZT -Werte.^{19, 67, 70, 79}

Der hohe ZT -Wert mit einem niedrigen Leistungsfaktor hängt mit dem „*phonon-glas*“-Verhalten von β - Zn_4Sb_3 zusammen und lässt sich auf die niedrige Wärmeleitfähigkeit von etwa 0.9 W/mK bei RT, auf Grund fehlgeordneter Zn-Atome, zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der TE Eigenschaften verschiedener Materialien hat man sich lange Zeit auf die Synthese von einkristallinen Materialien in Form fester Lösungen, die aus schweren Elementen bestehen, mit schmalen Bandlücken und verschiedenen Punktdefekten konzentriert. Mit der Bildung fester Lösungen wurde vor allem die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit angestrebt. Das Interesse neue Methoden und Konzepte zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien zu erforschen wurde nach theoretischen Arbeiten, die eine starke Verbesserung der Gütezahl bei nanostrukturierten dünnen Schichten vorhersagen, angeregt.

Nanostrukturierung eines Materials kann üblicherweise durch Mahlen und/oder Sintern sowie durch ein nasschemisches Verfahren erfolgen. Vorteilhaft sind gesinterte Proben, da eine niedrige Wärmeleitfähigkeit (Phononenstreuung an Korngrenzen) und ein höherer Leistungsfaktor (Filtern von Elektronen an Korngrenzen) durch die entstehende hohe Anzahl an Korngrenzen und Kontaktflächen zwischen Nanopartikeln erreicht werden. Es gibt zahlreiche Beispiele in der Literatur, die solche Erwartungen bestätigen. Zum Beispiel wurde beim Kombinieren der Mahl- und Sinterprozesse eine Verbesserung der ZT um 20% bei RT für nanoskaliges p-BiSbTe gegenüber aus BiSbTe-Legierung erhaltenen Stäben, gefunden. Diese starke Verbesserung der Gütezahl führte auf die viel niedrigere Wärmeleitfähigkeit und etwas erhöhten Leistungsfaktor des nanostrukturierten Materials im Vergleich zu den Stäben zurück. Die gleichzeitige Verbesserung dieser Kenngrößen wurde mit der Wirkung von Korngrenzen als Phononenstreuer und Elektronenfilter begründet.

Es gibt mehrere Mechanismen für die Maximierung der Gütezahl, die auf einer Erhöhung des Leistungsfaktors oder auf einer Reduktion der Wärmeleitfähigkeit beruhen. Ein grundlegendes Verständnis dieser Mechanismen soll daher durch die weitere Entwicklung von Synthesemethoden unterstützt werden. In den nächsten Kapiteln werden die aktuellen Herstellungsmöglichkeiten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Antimonide vorgestellt.

1.9 Synthesekonzepte von Antimoniden

1.9.1 Syntheseverfahren von Skutteruditen

Da die binären Skutterudite inkongruent schmelzen, wird das polykristalline Pulver durch eine Kombination aus Schmelz- und Temperverfahren gewonnen.⁷⁹ Festkörperreaktionen eignen sich ebenfalls gut zur Synthese binärer und ternärer Skutterudite. Die Nachteile dieser Methode sind allerdings verschiedene Verunreinigungen wie Sb und CoSb_2 und sehr lange Reaktionsdauer (über 18 Stunden).⁸⁰ Es ist auch schwierig Skutterudite in exaktem stöchiometrischen Verhältnis zu synthetisieren, da während der Synthese Sb verdampft. Eine Methode, die ohne Schmelzverfahren auskommt, ist mechanisches Legieren. Die Vorteile dieser Methode sind vor allem niedrige Prozesstemperaturen und eine einfache Kontrolle der Zusammensetzung, während Verunreinigungen durch Mahlzusätze oder Abrieb als Nachteile angesehen werden. *Yang*⁸¹ und *Kegao*⁸² berichteten über die Synthese von CoSb_3 durch mechanisches Legieren, bei der die Ausgangselemente in der Kugelmühle vermahlen wurden. Laut Pulverdiffraktogramm konnte kein reines CoSb_3 in der Kugelmühle erhalten werden. Stattdessen wurde eine Mischung aus Sb, CoSb_2 und CoSb_3 beobachtet. Durch Kombination von mechanischem Legieren und Tempern konnte das reine Produkt erhalten werden. Nanoskaliges CoSb_3 (nc- CoSb_3) hat sich nach zehn Stunden Mahlen thermisch zersetzt.⁸² *Ithon*⁸³ hat den Einfluss von Dauer und Geschwindigkeit des Mahlens auf die Synthese von CoSb_3 untersucht. Dabei hat er Unterschiede bei den Werten von Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Kombinationen der Mahlparameter festgestellt.

Viele Untersuchungen wurden an gesinterten Proben durchgeführt, da Sintern eine bessere Homogenität der Proben ergeben kann. Allerdings können Erwärmen oder Anwendung von Druck beim Sintern Fehlorderungen infolge des Verdampfens einiger Edukte oder deren Oxidation hervorrufen.⁸⁴

Als viel versprechende Methode zur Synthese von nanokristallinem CoSb_3 ist die solvothermale Synthese bekannt. Dabei werden die entsprechenden Halogenverbindungen in stöchiometrischem Verhältnis in Gegenwart eines Lösungs- und Reduktionsmittels in einem Autoklaven zusammengegeben. Diese Synthese wird vor allem bei viel tieferen Temperaturen gegenüber dem entsprechenden Volumenmaterial durchgeführt. *Mi*⁸⁵ hat neben TE Eigenschaften von nc- CoSb_3 den Reaktionsmechanismus der solvothermalen Synthese untersucht. Im Vergleich zu dem Mechanismus des mechanischen Legierens wird CoSb_2 nicht

als Zersetzungsprodukt bei der Synthese von CoSb_3 , sondern als Zwischenprodukt formuliert. *Toprak*²⁷ hat über den gleichen Syntheseweg nc- CoSb_3 mit dem bisher höchstem *ZT* -Wert 0.17 bei 611 K hergestellt.

1.9.2 Syntheseverfahren von Zink- und Cadmiumantimoniden

Die Synthese von ZnSb und Zn_4Sb_3 wurde mehrmals in der Literatur beschrieben. Dazu gehören mechanisches Legieren,⁷⁸ *gradient freeze*-Methode,⁸⁶ **Spark Plasma Sinterverfahren** (SPS),⁸⁷ Schmelzprozess im Vakuum,⁸⁸ *sinter-forging*-Technik.⁸⁹ Bei den Hochtemperatursynthesen wurden viele makro- und mikrostrukturelle Brüche oder eingeschlossene Blasen beobachtet. Diese und die Änderung der Zusammensetzung infolge des Verdampfens von Zn bei hoher Temperatur haben negativen Einfluss auf die Herstellung der reinen Phasen. Die Lösung dieses Problems wurde von *Ur*⁹⁰ vorgeschlagen, in dem die Festkörpersynthese bei verlängertem Tempern unterhalb der Schmelztemperatur durchgeführt wird.

Die Daten zur Herstellung der nanostrukturierten Zinkantimonide sind zur Zeit unzureichend. Zu den effizienten Methoden, die zur Herstellung der nanostrukturierten Materialien geeignet sind, gehört mechanisches Legieren (*MA*).⁹¹ *Ur*⁹² hat die Synthese von nanostrukturiertem Zn_4Sb_3 durch *MA* beschrieben. Dabei zeigte sich, dass die reine Zn_4Sb_3 -Phase nur aus Zn-reichen Ansätzen hergestellt werden kann, was von *Izard*⁷⁸, *Schlecht*³⁹ und *Triches*⁷² bestätigt wurde. Allerdings führen Verunreinigungen wie Zn und/oder ZnSb bereits in kleinen Mengen zur Verschlechterung der Gütezahl.⁷¹ Zn_4Sb_3 neigt ab etwa 200 °C unter Abgabe von elementarem Zink in die zinkärmere Phase ZnSb zu zerfallen.³⁶ Dieses Phänomen ist bei der Synthese des Zn_4Sb_3 aus aktivierten Elementen stärker ausgeprägt. Das deutet auf die Metastabilität des nanoskaligen Zn_4Sb_3 (nc- Zn_4Sb_3) bei RT und im Temperaturbereich der potentiellen Anwendungen hin. Die Synthese ausgehend von aktivierten Elementen bietet eine einfache Methode zur Herstellung von nc- Zn_4Sb_3 auch nc- ZnSb , die in kristallinem Produkt resultiert. Dabei werden die Synthesetemperatur und Reaktionsdauer wesentlich verringert.³⁹ Die Cadmiumantimonide werden durch freie Kristallisation der geimften Schmelze⁹³ oder aus Cd-reicher Schmelze⁶⁹ in einkristalliner oder polykristalliner⁹⁴ Form gewonnen.

2 Ergebnisse

2.1 Synthese von nanoskaligen Antimoniden

Eine signifikante Reduktion der Wärmeleitfähigkeit und die daraus folgende Verbesserung der Gütezahl ZT wird aufgrund der effizienten Streuung der Phononen an zahlreichen Korngrenzen der Nanopartikel erwartet. Die meisten Syntheseverfahren des Volumenmaterials führen jedoch zu unerwünschtem Kornwachstum. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die untersuchten Antimonide in Form von nanoskaligen Pulvern hergestellt und schließlich zu kompakten Presslingen verdichtet, um eine möglichst hohe Korngrenzenkonzentration zu erzielen.

Zur Darstellung von Nanopartikeln der TE Verbindungshalbleiter $ZnSb$, Zn_4Sb_3 , $CdSb$ und $CoSb_3$ wurden zwei verschiedene Synthesemethoden verwendet.

In Kapitel 2.1.1 wird die Synthese ausgehend von dem metallorganischen Precursor Tris(trimethylsilyl)-stiban $Sb(SiMe_3)_3$ und $ZnCl_2$, bzw. $CdCl_2$ und $CoCl_2$ behandelt, während sich Kapitel 2.1.2 mit der Herstellung der Partikel aus aktivierten Elementen beschäftigt.

Das Augenmerk wird hierbei auf die Unterschiede der Partikelgrößen und den Einfluss verschiedener Synthese- und Temperbedingungen (Lösungsmittel, Reaktionszeit und -temperatur) auf diese Eigenschaften gelegt.

2.1.1 Synthesen nanoskaliger Antimonide aus metallorganischen Precursoren

Für die Synthese verschiedener nanoskaliger Halbleiter kommt vor allem die metallorganische Synthese in Betracht. Dabei werden Vorläufer wie durch Lewis-Basen stabilisierte Metallalkyle, Metallhalogenide und -pseudohalogenide, silylierte Verbindungen und Single-Source-Vorläufer verwendet.^{95, 96} Diese erlauben eine Herstellung der nanoskaligen Halbleiter bei vergleichsweise niedriger Temperatur. Bei den metallorganischen Precursoren besteht allerdings Kontaminationsgefahr des entstehenden Halbleiters mit Thermolyseprodukten organischer Substituenten.

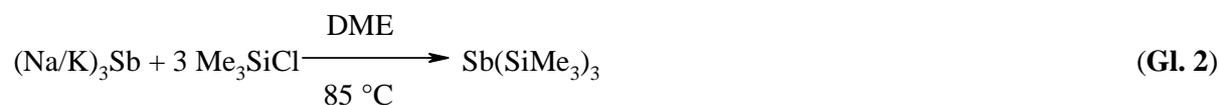
Metallorganische Single-Source-Precursoren weisen eine vorgebildete Metall-Nichtmetall-Bindung innerhalb des Moleküls auf und können unter geeigneten Bedingungen bei relativ niedrigen Temperaturen thermolysiert werden. Dieses Syntheseprinzip wird auch *bottom-up* Methode genannt, da die Partikel aus einzelnen Atomen bzw. Ionen aufgebaut werden.

Die Tris(trimethylsilyl)pnikogene $[E(\text{SiMe}_3)_3]$ ($E = \text{P},^{97} \text{As},^{98} \text{Sb},^{99,100} \text{Bi}^{101}$) sind bereits seit vielen Jahren bekannt und haben sich als einfache und zuverlässige Quellen für verschiedene Anwendungen erwiesen.¹⁰² Die sehr hohe Reaktivität und Empfindlichkeit gegen Luft, Wasser und Licht konnte durch Ersetzen der Trimethylsilylreste durch Triisopropylsilylreste am Pnikogenatom reduziert werden.¹⁰³ Verschiedene Kupfer-, Zink-, Cadmium-, Aluminium-, Gallium- oder Indiumpnikogenide^{96, 104-109} sind in der Literatur bekannt. *Fenske*¹⁰⁹ ist es gelungen $[\text{ZnI}_2\{\text{As}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ und $[\text{CdBr}_2\{\text{P}(\text{SiMe}_3)_3\}]_2$ in Form von Einkristallen zu synthetisieren. Die entsprechenden Halogenide reagieren unter Freisetzung von Me_3SiX (Dehalosilylierung) unter Ausbildung zusätzlicher inter- und intramolekularer Verknüpfungen. Bisher ist allerdings keine Synthese von Zink- bzw. Cadmiumantimoniden aus Single-Source-Precursoren bekannt.

Das Konzept für diese Art von Precursoren ist die Verwendung von $\text{Me}_3\text{Si-}$ als leicht flüchtige, chemisch inerte Abgangsgruppe. Die Abgangsgruppe kann zum einen die Struktur der Verbindungen stabilisieren und zum anderen die Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen in organischen Lösungsmitteln erhöhen.

Da die Größe und die Form der Partikel einen Einfluss auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften haben, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese der entsprechenden Antimonide durch Variation von Precursoren und Reaktionsparametern untersucht. Dabei wird besondere Aufmerksamkeit auf die Variation der Reaktionsparameter, wie Lösungsmittel, Temperatur und Zeit, gelegt.

Die Darstellung der Zink-, Cadmium- und Kobaltantimonide erfolgt durch die gemeinsame Thermolyse zweier Elementvorläufer. Als Zink-, Cadmium- und Kobaltverbindungen dienen die entsprechenden Chloride und als Antimonquelle Tris(trimethylsilyl)stiban. Das Stiban wird in einer zweistufigen Synthese hergestellt.¹¹⁰ Im ersten Schritt wird $(\text{Na/K})_3\text{Sb}$ aus einer Na/K-Legierung und Antimon-Pulver in 1,2-Dimethoxyethan (DME) synthetisiert (**Gl. 1**). Im zweiten Reaktionsschritt wird $(\text{Na/K})_3\text{Sb}$ mit Trimethylsilylchlorid (Me_3SiCl) zum Stiban umgesetzt (**Gl. 2**).



Aufgrund der Luft-, Licht- und Hydrolyseempfindlichkeit des Stibans wurden alle Schritte unter Luft- und Lichtausschluss durchgeführt.

2.1.1.1 Umsetzung von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$

Das Diamin *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ist als Ligand für verschiedene Metallionen bekannt. Es bildet stabile Komplexe mit Metallhalogeniden, vor allem mit Zinkchlorid sowie Kupfer(II)iodid und verleiht den Komplexen gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Daher wurde $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ zunächst als Edukt für die Synthese von ZnSb ausgewählt.

Die Umsetzung von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ verläuft bei 85 °C in DME unter Abspaltung von Me_3SiCl . Neben der Bildung von ZnSb entsteht durch thermische Zersetzung von nicht umgesetztem $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ elementares Antimon. Das feinkörnige, luftempfindliche röntgenamorphe Produkt wird schließlich 15 h bei 300 °C unter Argon getempert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (RPD) (Anhang, **Abb. 1a**) zeigt ein Gemisch von ZnSb und Sb. Nicht umgesetztes $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ setzt sich an der kalten Seite der Ampulle als leicht gelbliches Pulver ab. Vermutlich schirmt das TMEDA das Zn-Atom im Komplex stark ab, so dass die Reaktion mit dem ebenfalls sterisch schwer zugänglichen Sb-Atom verlangsamt wird und die Reaktionszeit in der gleichen Größenordnung wie der thermische Zerfall von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ liegt. Folglich stellt diese Syntheseroute keine Möglichkeit für die Erzeugung von reinem ZnSb dar. Bei den weiteren Synthesen wurde daher ZnCl_2 als Ausgangsverbindung verwendet.

2.1.1.2 Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in THF

Bei der Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis Zn:Sb = 1:1 in Tetrahydrofuran (THF) bei 65 °C bildet sich nach einem Farbumschlag von gelb über gelblich-braun zu dunkel-braun ein röntgenamorpher dunkel-brauner Niederschlag, dessen Charakterisierung aufgrund seiner Luftempfindlichkeit nicht möglich war. Das röntgenamorphe Pulver wurde schließlich 3.5 h bei 350 °C in dynamischem Vakuum getempert, um organische Lösungsmittelreste und überschüssiges ZnCl_2 zu entfernen. Das

entstehende schlecht kristalline ZnSb wurde bei weiterem Tempern unter gleichen Bedingungen im Laufe von 15 h wieder röntgenamorph (Anhang, **Abb. 1b**).

2.1.1.3 Umsetzung von ZnCl₂ mit Sb(SiMe₃)₃ in Toluol

Führt man die Umsetzung von ZnCl₂ und Sb(SiMe₃)₃ in stöchiometrischem Verhältnis Zn:Sb = 2:1 in Toluol bei 110 °C unter den gleichen Temperbedingungen durch, beobachtet man ebenso die Bildung eines röntgenamorphen Produktes (**1**). Nach der Zugabe des Stibans wurde ebenfalls eine Farbänderung von gelb über hell-braun nach dunkel-braun-grau beobachtet. Weiteres Tempern unter identischen Bedingungen resultiert in einem Gemisch von ZnSb und Sb. Diese Ergebnisse deuten weniger auf einen Lösungsmiteleinfluss, sondern auf zu hohe Reaktionstemperaturen beim Tempern hin.

Wenn das amorphe Pulver (**1**) direkt nach der Synthese 2 h bei 230 °C im Vakuum getempert wird, wird eine Mischung von ZnSb und Zn₄Sb₃ erhalten.

Um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen reines ZnSb entsteht, wurde das Gemisch aus ZnSb und Zn₄Sb₃ weitere 2 h im Vakuum bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich 236–250 °C getempert (**Tabelle 1**). Die Menge von Zn₄Sb₃ nimmt mit der Zeit ab, während die von ZnSb zunimmt. Mit steigender Reaktionstemperatur und –zeit zersetzt sich Zn₄Sb₃ zunehmend, oberhalb von 250 °C liegt leicht mit Zn₄Sb₃ verunreinigtes ZnSb als Produkt vor (Anhang, **Abb. 2a**). Das überschüssige Zink verdampft und setzt sich am kalten Ende der Ampulle ab.

Tabelle 1: Temperbedingungen bei der Synthese von nc-ZnSb.

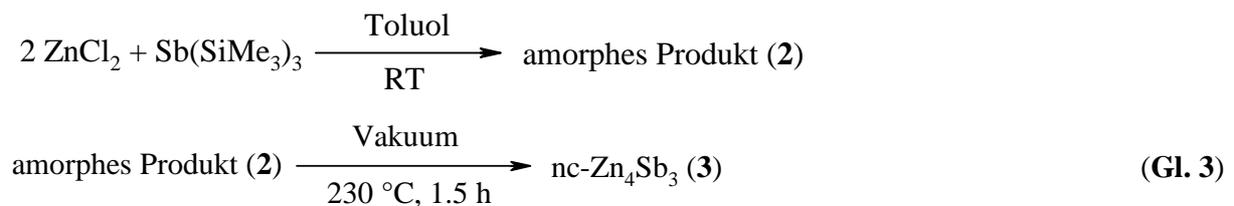
Reaktionszeit [h]	Reaktionstemperatur [° C]	Produkte
2	236	Zn ₄ Sb ₃ , ZnSb
2	238	Zn ₄ Sb ₃ , ZnSb
2	240	Zn ₄ Sb ₃ , ZnSb
2	245	Zn ₄ Sb ₃ , ZnSb
2	250	ZnSb*

*leicht mit Zn₄Sb₃ verunreinigt

Als Volumenmaterial zerfällt Zn_4Sb_3 ab etwa $200\text{ }^\circ\text{C}$ unter Abgabe von elementarem Zink in die zinkärmere ZnSb -Phase. Bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ liegt bereits die reine ZnSb -Phase vor.³⁶ In der vorliegenden Arbeit wurde bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ eine nahezu vollständige Zersetzung des nc- Zn_4Sb_3 beobachtet.

2.1.1.4 Synthese von nc- Zn_4Sb_3 aus metallorganischen Precursoren in Toluol

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen könnte Aufschlüsse über den Reaktionsvorgang geben. Die Reaktionstemperatur und die Abkühlrate spielen bei der Synthese von Zn_4Sb_3 eine entscheidende Rolle. Nach der Umsetzung in Toluol wurde das röntgenamorphe Produkt (2) 1.5 h bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ in dynamischem Vakuum gehalten und anschließend schnell unter Schutzgas auf RT abgekühlt (Gl. 3). Durch schnelles Abkühlen des Produktes kann die Bildung der ZnSb -Phase vermieden werden.¹¹¹



Die Morphologie und die Kristallinität der Zn_4Sb_3 -Partikel (3) wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

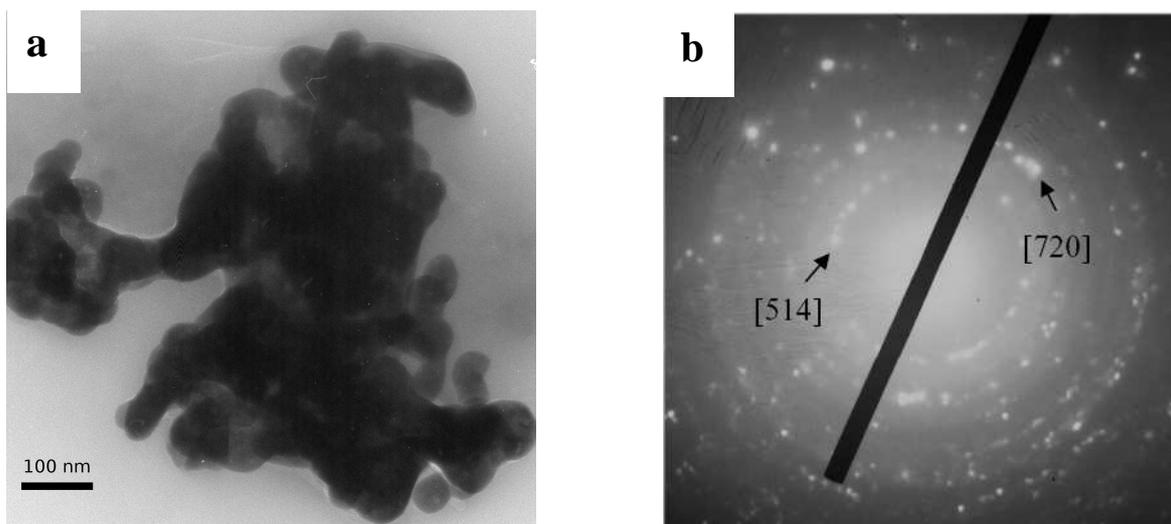


Abb. 6: a) TEM-Aufnahme und b) Elektronenbeugung von nc- Zn_4Sb_3 (3) ($d = 60\text{ nm}$), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol.

Die TEM-Aufnahme, die in **Abb. 6** dargestellt ist, lässt stark aggregierte Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 60 nm erkennen. Einzelne Partikel sind kaum erkennbar und bilden große Agglomerate. Das Beugungsbild (**Abb. 6b**) deutet auf eine polykristalline Probe hin und lässt sich Zn_4Sb_3 zuordnen.

Von dem erhaltenen Pulver (**3**) wurde ein RPD aufgenommen (**Abb. 7**).

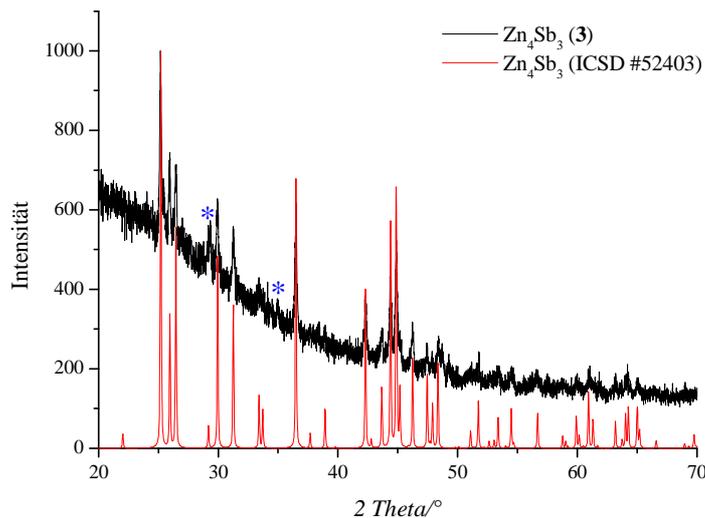
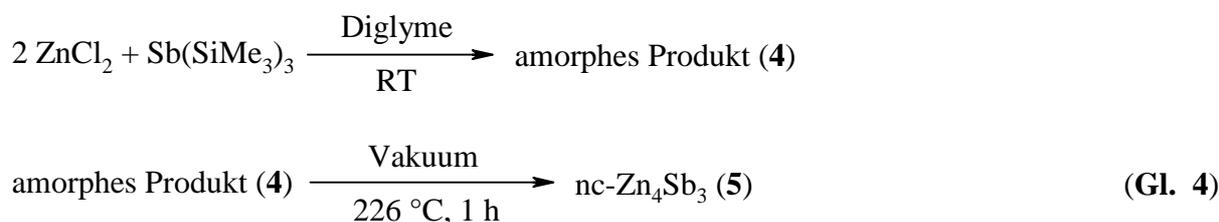


Abb. 7: RPD von nc- Zn_4Sb_3 (**3**) ($d = 46$ nm), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol. Mit * sind Reflexe von ZnSb (ICSD #55403) gekennzeichnet.

Beim Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm für Zn_4Sb_3 (ICSD #52403, $a = 12.233$ Å, $c = 12.428$ Å, $V = 1610.64$ Å³) wurde eine Übereinstimmung festgestellt. Aus dem RPD wurden die Gitterkonstanten $a = 12.236$ (4) Å, $c = 12.426$ (3) Å und das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}c$) $V = 1611.2$ (7) Å³ bestimmt. Das Produkt enthält zusätzlich ZnSb (**Abb. 7**). Trotz guter Kristallinität ist der Untergrund bei kleinen Winkeln relativ hoch. Dies könnte auf einen möglichen amorphen Anteil der Probe hinweisen. Verunreinigungen durch Edukte können nicht ausgeschlossen werden, obwohl das erhaltene Pulver mehrmals mit Toluol gewaschen wurde. Die Berechnung der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 46 nm, welche in guter Übereinstimmung mit der mittels TEM gemessenen Partikelgröße steht.

2.1.1.5 Synthese von nc-Zn₄Sb₃ aus metallorganischen Precursoren in Diglyme

Die entsprechende Synthese von Zn₄Sb₃ in Diethylglykoldimethylether (Diglyme) läuft bei etwas tieferen Temperaturen im Gegensatz zu der in Toluol vollständig ab. Die Umsetzung von ZnCl₂ und Sb(SiMe₃)₃ erfolgt bei RT (Gl. 4) und führt über eine Verfärbung der Reaktionslösung von gelb über gelborange, hell-braun nach dunkel-braun-grau zur Bildung eines feinen dunkel-braun-grauen luftempfindlichen Pulvers (4). Das Pulver (4) wurde anschließend getempert.



Bereits nach 1 h bei 226 °C wurde Zn₄Sb₃ (5) in Form von feinkristallinem grauem Pulver erhalten. Das phasenreine Produkt konnte erst durch die Verwendung des stöchiometrischen Verhältnisses Zn:Sb = 2:1 erhalten werden. Das überschüssige ZnCl₂ lässt sich beim Tempern leicht vom Produkt abtrennen. In Abb. 8 ist das RPD von nc-Zn₄Sb₃ dargestellt. Die gemessenen Daten stimmen mit den Daten aus dem berechneten Diffraktogramm (ICSD # 52403, a = 12.233 Å, c = 12.428 Å, V = 1610.64 Å³) überein. Aus dem RPD wurden die Gitterkonstanten bestimmt a = 12.229 (1) Å, c = 12.423 (1) Å und das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}c$) V = 1608.9 (2) Å³.

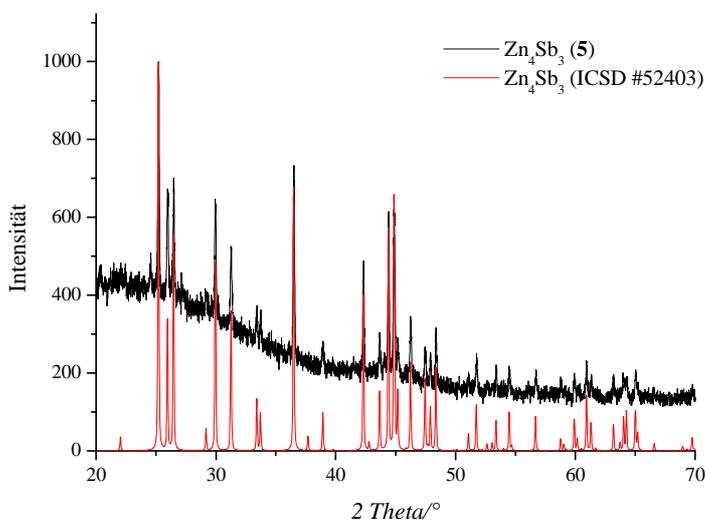


Abb. 8: RPD von nc-Zn₄Sb₃ (5) (d = 62 nm), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl₂ und Sb(SiMe₃)₃ in Diglyme.

Die Berechnung der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 62 nm.

2.1.1.6 Synthese von nc-ZnSb aus metallorganischen Precursoren in Diglyme

Die Synthese von nc-ZnSb erfolgt analog zur Reaktion in **Gl. 4**. Während der Reaktion wurde der gleiche Farbumschlag beobachtet. Ein wesentlicher Unterschied liegt darin, dass der amorphe Niederschlag (**6**) unter gleichen Bedingungen länger getempert und langsam auf RT abgekühlt wurde. Das hellgraue fein kristalline Pulver (**7**) wurde nach 2 h Tempern bei 226 °C im dynamischen Vakuum erhalten. Die TEM-Aufnahme von ZnSb (**7**) (**Abb. 9a**) zeigt gut kristalline Partikel. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 40 nm.

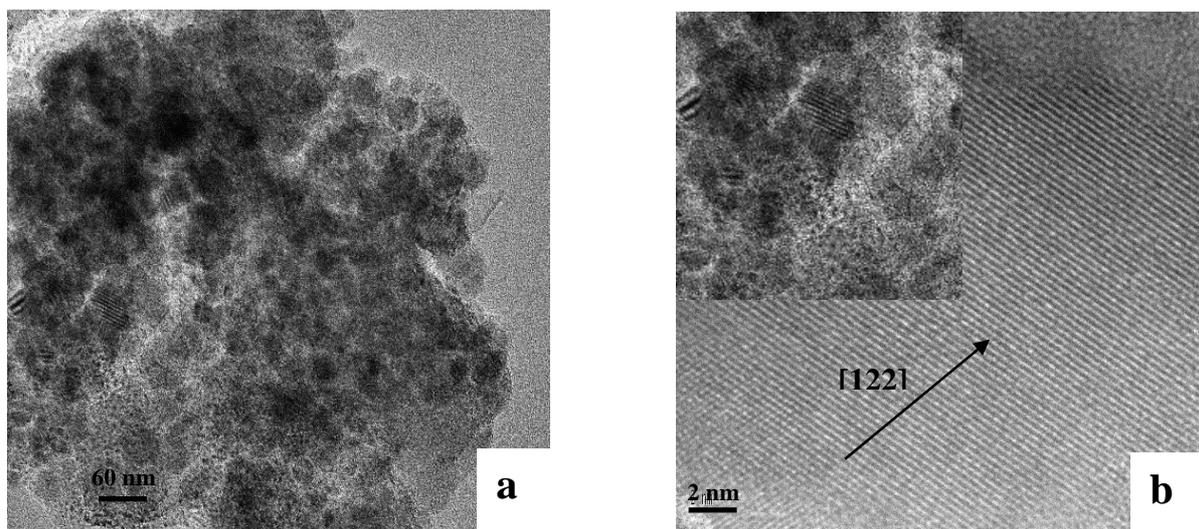


Abb. 9: a) TEM-Aufnahme und b) HRTEM-Aufnahme einzelner Partikel von nc-ZnSb (**7**) ($d = 40$ nm), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme.

Es sind viele kleine Partikel erkennbar, die große Agglomerate bilden. Eine HRTEM-Aufnahme (**Abb. 9b**) zeigt die gute Kristallinität der Probe. Es wurden keine amorphen Bereiche in der Probe gefunden. Das gemessene RPD von nc-ZnSb (**Abb. 10**) deutet ebenso auf die gute Kristallinität der Probe hin und stimmt mit dem berechneten RPD (ICSD #55403, $a = 6.204 \text{ \AA}$, $b = 7.741 \text{ \AA}$, $c = 8.098 \text{ \AA}$, $V = 388.88 \text{ \AA}^3$) überein. Für das hier synthetisierte ZnSb (**7**) wurden die Gitterkonstanten bestimmt: $a = 6.201 (8) \text{ \AA}$, $b = 7.738 (2) \text{ \AA}$, $c = 8.094 (1) \text{ \AA}$ und das Volumen der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe

$Pbca$) $V = 388.38 (8) \text{ \AA}^3$. Die Berechnung der Partikelgröße mittels Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt einen Wert von 37 nm, was mit dem mittels TEM gemessenen Wert übereinstimmt.

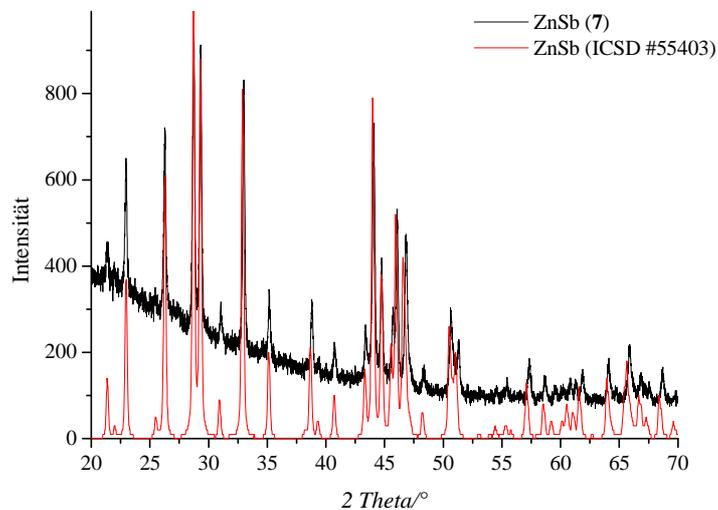


Abb. 10: RPD von nc-ZnSb (7) ($d = 37$ nm), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme.

Um die Bildung von ZnSb näher zu untersuchen, wurde das amorphe Produkt (6) eine kürzere Zeit unter gleichen Bedingungen getempert und danach langsam auf RT abgekühlt.

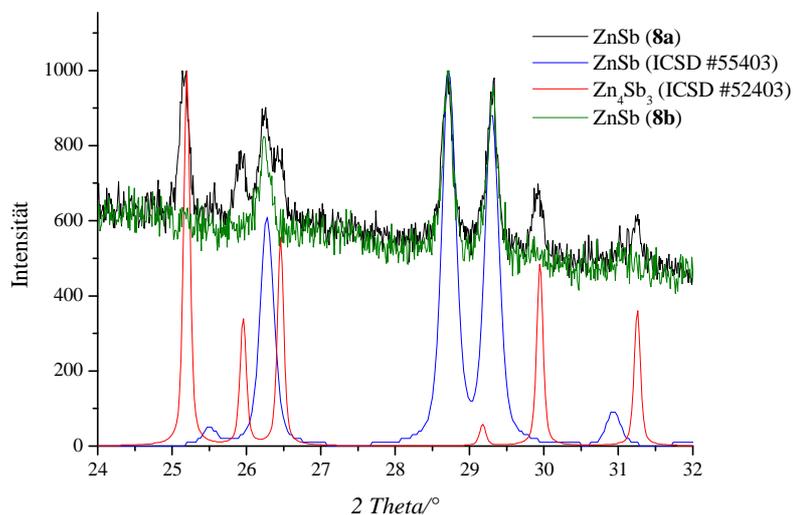


Abb. 11: RPD von einem Gemisch aus ZnSb und Zn_4Sb_3 (8a) und von nc-ZnSb (8b) hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme.

Nach 1.5 h Tempern bei 226 °C im dynamischen Vakuum wurde ein Gemisch von ZnSb und Zn_4Sb_3 (8a) erhalten (Abb. 11) Das vollständige RPD ist im Anhang (Abb. 2b) dargestellt. Erst nach 6 h weiterem Tempern, jeweils 2 h bei 230, 238 und 245 °C, and anschließendem

langsamen Abkühlen wurde kristallines ZnSb (**8b**) erhalten. Wie im RPD (**Abb. 11**) zu sehen ist, bildet sich zunächst ein Gemisch aus ZnSb und Zn₄Sb₃ (**8a**). Dies weist auf die Bildung von Zn₄Sb₃ im ersten Schritt der Reaktion hin, das sich bei weiterem Tempern und der Erhöhung der Temperatur zersetzt. Das überschüssige Zink dampft ab und setzt sich am kalten Ende der Ampulle ab.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Mechanismus der ZnSb-Bildung zu untersuchen, wurde der amorphe Niederschlag (**6**) jeweils 2 h bei den Temperaturen 226, 228 und 234 °C im dynamischen Vakuum getempert und jedes Mal schnell auf RT abgekühlt. Nach jeweils 2 h wurde ein RPD aufgenommen und stets eine nicht identifizierbare **Zwischenphase (ZP)** beobachtet. Weiteres Tempern führte zu einem Gemisch von ZnSb und Zn₄Sb₃, das nach 80 min bei 236 °C vollständig in die ZnSb-Phase überführt wurde.

2.1.1.7 Untersuchung der Bildung der unbekanntenen Zwischenphase

Die unbekanntene Zwischenphase wurde bei der Umsetzung von ZnCl₂ mit Sb(SiMe₃)₃ im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 sowohl in Toluol als auch in Diglyme beobachtet. In **Tabelle 2** sind die Temperbedingungen dargestellt, unter welchen diese Phase auftrat.

Tabelle 2: Synthesebedingungen zur Bildung der unbekanntenen Zwischenphase.

Lösungsmittel	Diglyme			Toluol	
	1. Tempersschritt	220 °C 30 min	226 °C 90 min	226 °C 30 min	200 °C 120 min
Produkte	ZP	ZP , ZnSb, Zn ₄ Sb ₃	ZP , ZnSb	ZP , ZnCl ₂	ZP , ZnSb, Zn ₄ Sb ₃
Abkühlrate	langsam	schnell	langsam	langsam	schnell
2. Tempersschritt	223 °C 30 min	226 °C 40 min	226 °C 40 min	250 °C 120 min	229 °C 25 min
Produkte	ZP , ZnSb	ZnSb, Zn ₄ Sb ₃	ZnSb	ZP , ZnSb, Sb	ZP , ZnSb, Zn ₄ Sb ₃
Abkühlrate	langsam	schnell	langsam	langsam	schnell

Bei der Untersuchung der Bildung der unbekannt Phase wurden Temperdauer und Abkühlrate variiert, wobei die gezielte Kristallisation einer der beiden Phasen (ZnSb oder Zn_4Sb_3) nicht angestrebt wurde. Für sämtliche Temperuntersuchungen wurde das in Toluol und Diglyme synthetisierte röntgenamorphe Produkt aus derselben Umsetzung verwendet. Die entsprechenden röntgenamorphen (RA) Produkte werden als RA-Diglyme und RA-Toluol bezeichnet.

Beim Tempern des nach der Umsetzung in Diglyme entstandenen Produktes für 30 min bei 220 °C wurde zunächst die Bildung der unbekannt Phase (ZP1-Diglyme) festgestellt (Abb. 12a).

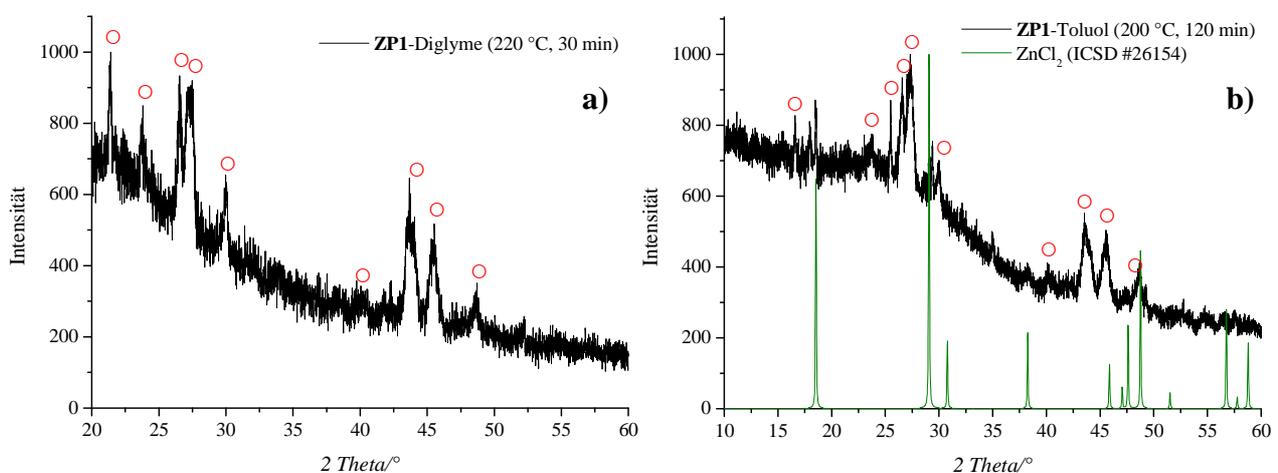


Abb. 12: RPD von a) ZP1-Diglyme, hergestellt beim Tempern des RA-Dyglyme für 30 min bei 220 °C und b) ZP1-Toluol, hergestellt beim Tempern des RA-Toluol für 120 min bei 200 °C. ZP1-Diglyme und ZP1-Toluol wurden nach dem langsamen Abkühlen auf RT erhalten. RA-Diglyme und RA-Toluol wurden nach der Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis $\text{Zn}:\text{Sb} = 2:1$ im entsprechenden Lösungsmittel (Diglyme oder Toluol) synthetisiert. Mit \circ sind Reflexe der unbekannt Phase ZP gekennzeichnet.

Die gleiche Phase (ZP1-Toluol) wurde beim Tempern des röntgenamorphen Niederschlags, welches bei der Umsetzung in Toluol entstanden ist, nach 120 min bei 200 °C beobachtet (Abb. 12b). Im RPD sind zudem Reflexe von ZnCl_2 zu sehen.

Nach weiterem Tempern des ZP1-Diglyme für 30 min bei 223 °C und langsamem Abkühlen im Ofen auf RT wurde neben der unbekannt Phase (ZP1a-Diglyme) auch eine gut kristalline ZnSb -Phase erhalten (Abb. 13a). Das weitere Tempern des ZP1-Toluol erfolgte 120 min bei 250 °C, um ZnCl_2 komplett aus dem Produkt zu entfernen und um die Umwandlung der unbekannt Phase bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Vom erhaltenen Produkt (ZP1a-Toluol) wurde nach dem langsamen Abkühlen im Ofen auf RT ein

RPD aufgenommen. Die unbekannte Phase wurde nicht gefunden, sondern ZnSb und Sb, welches als Zersetzungsprodukt von ZnSb auftritt (**Abb. 13b**).

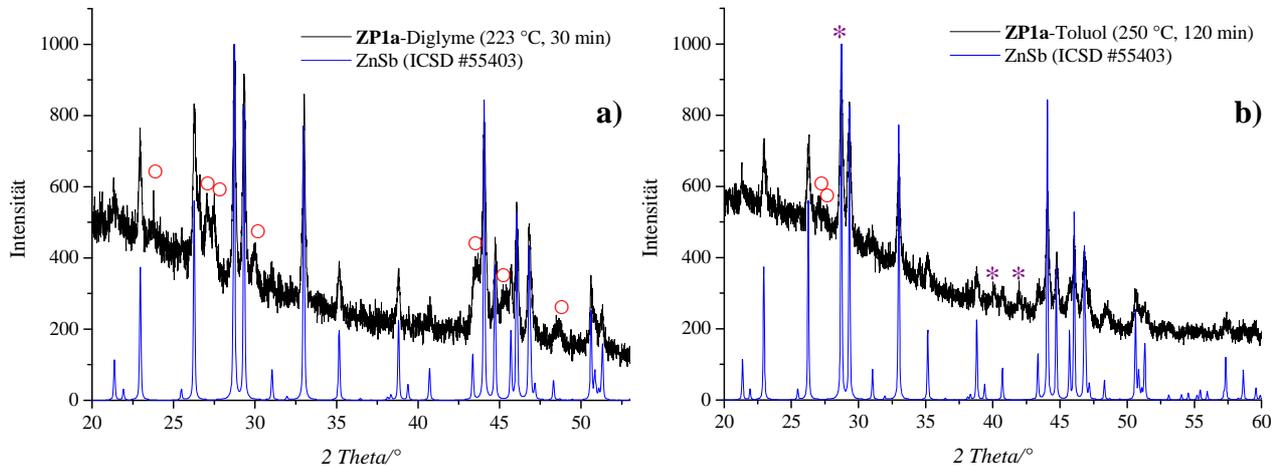


Abb. 13: RPD von a) ZP1a-Diglyme, hergestellt beim nachfolgenden Tempern des ZP1-Diglyme für 30 min bei 223 °C und b) ZP1a-Toluol, hergestellt beim nachfolgenden Tempern des ZP1-Toluol für 120 min bei 250 °C. ZP1a-Diglyme und ZP1a-Toluol wurden nach dem langsamen Abkühlen auf RT erhalten. Mit * sind Reflexe von Sb (ICSD #9859) und mit ○ Reflexe der unbekannter Phase gekennzeichnet.

Da bei der Verwendung beider Lösungsmittel (Toluol und Diglyme) stets ZnSb entstand, wurde der Einfluss der Abkühlrate auf die Bildung des Reaktionsproduktes untersucht.

In beiden Fällen führte das langsame Abkühlen der Reaktionsmasse zur Kristallisation der thermodynamisch stabilen Phase (ZnSb). Der Einfluss der schnellen Abkühlrate auf die Bildung und Umwandlung der unbekannt Phase ist in **Tabelle 2** ebenfalls in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel dargestellt. Das Tempern des **RA-Diglyme** für 90 min bei 226 °C mit anschließendem schnellem Abkühlen auf RT führte zur Bildung eines Gemisches (**ZP2-Diglyme**) von **ZP**, ZnSb und Zn₄Sb₃ (**Abb. 14c**). Etwas kürzere Temperzeit (70 min) bei der gleichen Temperatur (226 °C) für **RA-Toluol** mit folgendem schnellem Abkühlen resultierte ebenfalls in einem Gemisch (**ZP2-Toluol**) von **ZP**, ZnSb und Zn₄Sb₃ (**Abb. 14a**). Da die Kristallinität des aus **RA-Toluol** entstandenen Reaktionsproduktes geringer als die des aus **RA-Diglyme** war, wurde die Reaktionstemperatur zur weiteren Kristallisation von **ZP2-Toluol** auf 229 °C erhöht. Dies führte, wie erwartet, zur verbesserten Kristallinität des erhaltenen Gemisches (**ZP2a-Toluol**) von ZnSb und Zn₄Sb₃ (**Abb. 14b**). Durch kurzes

Tempern (25 min) und nachfolgendes schnelles Abkühlen des Pulvers ließ sich die vollständige Zersetzung des Zn_4Sb_3 vermeiden.

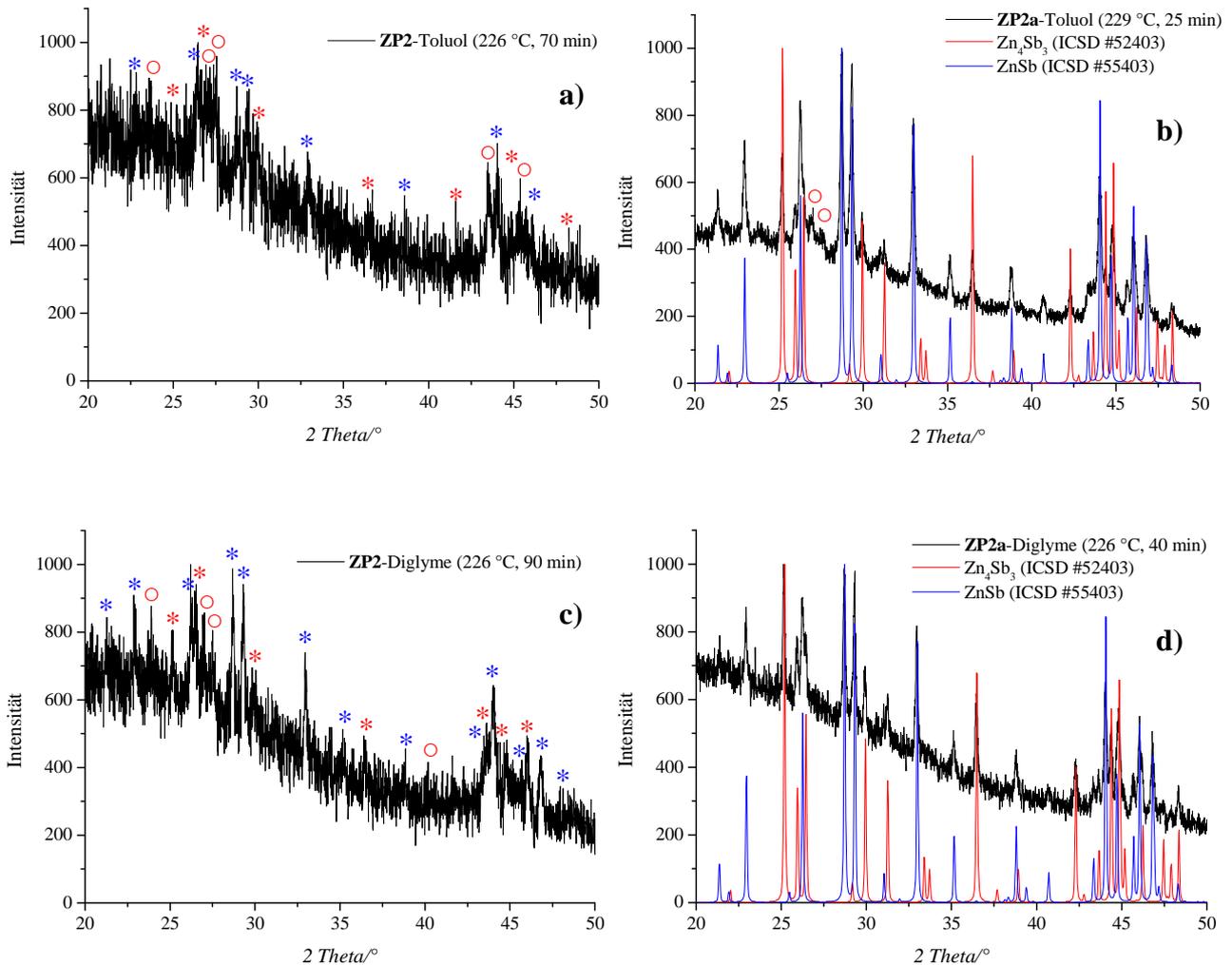


Abb. 14: RPD von a) ZP2-Toluol, hergestellt beim Tempern des RA-Toluol für 70 min bei 226 °C;
 b) ZP2a-Toluol, hergestellt beim nachfolgenden Tempern des ZP2-Toluol für 25 min bei 229 °C;
 c) ZP2-Diglyme, hergestellt beim Tempern des RA-Diglyme für 90 min bei 226 °C und
 d) ZP2a-Diglyme, hergestellt beim nachfolgenden Tempern des ZP2-Diglyme für 40 min bei 226 °C.

RA-Diglyme und RA-Toluol wurden nach der Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis $\text{Zn}:\text{Sb} = 2:1$ in entsprechendem Lösungsmittel (Diglyme oder Toluol) synthetisiert. ZP2- und ZP2a-Toluol sowie ZP2- und ZP2a-Diglyme wurden nach dem schnellen Abkühlen auf RT erhalten. Mit \circ sind Reflexe der unbekannt Phase ZP, mit * Reflexe von ZnSb (ICSD #55403) und mit * Reflexe von Zn_4Sb_3 (ICSD #52403) gekennzeichnet.

Das weitere Tempern des aus RA-Diglyme erhaltenen Gemisches für 40 min bei 226 °C mit anschließendem schnellem Abkühlen führte ebenfalls zur Bildung von ZnSb und Zn_4Sb_3 (ZP2a-Diglyme) (Abb. 14d).

Die Erhöhung der Temperatur von 220 auf 226 °C beim ersten Tempersschritt des **RA-Diglyme** gefolgt vom langsamen Abkühlen des Reaktionsproduktes (**ZP3-Diglyme**) zeigte eine fortgeschrittene Kristallisation des ZnSb neben der Bildung der unbekanntenen Phase (**Abb. 15a**). Das weitere Tempern bei der gleichen Temperatur für weitere 40 min, gefolgt von langsamem Abkühlen führte zur reinen ZnSb-Phase (**ZP3a-Diglyme**) (**Abb. 15b**). In beiden RPD wurden zudem keine Reflexe von Zn_4Sb_3 beobachtet. Dies deutet, wie in den oben beschriebenen Fällen, auf den wesentlichen Einfluss der Abkühlrate auf die Bildung des Endproduktes hin.

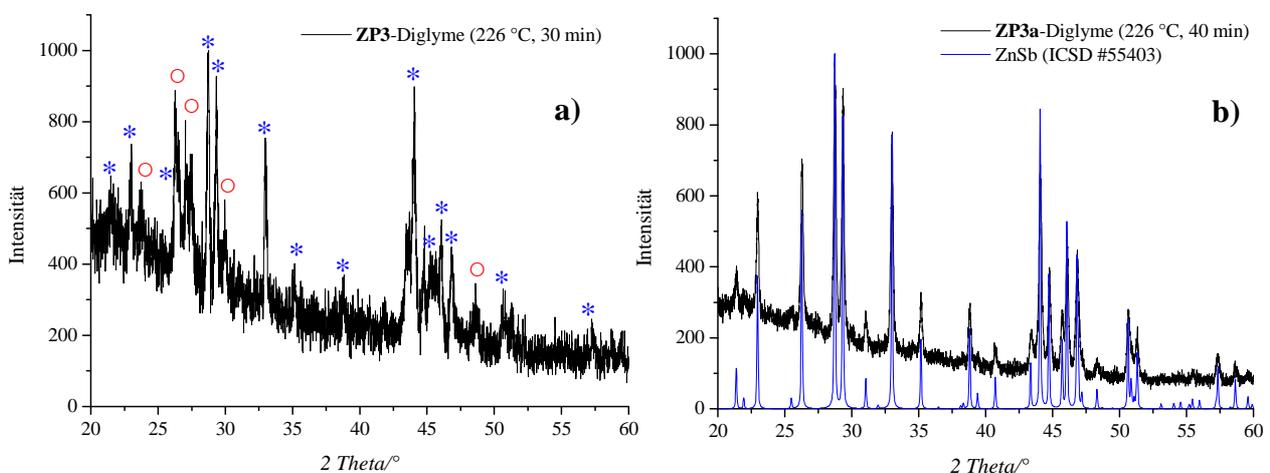


Abb. 15: RPD von a) **ZP3-Diglyme**, hergestellt beim Tempern des **RA-Diglyme** für 30 min bei 226 °C und b) **ZP3a-Diglyme**, hergestellt beim nachfolgenden Tempern der **ZP3-Diglyme** für 40 min bei 226 °C. **RA-Diglyme** wurde nach der Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis $\text{Zn}:\text{Sb} = 2:1$ in Diglyme synthetisiert. **ZP3-** und **ZP3a-Diglyme** wurden nach dem langsamen Abkühlen auf RT synthetisiert. Mit ○ sind Reflexe der unbekanntenen Phase, mit * Reflexe von ZnSb (ICSD #55403) gekennzeichnet.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass die Bildung der unbekanntenen Phase während des ersten Tempersschritts unabhängig von dem bei der Umsetzung eingesetzten Lösungsmittel ist. In Abhängigkeit von der ausgewählten Abkühlrate wurde zudem die Bildung von ZnSb oder des Gemisches von ZnSb und Zn_4Sb_3 beobachtet.

2.1.1.8 Umsetzung von CdCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$

Bei der Synthese von nanoskaligem CdSb (nc-CdSb) wurde ebenfalls der Einfluss des Lösungsmittels und der Temperbedingungen untersucht. Diglyme hat sich auch hier als ein geeignetes Lösungsmittel erwiesen. Anfangs wurde die Umsetzung von CdCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme bei 170 °C durchgeführt. Das amorphe Produkt (**10**) wurde schließlich 1 h bei 300 °C unter Argon getempert. Im RPD wurden nur Antimonreflexe beobachtet. Dies deutet auf eine zu hohe Reaktionstemperatur hin, was zur Zersetzung von CdSb in die Elemente führt. Auf Grund des hohen Dampfdrucks von Cd unter den experimentellen Bedingungen konnte im amorphen Produkt kein elementares Cd nachgewiesen werden.

Als nächstes wurde das nach der obigen Synthese erhaltene Produkt (**10**) 30 min bei 200 °C im dynamischen Vakuum getempert. Im RPD wurde ein schlecht kristallines Gemisch von einer unbekanntem Zwischenphase, CdCl_2 und CdSb beobachtet (Anhang, **Abb. 3**). Weiteres Tempern (3 h) im Vakuum führte zur Amorphisierung des CdSb.

2.1.1.8.1 Synthese von nc-CdSb aus metallorganischen Precursoren in Diglyme

Die Umsetzung von CdCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in Diglyme bei 170 °C führte direkt zur Bildung einer unbekanntem Zwischenphase (**Abb. 16a**).

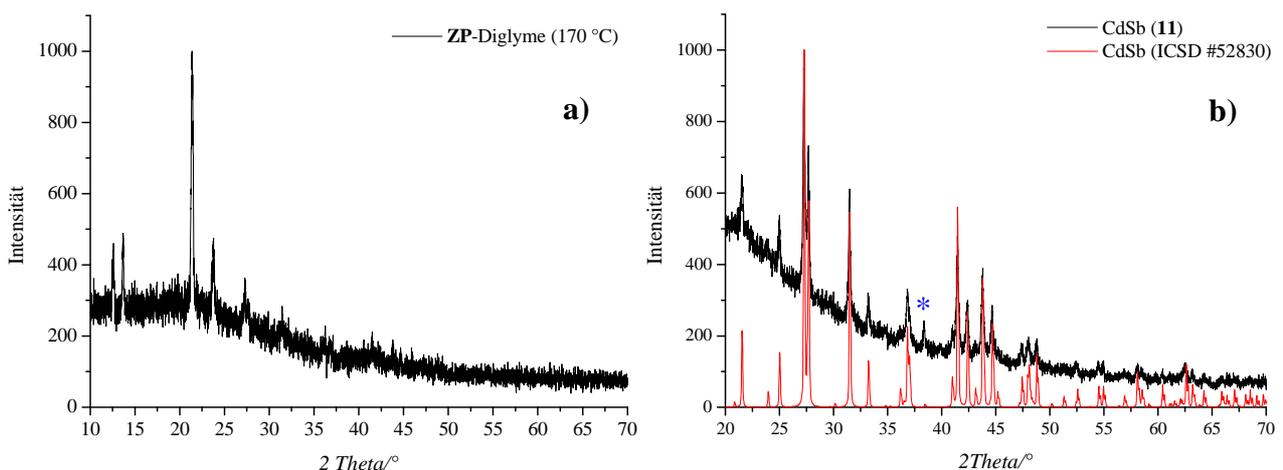


Abb. 16: RPD von a) unbekannter Zwischenphase (ZP-Diglyme (170 °C)) und b) nc-CdSb (**11**) ($d = 40\text{ nm}$), hergestellt durch die Umsetzung von CdCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme. Mit * ist Reflex von Cd (ICSD #619639) gekennzeichnet.

Der langsame Farbumschlag von gelb über gelborange, orange-braun nach dunkelbraun-grau wurde nach der Zugabe des $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ sofort beobachtet. Der entstandene graue Niederschlag (**10**) wurde mehrmals mit H_2O und EtOH gewaschen und mittels TEM und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Es handelte sich um gut kristallines nc-CdSb (**11**). Aus dem entsprechenden RPD (**Abb. 16b**) wurde eine gute Übereinstimmung des gemessenen Pulverdiffraktogramm mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm (ICSD #52830, $a = 6.469 \text{ \AA}$, $b = 8.251 \text{ \AA}$, $c = 8.522 \text{ \AA}$, $V = 454.87 \text{ \AA}^3$) festgestellt. Für das gemessene CdSb wurden folgende Gitterkonstanten bestimmt: $a = 6.472 (1) \text{ \AA}$, $b = 8.253 (2) \text{ \AA}$, $c = 8.522 (1) \text{ \AA}$ und das Volumen der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe $Pbca$) $V = 455.2(1) \text{ \AA}^3$. Der hohe Untergrund ist wie im Fall der anderen hier beschriebenen Antimonide vermutlich auf das Vorhandensein eines amorphen Produkts zurückzuführen. Die Größe der CdSb-Nanopartikel lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² zu 40 nm berechnen.

Die TEM-Aufnahme von nc-CdSb (**11**) zeigt etwas kleinere Agglomerate als im Fall von ZnSb und Zn_4Sb_3 , bestehend aus kleinen Kristalliten (**Abb. 17a**).

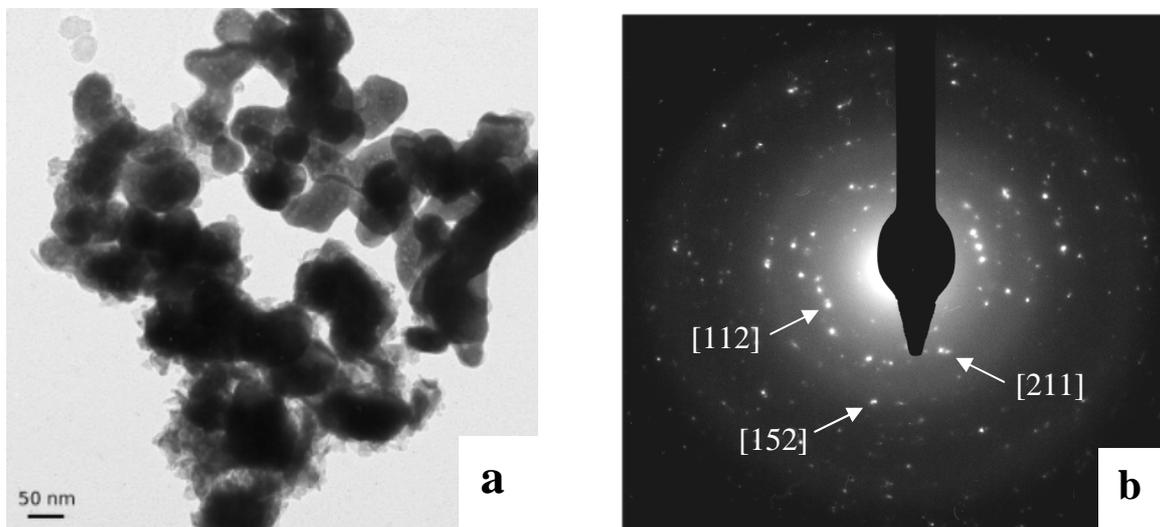


Abb. 17: a) TEM-Aufnahme und b) Elektronenbeugung von nc-CdSb (**11**) ($d = 60 \text{ nm}$), hergestellt durch die Umsetzung von CdCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme.

Dies könnte auf die milderen Synthesebedingungen zurückgeführt werden. Die durchschnittliche Partikelgröße von CdSb beträgt ca. 60 nm. Das Beugungsbild (**Abb. 17b**) lässt sich dem polykristallinen CdSb zuordnen.

2.1.1.9 Umsetzung von CoCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$

Die Umsetzung von CoCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ wurde in Diglyme bei RT durchgeführt. Nach dem Farbumschlag (ähnlich wie bei nc-CdSb) wurde das schwarze feinkörnige Produkt mittels RPD (Abb. 18) untersucht und als schlecht kristallines CoSb (12) identifiziert.

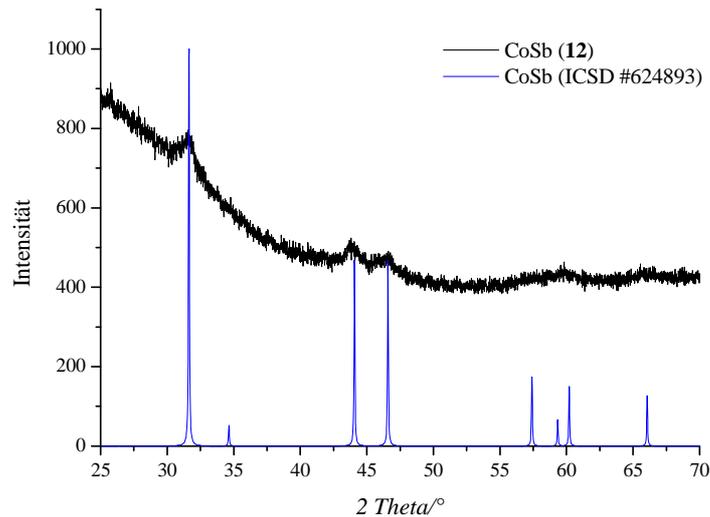


Abb. 18: RPD von CoSb (12), hergestellt durch die Umsetzung von CoCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme.

Bei der Variation der Synthesebedingungen (Reaktionszeit und -temperatur) wurde CoSb als einziges Reaktionsprodukt erhalten. Nach weiterem Tempern (15 h bei 350 °C) entsteht ein Gemisch von CoSb_3 , CoSb_2 , CoSb und Sb. Es wurden allerdings keine Bedingungen gefunden, unter denen sich eine reine CoSb_3 -Phase bildet. Daher ist die verwendete metallorganische Syntheseroute zur Herstellung von CoSb_3 ungeeignet.

2.1.2 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus aktivierten Elementen

Die Aktivierung von Elementen führt zu einer erheblichen Reaktivitätssteigerung. Diese lässt sich auf folgende Faktoren zurückzuführen: 1) Beseitigung von Oberflächenoxiden; 2) Verringerung der Partikelgröße und 3) Veränderungen der Oberfläche eines Elementes. Durch die Aktivierung wird zusätzlich die Oberfläche vergrößert. Jede beliebige Kombination dieser Effekte kann zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Kleinere Partikel haben gegenüber großen Partikeln kürzere Diffusionswege und wegen der großen Oberfläche

niedrige Aktivierungsbarrieren. Folglich werden zur Synthese niedrige Reaktionstemperaturen benötigt.

Bei den Synthesen, die zu geringen Partikelgrößen führen, unterscheidet man in der Literatur zwischen *bottom up*- und *top down*- Verfahren. Beim *top down*-Verfahren gelangt man zu Partikeln ausgehend von einer festen Phase. Als Beispiel dafür sei der Kugelmöhlenprozess genannt. Die Fällung von gewünschten Produkten aus einer Lösung ist ebenfalls eine bekannte Methode zur Herstellung von feinen Partikeln, die zu den *bottom up*-Verfahren gehört. Der Prozess erfolgt in Lösungen von Metallsalzen. Nach Zugabe von Reduktionsmitteln entstehen viele Keime, deren Wachstum durch Diffusion kontrolliert wird. Dabei spielen die Konzentration der Reagenzien und die Temperatur eine entscheidende Rolle, da durch deren Variation die Partikelgröße sowie Partikelgrößenverteilung gesteuert wird. Nanopartikel weisen eine sehr große freie Oberflächenenergie auf, die durch die Ausbildung einer Lösungsmittelhülle oder durch eine Agglomeration reduziert werden kann. Die Reduktion der Partikelgröße von Metallen findet seit vielen Jahren eine industrielle Anwendung in der Pulver- und Katalysatorstechnologie.¹¹³ Typische Verfahren zur Aktivierung von Metallen und deren Synthese in Form von feinem Pulver sind z. B. Metallverdampfung,¹¹⁴ elektrolytische Abscheidung,¹¹⁵ Reduktion von Metallsalzen,¹¹³ mit Naphthalin aktivierte Alkalimetalle¹¹⁶ oder mit Antracen aktiviertes Magnesium.¹¹⁷

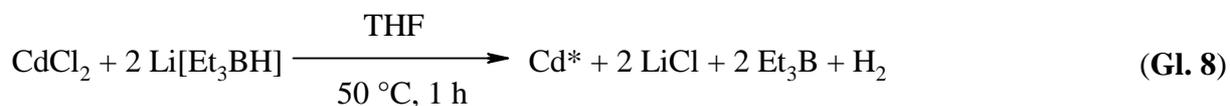
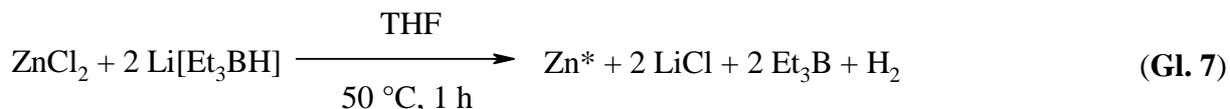
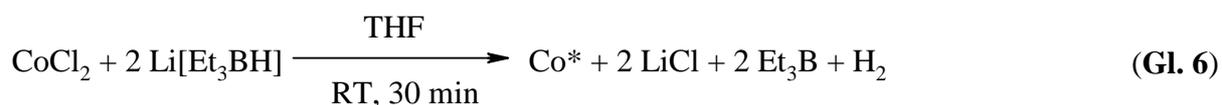
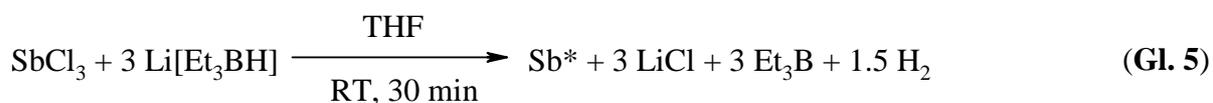
Aufgrund der Metastabilität der nanoskaligen Materialien sollte eine Niedertemperatursynthese verwendet werden. Eine einfache Syntheseroute für die binären nanoskaligen intermetallischen Verbindungen der 6-12. und 14. Gruppe, bei der das gewünschte Metallpulver durch die Reduktion der entsprechenden Metallsalze mit Hydroorganoboraten in THF und durch weiteres Tempern dargestellt werden konnten, wurde zuerst von *Bönnemann*¹¹³ berichtet.

Die Synthese von nc-ZnSb und nc-Zn₄Sb₃ wurde bereits in Arbeitsgruppe *Schlecht*³⁹ entwickelt. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst die Optimierung dieser Synthese für nanoskalige ZnSb und Zn₄Sb₃ und die Entwicklung der Synthese für nanoskalige CoSb₃ und CdSb durchgeführt werden. Zusätzlich soll der Mechanismus, der Einfluss der Partikelgröße und -morphologie sowie der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die TE Kenngrößen im Vergleich zur metallorganischen Syntheseroute untersucht werden.

2.1.2.1 Synthese von aktivierten Elementen

Die Aktivierung der Elemente (Zn, Sb, Cd und Co) erfolgt durch Reduktion der entsprechenden Chloride mit Li[Et₃BH] in THF. Die gleichzeitige Reduktion der Eduktsalze war schwierig, da die Reduktionsbedingungen (Reaktionstemperatur und -zeit) unterschiedlich sind.

Die Reduktion von Antimon und Cobalt läuft bei RT vollständig ab (Gl. 5 und 6). Im Gegensatz dazu verläuft die Reduktion von Zink und Cadmium langsamer und wird deswegen bei 50 °C durchgeführt (Gl. 7 und 8).



Die aktivierten Elemente sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in Gegenwart von Luft pyrophor. Im Allgemeinen wurden bei der Synthese der Zn-, Co- und Cd-Antimonide die entsprechenden aktivierten Elemente im stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermischt und im elektrischen Ofen getempert.

2.1.2.2 Synthese von nanoskaligen ZnSb und Zn₄Sb₃ aus aktivierten Elementen

Die publizierten Synthesevorschriften³⁹ konnten nicht verlässlich reproduziert werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine modifizierte Synthesevorschrift erarbeitet.

Als Erstes wurde das stöchiometrische Gemisch (SG) (1:1) von Zn und Sb 15 h bei 300 °C unter Argon getempert. Das RPD zeigt ein Gemisch von Zn₄Sb₃ und Zn. Zur Abtrennung von überschüssigem Zn aus dem Reaktionsgemisch wurde analog zur metallorganischen Synthese

bei 300 °C in dynamischem Vakuum getempert. Dies führte zur kompletten Amorphisierung der Zn_4Sb_3 -Phase, das elementare Zink schied sich an der kalten Seite der Ampulle ab. Die Bildung der amorphen Phase deutet darauf hin, dass im Gegensatz zur metallorganischen Synthese das Tempern in dynamischem Vakuum bei 300 °C ungeeignet ist. Bei den weiteren Versuchen wurden die Edukte daher in einer Argonatmosphäre getempert.

Bei einem erneuten Versuch wurde **SG** bei etwas höherer Temperatur (315 °C) 15 h getempert, um die Bildung von Zn_4Sb_3 zu vermeiden. Das Produkt wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Es entsteht kristallines nc-ZnSb (**13**). Das vollständige RPD ist im Anhang (**Abb. 5a**) dargestellt.

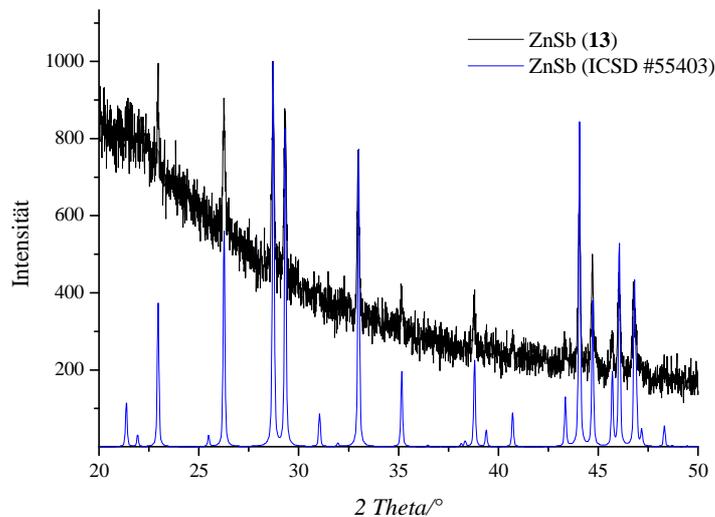
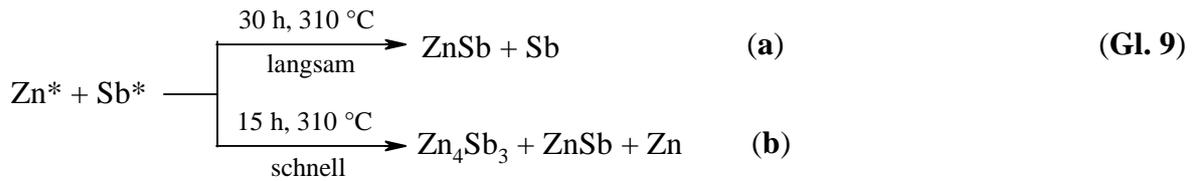


Abb. 19: RPD von nc-ZnSb (13) ($d = 67$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Das gemessene RPD stimmt mit dem berechneten RPD (ICSD #55403, $a = 6.204 \text{ \AA}$, $b = 7.741 \text{ \AA}$, $c = 8.098 \text{ \AA}$, $V = 388.88 \text{ \AA}^3$) überein. Aus dem RPD wurden die Gitterkonstanten $a = 6.208 (9) \text{ \AA}$, $b = 7.744 (2) \text{ \AA}$, $c = 8.101 (1) \text{ \AA}$ und das Volumen der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe $Pbca$) $V = 389.45 (8) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Auch hier wurde ein hoher Untergrund bei kleinen Winkeln festgestellt. Dies könnte auf das Vorhandensein eines amorphen Anteils der Probe und damit auf unzureichende Temperzeit zurückgehen. Die Berechnung der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 67 nm.

Als Nächstes sollte der Mechanismus der ZnSb-Bildung sowie der Einfluss der Reaktionsbedingungen (Zeit und Abkühlrate) untersucht werden. Dabei wurde das Eduktgemisch (**14**) für die weiteren Versuche in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde 15 h bei 310 °C getempert und außerhalb des Ofens schnell unter Argon auf RT abgekühlt (**Gl. 9b**); ein anderer Teil wurde 30 h bei der gleichen Temperatur getempert und langsam unter Argon im elektrischen Ofen abgekühlt (**Gl. 9a**).



Im Fall (a) verdampft Zink nach langem Tempern wegen seines hohen Dampfdrucks aus der Reaktionszone und setzt sich an der kalten Seite der Ampulle ab. Das Antimon bleibt hierbei zurück.

In zweitem Fall (b) wurde nach 15 h die Bildung von Zn_4Sb_3 , ZnSb und Zn beobachtet. Alle drei Phasen wiesen schlechte Kristallinität auf. Die Bildung des metastabilen Zn_4Sb_3 geht vermutlich auf die schnelle Abkühlrate zurück. Anschließend wurden die Produkte beider Versuche (a und b) miteinander vermischt und zusätzlich 30 h bei $310 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Das hellgraue Pulver, welches aus zwei unterschiedliche Zeit getemperten Pulvern erhalten wird, besteht laut RPD (Abb. 20) aus phasenreinem nc-ZnSb (15). Das vollständige RPD ist im Anhang (Abb. 5b) dargestellt.

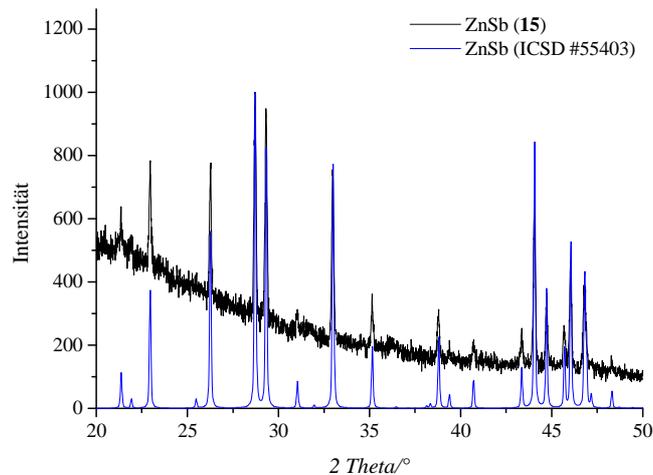


Abb. 20: RPD von nc-ZnSb (15) ($d = 69 \text{ nm}$), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Das erhaltene Produkt weist gute Kristallinität auf, allerdings hat das verlängerte Tempern im Vergleich zum ZnSb (13) keinen wesentlichen Einfluss auf den hohen Untergrund, der bei kleinen Winkeln auftritt. Beim Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm (ICSD #55403, $a = 6.204 \text{ \AA}$, $b = 7.741 \text{ \AA}$, $c = 8.098 \text{ \AA}$, $V = 388.88 \text{ \AA}^3$) für ZnSb wurde eine gute Übereinstimmung beobachtet. Folgende Gitterkonstanten wurden aus dem RPD berechnet: $a = 6.206 (1) \text{ \AA}$, $b = 7.744 (1) \text{ \AA}$, $c = 8.098 (1) \text{ \AA}$ und das Volumen der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe $Pbca$)

$V = 389.22 (4) \text{ \AA}^3$. Die Berechnung der Partikelgröße ergibt Werte von 69 nm. Die TEM-Aufnahme (Abb. 21a) zeigt agglomerierte Partikel. Man erkennt Partikel mit verschiedenen Größen und Formen.

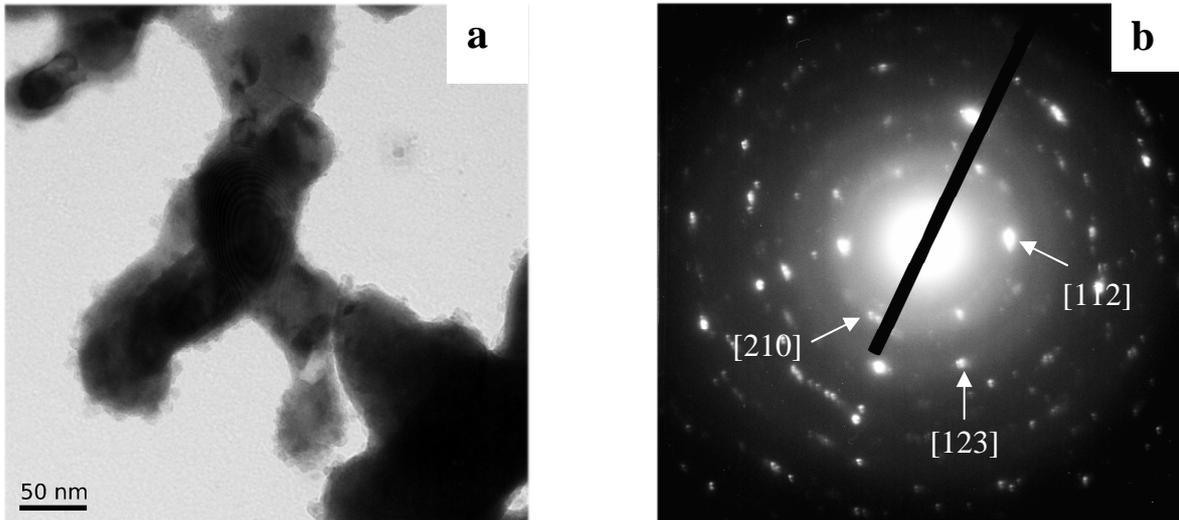


Abb. 21: a) TEM-Aufnahme und b) Elektronenbeugung von nc-ZnSb (15) ($d = 74 \text{ nm}$), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Die durchschnittliche Partikelgröße von ZnSb beträgt 74 nm. Die Elektronenbeugungsaufnahme (Abb. 21b) solcher Agglomerate zeigt Bragg-Reflexe verschiedener Kristallite aus ZnSb.

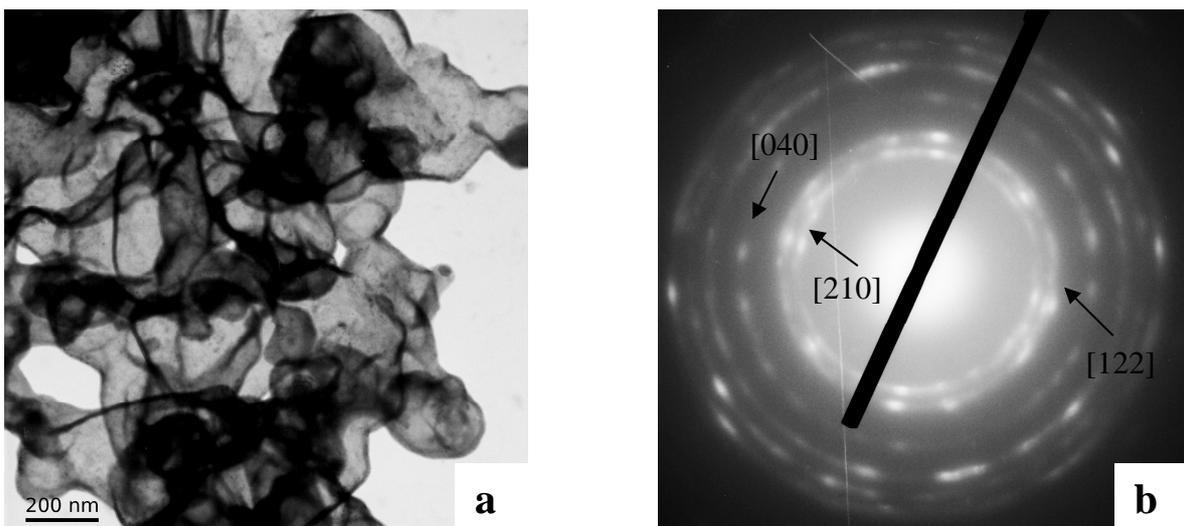


Abb. 22: a) TEM-Aufnahme ($d = 153 \text{ nm}$) und b) Elektronenbeugung von nc-ZnSb (15), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Bei derselben Probe wurde auch eine ganz andere Partikelmorphologie beobachtet. Die TEM-Aufnahmen (**Abb. 22a**) zeigen große, hohle („hüllenartige“) miteinander verbundene und zusammengewachsene Partikel. Die durchschnittliche Partikelgröße von großen hohlen Agglomeraten beträgt 153 nm. Das Beugungsbild (**Abb. 22b**) deutet auf eine polykristalline Probe hin und lässt sich ZnSb zuordnen.

Es ist seit langem bekannt, dass Porosität als Resultat unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Reaktanten bei einer Festkörperreaktion auftreten kann. In dem von *Smigelkas* und *Kirkendall* durchgeführten Experiment in dem System Kupfer/ α -Messing, welches bei 785 °C gegliht wurde, wurde eine Schrumpfung des Messingkerns beobachtet.¹¹⁸ Dieser Effekt, der als *Kirkendall*-Effekt bekannt ist, wurde mit einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit der Zinkatome im Vergleich zu Kupferatomen erklärt. Dieses Phänomen war der erste experimentelle Beweis, dass die atomare Diffusion durch einen Leerstellenaustausch und nicht durch einen direkten Atomaustausch stattfindet.

In einem System zweier planar miteinander verschweißter Metalle kann dieser Effekt zur Bildung einer Porenzone (Hohlräumenzone) auf der Oberfläche und darunter auf der Seite des Metalls mit dem höheren Diffusionskoeffizienten führen. Bei einem sphärischen Material, wo die Phase **A** mit einer schnellen Diffusionsgeschwindigkeit in eine Phase **B** mit einer langsamen Diffusionsgeschwindigkeit eingeschlossen ist, führt der Kirkendall-Effekt zur Bildung hohler Partikel, deren Schale aus der **AB**-Verbindung besteht. Hohle Nanokristalle sind in der Literatur bereits bekannt.^{119, 120} Bei dem hier untersuchten nc-ZnSb konnten die beinahe sphärischen Hohlräume aus Zink- und Sb-Nanopartikeln ebenfalls als Folge des *Kirkendall*-Effektes¹¹⁸ entstehen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsdauer auf die Synthese von nc-ZnSb, wurde das **SG** (1:1) von Zn und Sb 15 h bei 310 °C getempert und anschließend im elektrischen Ofen langsam unter Argon abgekühlt. Nach einer röntgenographischen Untersuchung des entstandenen Produkts wurde trotz langsamen Abkühlens ein Gemisch von ZnSb und Zn₄Sb₃ beobachtet. Das erhaltene Gemisch wurde weitere 15 h bei 310 °C getempert und erneut mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Bei dem erhaltenen hellgrauen Pulver handelte es sich um ein kristallines nc-ZnSb (**16**) (**Abb. 23**). Das vollständige RPD ist im Anhang (**Abb. 6**) dargestellt. Zusätzlich wies das RPD eine vergleichsweise geringe Menge von schlecht kristallinem Zn₄Sb₃ auf.

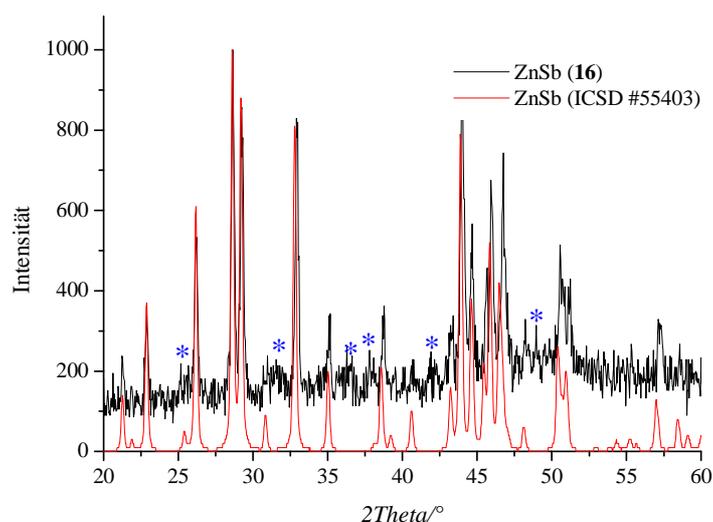


Abb. 23: RPD von nc-ZnSb (16) ($d = 36$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von Zn_4Sb_3 (ICSD #52403) gekennzeichnet.

Das berechnete Diffraktogramm für ZnSb (16) (ICSD #55403, $a = 6.204$ Å, $b = 7.741$ Å, $c = 8.098$ Å, $V = 388.88$ Å³) stimmt mit dem gemessenen Diffraktogramm überein. Die berechneten Gitterkonstanten ergeben Werte von $a = 6.199$ (5) Å, $b = 7.728$ (8) Å, $c = 8.091$ (6) Å und das Volumen der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe *Pbca*) $V = 387.6$ (9) Å³. Die Berechnung der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 36 nm.

Die Synthese von Zn_4Sb_3 erfolgt, indem man die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis Zn:Sb = 2:1 miteinander vermischt, 2 h in einem elektrischen Ofen bei 275 °C und schließlich noch 2 bzw. 3 h bei 400 °C tempert und schnell bei RT unter Argon abkühlt. Bei erhaltenen Pulvern handelt es sich gemäß RPD (Abb. 24) um leicht mit elementarem Zink (Zn_4Sb_3 (17-1a)) und ZnSb (Zn_4Sb_3 (17a)) verunreinigtes nc- Zn_4Sb_3 . Die vollständigen RPD sind im Anhang (Abb. 7) dargestellt.

Bei dem Versuch das Produktgemisch durch Waschen mit 3%-iger CH_3COOH ³⁹ zu reinigen, wurde die Zersetzung des Zn_4Sb_3 in ZnSb beobachtet. Das Phasenverhältnis im erhaltenen Produktgemisch hängt von der Abkühlrate ab. Das langsame Abkühlen des über 2 h bei 275 °C getemperten Eduktgemisches führt zur Bildung des ZnSb als Hauptphase (Abb. 24b). Beim schnellen Abkühlen des unter gleichen Bedingungen getemperten Eduktgemisches bilden sich ZnSb und Zn_4Sb_3 in ungefähr gleichen Mengen (Abb. 24a). Das weitere Tempert über 2 bzw. 3 h bei 400 °C führte beim schnellen Abkühlen in beiden Fällen zur Bildung des Zn_4Sb_3 als Hauptphase.

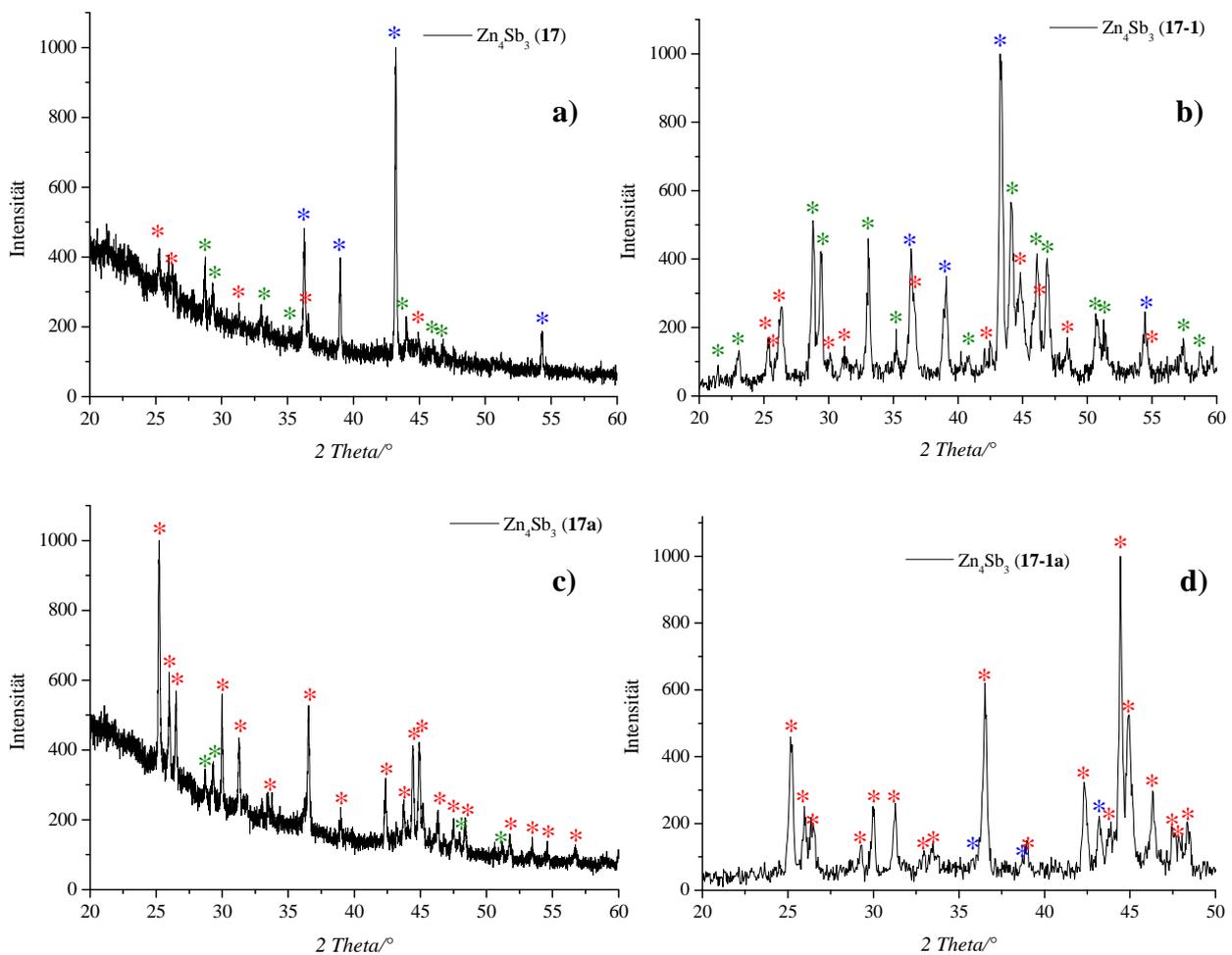


Abb. 24: RPD von a) Zn_4Sb_3 (17) und b) Zn_4Sb_3 (17-1), hergestellt aus aktivierten Elementen im stöchiometrischen Verhältnis $\text{Zn}:\text{Sb} = 2:1$ für 2 h bei 275 °C; c) nc- Zn_4Sb_3 (17a) ($d = 44$ nm), hergestellt beim Tempern des Zn_4Sb_3 (17) für 3 h bei 400 °C und und d) nc- Zn_4Sb_3 (17-1a) ($d = 31$ nm), hergestellt beim Tempern des Zn_4Sb_3 (17-1) für 2 h bei 400 °C. Mit * sind Reflexe von Zn_4Sb_3 (ICSD #52403), mit * Reflexe von ZnSb (ICSD #55403) und mit * Reflexe von Zn (ICSD #52259) gekennzeichnet.

Die Berechnung der Partikelgröße des kürzer (2 h, 400 °C) getemperten Zn_4Sb_3 (17-1a) mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 31 nm. Die gemessenen Daten stimmen mit den Daten aus dem berechneten Diffraktogramm (ICSD #52403, $a = 12.233$ Å, $c = 12.428$ Å, $V = 1610.64$ Å³) überein. Aus dem RPD wurden die folgenden Gitterkonstanten bestimmt $a = 12.228$ (5) Å, $c = 12.420$ (6) Å und das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}c$) $V = 1608.4$ (9) Å³.

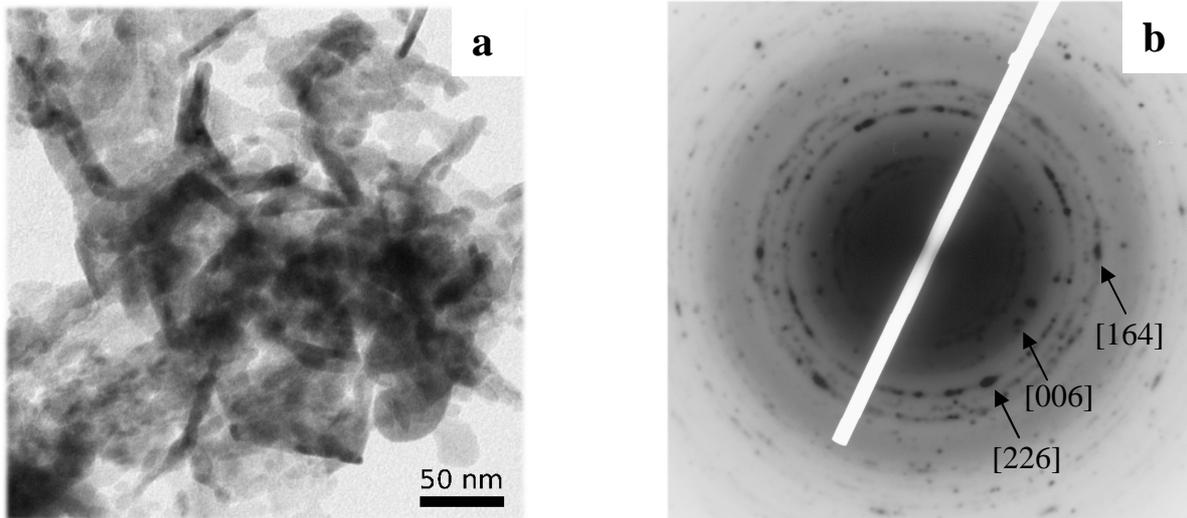


Abb. 25: a) TEM-Aufnahme und b) Elektronenbeugung von $nc\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ (17-1a) ($d = 9\text{-}50$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Die TEM-Aufnahmen (**Abb. 25a**) zeigen Partikel verschiedener Form und Größe. Bei dieser Probe wurden Partikel mit einem Durchmesser von 9 bis 50 nm gefunden. Die kleinen Partikel wachsen zusammen in große Stäbe, runde Partikel oder formlose Anhäufungen. Die aus dem Beugungsbild ausgemessenen (**Abb. 25b**) d -Werte stimmen gut mit denen von Zn_4Sb_3 nach ICSD #52403 überein.

Das länger (3 h, 400 °C) getemperte Zn_4Sb_3 (**17a**) zeigt eine mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² berechnete Partikelgröße von 44 nm. Die gemessenen Daten stimmen mit den Daten aus dem berechneten Diffraktogramm (ICSD # 52403, $a = 12.233$ Å, $c = 12.428$ Å, $V = 1610.64$ Å³) überein. Aus dem RPD wurden die Gitterkonstanten bestimmt: $a = 12.223$ (1) Å, $c = 12.406$ (1) Å und das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}c$) $V = 1605.1$ (3) Å³.

2.1.2.3 Synthese von nanoskaligen CdSb und Cd₄Sb₃ aus aktivierten Elementen

Die Darstellung von CdSb in nanoskaliger Form wurde bisher nicht beschrieben. Die Synthese von CdSb ausgehend von aktivierten Elementen erfolgt durch das Tempern des stöchiometrischen Gemisches aus Cd und Sb für 24 h bei 310 °C unter Argon. Das erhaltene graue feinkörnige Pulver lässt sich nach dem RPD (**Abb. 26**) als gut kristallines phasenreines CdSb (**18**) identifizieren. Das vollständige RPD ist im Anhang (**Abb. 8b**) dargestellt. Beim Vergleich des gemessenen Diffraktogramms mit dem berechneten Diffraktogramm für CdSb

(ICSD #52830, $a = 6.469 \text{ \AA}$, $b = 8.251 \text{ \AA}$, $c = 8.522 \text{ \AA}$, $V = 454.87 \text{ \AA}^3$) wurde eine Übereinstimmung festgestellt. Aus dem RPD wurden die Gitterkonstanten $a = 6.476 (3) \text{ \AA}$, $b = 8.261 (5) \text{ \AA}$, $c = 8.525 (5) \text{ \AA}$ und das Volumen der orthorhombischen Elementarzelle (Raumgruppe *Pbca*) $V = 456.09 (25) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Die Partikelgröße lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² zu 64 nm berechnen.

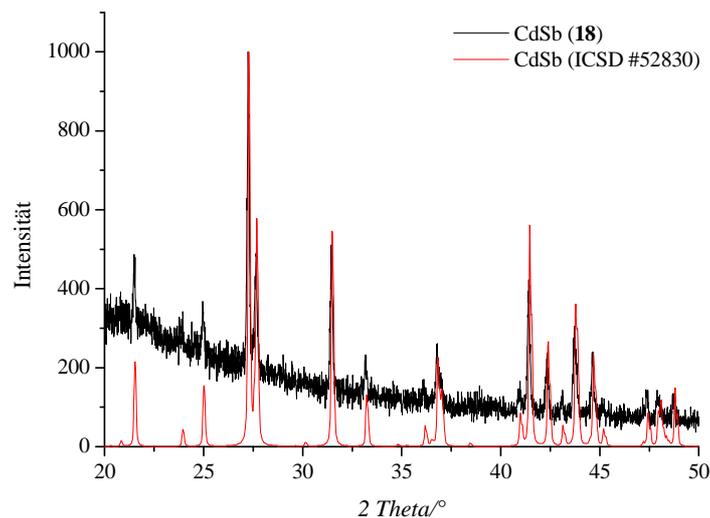


Abb. 26: RPD von nc-CdSb (18) ($d = 64 \text{ nm}$), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Zur Synthese von Cd_4Sb_3 wurden verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen sowie Temperbedingungen (Reaktionszeit und -temperatur) gewählt. Die Cd_4Sb_3 -Phase konnte unter keinen der gewählten Bedingungen erhalten werden. Es wurde lediglich die Bildung von CdSb beobachtet.

2.1.2.4 Synthese von nanoskaligem CoSb_3 aus aktivierten Elementen

In der Literatur ist die Bildung der drei Phasen CoSb , CoSb_2 und CoSb_3 in Abhängigkeit von der angewendeten Syntheseroute zur Herstellung von CoSb_3 beschrieben. Die reine CoSb_3 -Phase konnte bei der Kugelmühlensynthese^{121, 122} nicht erhalten werden. Als Verunreinigungen entstehen antimonärmere Phasen oder elementares Antimon.¹²³ Die Bildung von CoSb_2 läuft parallel zur Bildung von CoSb_3 ^{121, 122} ab. In Abhängigkeit von den Mahlbedingungen ist die Zersetzung der CoSb_3 -Phase entweder in CoSb oder in CoSb_2 möglich.¹²¹

Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Synthese von CoSb_3 ausgehend von aktivierten Elementen zum besseren Verständnis der Bildungs- und Zersetzungsmechanismen von

nc-CoSb₃ untersucht werden.

Nach dem Phasendiagramm des Co-Sb-Systems (**Abb. 27**) kann die CoSb₃-Phase unter Gleichgewichtsbedingungen nicht direkt aus der Schmelze erhalten werden. CoSb₃ schmilzt inkongruent bei 876 °C. Die Bildung von einkristallinem CoSb₃ kann aus einer Sb-reichen Schmelze mit 90-97% von Antimon initiiert werden.¹²⁴ Um polykristallines Pulver zu synthetisieren, muss das stöchiometrische Gemisch in einer evakuierten Quarzampulle geschmolzen und schließlich abgeschreckt werden. Danach wird die Probe noch unter dem Zersetzungspunkt (876 °C) bei 800 °C 2 Tage und schließlich bei 700 °C weitere 2 Tage getempert.¹²⁵

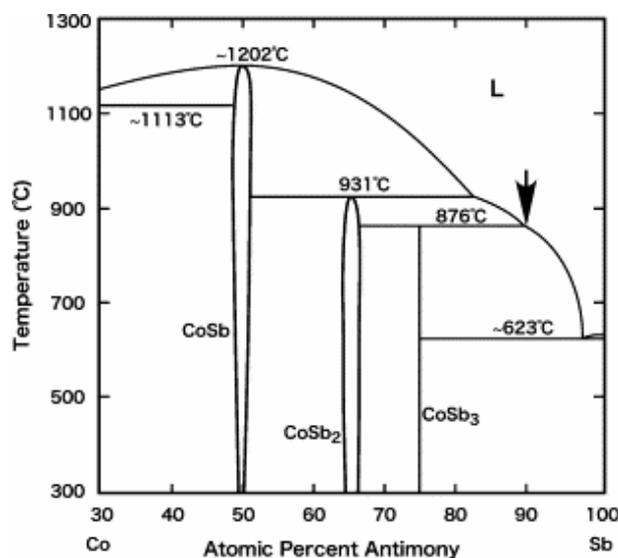


Abb. 27: Phasendiagramm des Co-Sb-Systems.¹²⁴

Die Synthese von CoSb₃ ausgehend von aktivierten Elementen erlaubt eine Synthese bei moderaten Temperaturen.

In den ersten Versuchen wurde unterhalb von 350 °C die Bildung von CoSb₃ nicht beobachtet. In einem weiteren Ansatz wurde das stöchiometrische Gemisch von Cobalt und Antimon zuerst 88 h bei 350 °C getempert. Nach den ersten 48 h wurde von dem langsam abgekühlten Reaktionsgemisch (CoSb₃ (**19a**)) ein RPD aufgenommen (**Abb. 28a**). Es wurde ein Gemisch aus CoSb, CoSb₂, CoSb₃ und Sb erhalten. Im Laufe der nächsten 40 h bei 350 °C findet wahrscheinlich die Umsetzung von CoSb mit Sb zu CoSb₃ statt, da im RPD (**Abb. 28b**) geringere Mengen von CoSb gefunden wurden.

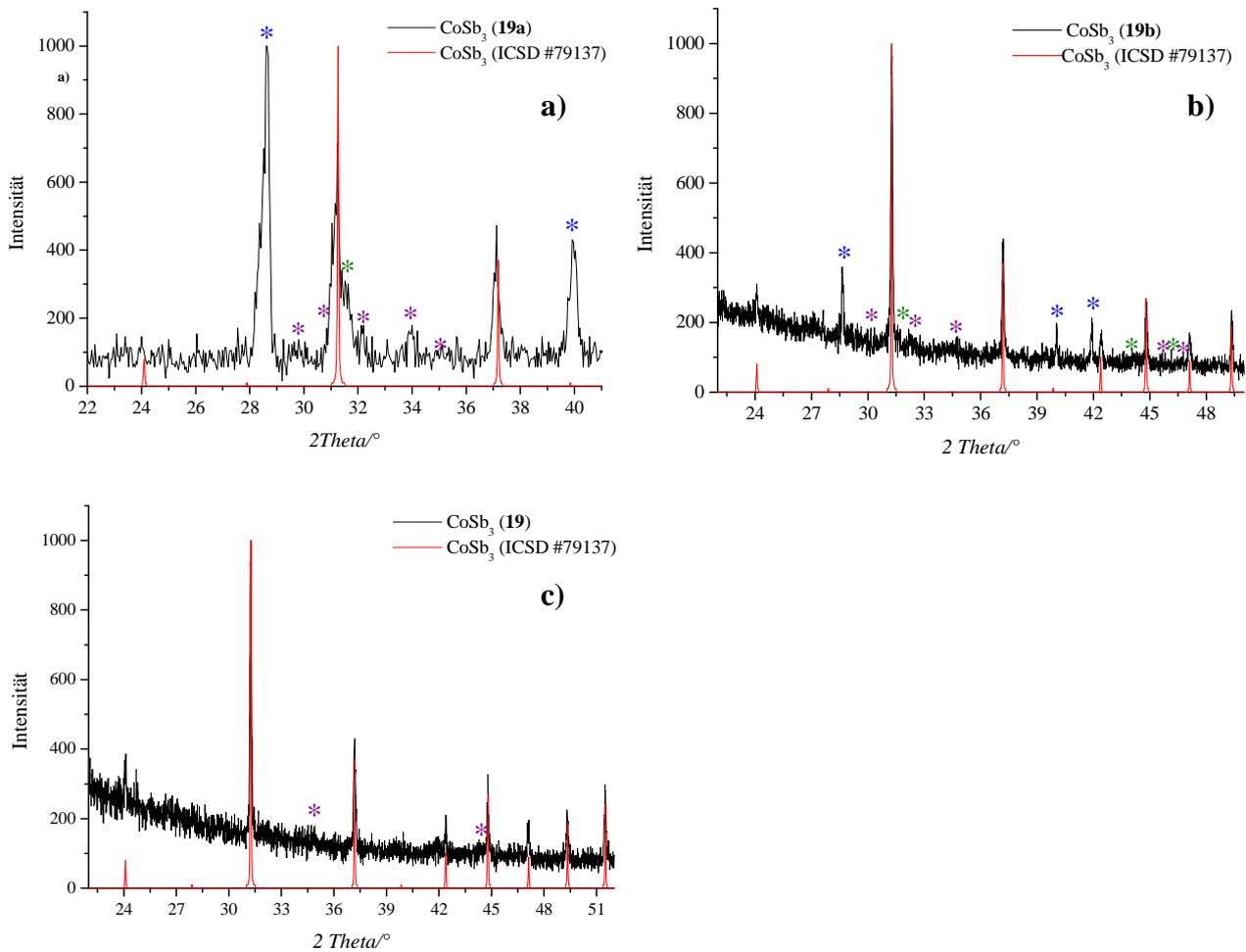


Abb. 28: RPD von a) für 48 h bei 350 °C getempertem Reaktionsgemisch, CoSb₃ (19a), b) für 88 h bei 350 °C getempertem Reaktionsgemisch, CoSb₃ (19b) und c) für 88 h bei 350 °C und 3 h bei 400 °C getempertem Produkt, nc-CoSb₃ (19) (d = 75 nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von CoSb₂ (ICSD #76120), mit * Reflexe von CoSb (ICSD #624893) und mit * Reflexe von Sb (ICSD #9859) gekennzeichnet.

Das Pulver wurde diesmal schnell auf RT abgekühlt. Die CoSb₂-Phase bleibt im Reaktionsgemisch weiterhin vorhanden. Das weitere Tempern (3 h bei 400 °C) und anschließendes schnelles Abkühlen auf RT unter Argon führte zur Bildung der fast reinen CoSb₃-Phase (19) (Abb. 28c). Das vollständige RPD ist im Anhang (Abb. 10a) dargestellt. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde bereits mit der Kugelmühlensynthese des CoSb₃ angewandt.¹²² Beim Vergleich der gemessenen Daten mit den Daten aus dem berechneten Diffraktogramm (ICSD #79137, $a = 9.041 \text{ \AA}$, $V = 739.03 \text{ \AA}^3$) wurde eine Übereinstimmung festgestellt. Aus dem RPD wurden die Gitterkonstanten $a = 9.042 (5) \text{ \AA}$ und das Volumen der kubischen Elementarzelle (Raumgruppe $I m \bar{3}$) $V = 739.48 (8) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Die Berechnung

der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 75 nm.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Temperzeit bei 350 °C auf 65 h reduziert werden kann. Das RPD von dem langsam abgekühlten Reaktionsgemisch (CoSb₃ (**20a**)) ist in **Abb. 29a** dargestellt. Es wurde wie im Fall von CoSb₃ (**19a**) (**Abb. 28a**) ein Gemisch aus CoSb, CoSb₂, CoSb₃ und Sb erhalten. Beim nachfolgenden Tempern (3 h bei 400 °C) wurde das Verschwinden der Sb-Reflexe beobachtet, was auf die Reaktion von CoSb mit Sb zu CoSb₃ hindeutet.

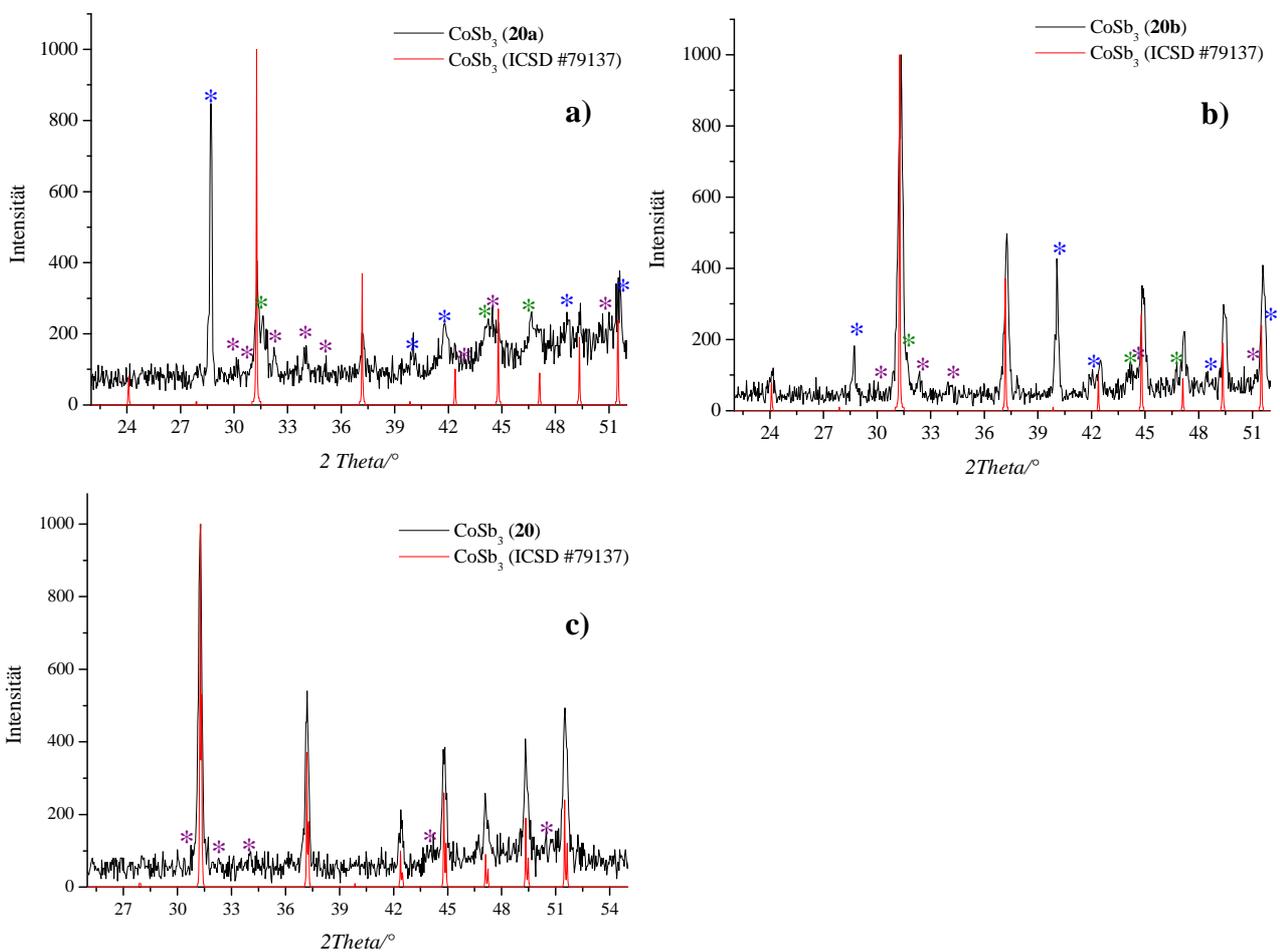


Abb. 29: RPD von a) für 65 h bei 350 °C getempertem Reaktionsgemisch, CoSb₃ (**20a**), b) für 65 h bei 350 °C und 3 h bei 400 °C und c) für 65 h bei 350 °C und 6 h bei 400 °C getempertem Produkt, nc-CoSb₃ (**20**) (d = 44 nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von CoSb₂ (ICSD #76120), mit * Reflexe von CoSb (ICSD #624893) und mit * Reflexe von Sb (ICSD #9859) gekennzeichnet.

Der CoSb_2 -Gehalt bleibt dabei relativ unverändert (**Abb. 29b**). Das weitere Tempern für weitere 3 h bei 400 °C mit anschließendem schnellem Abkühlen unter Argon führte zur Bildung eines hellgrauen feinkörnigen Pulvers, welches sich mittels RPD (**Abb. 29c**) als CoSb_3 (**20**) identifizieren lässt. Das vollständige RPD ist im Anhang (**Abb. 10b**) dargestellt. Die Reflexe von CoSb_2 sind im Gegensatz zu denen von CoSb_3 (**19**) deutlich zu erkennen. Das gemessene RPD stimmt mit dem berechneten RPD (ICSD #79137, $a = 9.041 \text{ \AA}$, $V = 739.03 \text{ \AA}^3$) überein. Aus dem RPD wurden die folgenden Gitterkonstanten $a = 9.04 (2) \text{ \AA}$ und das Volumen der kubischen Elementarzelle (Raumgruppe $I m \bar{3}$) $V = 738.64 (2) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Die Berechnung der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 44 nm.

Die TEM-Aufnahmen von nc- CoSb_3 (**20**), die in **Abb. 30a** gezeigt sind, lassen agglomerierte Partikel verschiedener Größe und Form erkennen. Einzelne Partikel sind zu großen Agglomeraten gewachsen. Die Partikel wiesen einen Durchmesser im Bereich von 12 bis 60 nm auf. Das Beugungsbild (**Abb. 30b**) deutet auf eine polykristalline Probe hin und lässt sich CoSb_3 zuordnen.

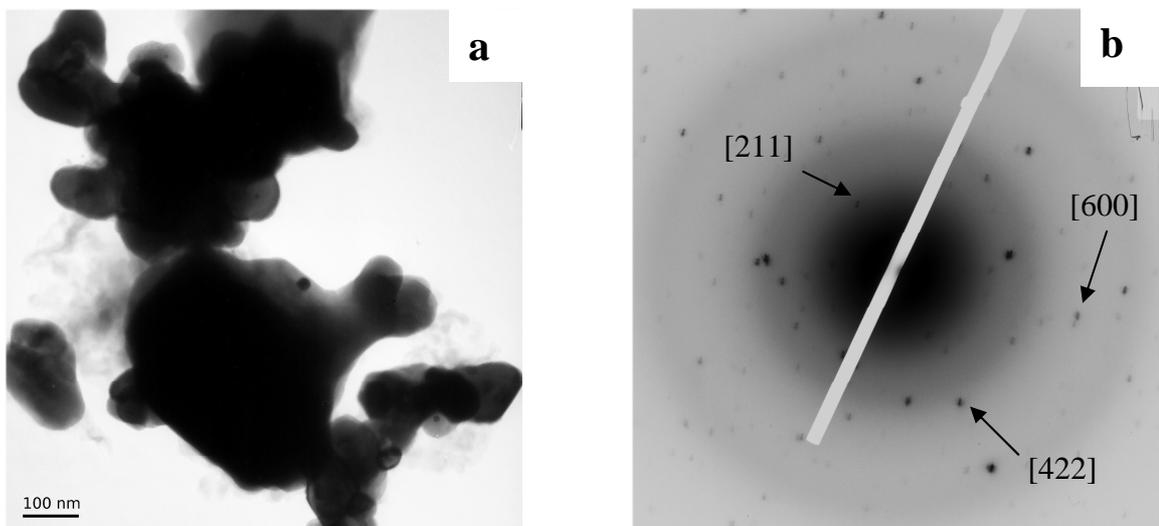


Abb. 30: a) TEM-Aufnahme und b) Elektronenbeugung von nc- CoSb_3 (**20**) ($d = 12\text{-}60 \text{ nm}$), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Um den Mechanismus der Bildung von CoSb_3 näher zu untersuchen, wurden die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermischt und anschließend unter folgenden Bedingungen getempert (**Tabelle 3**).

Tabelle 3: Temperbedingungen von nc-CoSb₃. * Nach 62 h Tempern bei 350 °C.

Reaktionszeit [h]	Reaktionstemperatur [°C]	Abkühlrate	Produkt
20	350	20 °C/min	CoSb ₃ , CoSb, Sb
40	350	20 °C/min	CoSb ₃ , CoSb, Sb
62	350	10 °C/min	CoSb ₃ , CoSb, Sb, CoSb ₂
3*	400	10 °C/min	CoSb ₃ , CoSb, Sb, CoSb ₂
5*	400	20 °C/min	CoSb ₃ , CoSb, Sb, CoSb ₂

CoSb₃ bildet sich bereits nach 20 h Tempern bei 350 °C. Daneben entstehen CoSb und Sb. Vermutlich bildet sich zunächst eine CoSb-Phase, die mit überschüssigem Sb in die CoSb₃-Phase übergeht.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Abkühlrate auf die Synthese beobachtet. Beim langsamen Abkühlen (im Ofen) nach 62 h Temperzeit wurden Reflexe von CoSb₂ (mit * gekennzeichnet) im RPD gefunden (**Abb. 31a**).

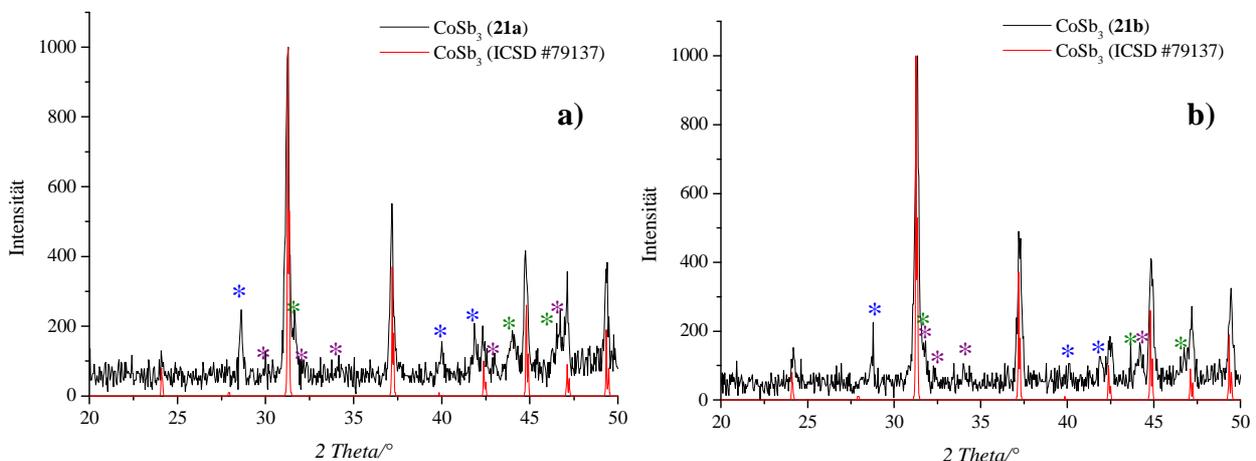


Abb. 31: RPD des Zersetzungsprodukts von nc-CoSb₃ beim langsamen Abkühlen: a) 62 h bei 350 °C und b) nach weiteren 3 h bei 400 °C. Mit einem * gekennzeichnete Reflexe lassen sich CoSb₂ (ICSD #76120), mit * gekennzeichnete CoSb (ICSD #624893) und mit * gekennzeichnete Sb (ICSD #9859) zuordnen.

Nach weiteren 3 h Temperzeit bei 400 °C und langsamen Abkühlen konnte die CoSb₂-Phase immer noch beobachtet werden (**Abb. 31b**).

Wenn aber das gleiche Gemisch weitere 2 h bei 400 °C getempert und schnell auf RT unter Argon abgekühlt wird, sind die Reflexe von CoSb_2 kaum sichtbar (**Abb. 32**). Das vollständige RPD ist im Anhang (**Abb. 8a**) dargestellt. Es sind allerdings CoSb und Sb als Verunreinigungen neben der CoSb_3 -Phase (**21**) vorhanden. Die Berechnung der Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹² ergibt eine mittlere Partikelgröße von 64 nm.

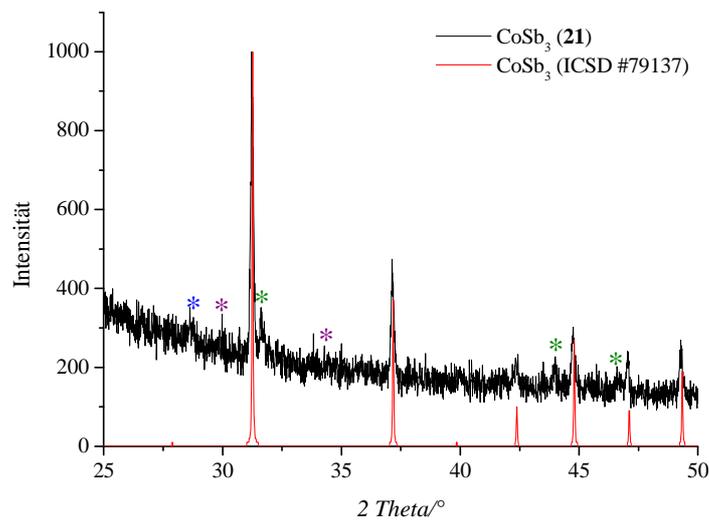


Abb. 32: RPD von nc- CoSb_3 (**21**) ($d = 64$ nm). Mit * sind Reflexe von CoSb (ICSD #624893), mit * Reflexe von CoSb_2 (ICSD #76120) und mit * Reflexe von Sb (ICSD #9859) gekennzeichnet.

Um die Zersetzung von CoSb_3 in Abhängigkeit von der Abkühlrate näher zu untersuchen, wurde CoSb_3 (**20**) zuerst für 17 h bei 350 °C getempert.

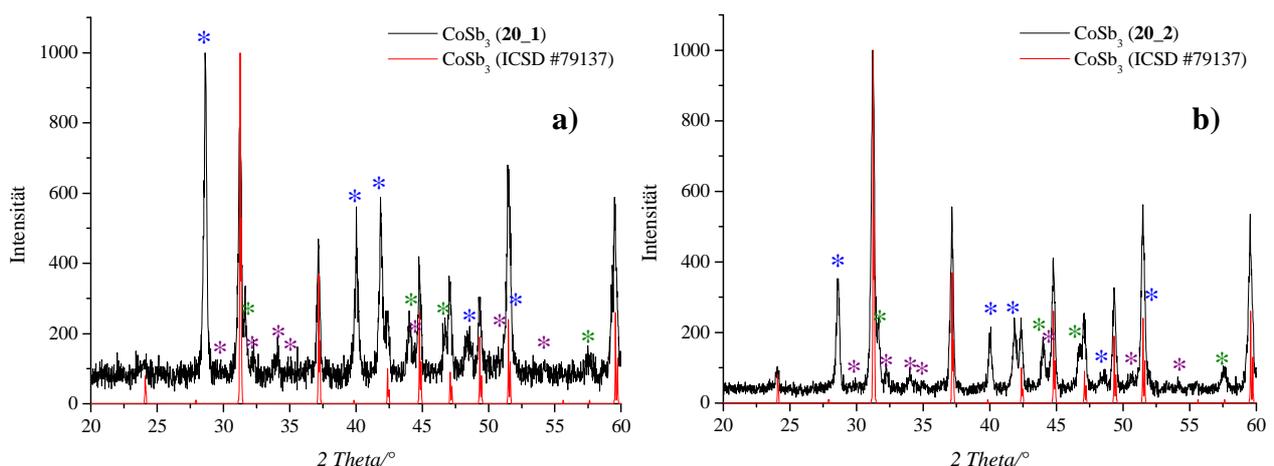


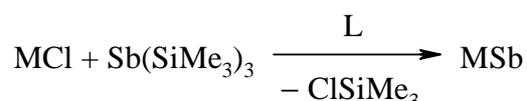
Abb. 33: Zersetzung von nc- CoSb_3 (**20**) in Abhängigkeit von der Abkühlrate. Die mit * sind Reflexe von CoSb_2 (ICSD #76120), mit * Reflexe von CoSb (ICSD #624893) und mit * Reflexe von Sb (ICSD #9859) gekennzeichnet.

Langsames Abkühlen des CoSb_3 (**20**) nach 17 h Temperzeit (350 °C) führte zu stärkerer Zersetzung (**Abb. 33a**) als beim schnelleren Abkühlen (**Abb. 33b**) unter denselben Temperbedingungen. In beiden Fällen wurde laut RPD ein Gemisch von CoSb_3 , CoSb_2 , CoSb und Sb erhalten.

3 Diskussion

3.1 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus metallorganischen Precursoren

Zur Darstellung binärer Antimonide wird der silylierte Precursor $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ mit entsprechenden Metallhalogeniden in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt. Die Triebkraft der Reaktion ist das thermodynamisch stabile Abspaltungsprodukt ClSiMe_3 (**Gl. 10**). Dieses Produkt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.



M = Zn, Cd, Co; L = THF, Toluol, Diglyme. **(Gl. 10)**

Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) kann die Partikelgröße des entstehenden Produktes beeinflusst werden. Die Variation der Zinkvorläufer (ZnCl_2 und $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$) sowie der Reaktionsparameter (Lösungsmittel, Temperatur und Zeit) bei der direkten Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)stiban $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ führte jedes Mal zur Bildung eines röntgenamorphen Niederschlags, dessen Charakterisierung aufgrund seiner Luftempfindlichkeit nicht möglich war. TMEDA könnte die Reaktion mit dem ebenfalls sterisch schwer zugänglichen Sb-Atom aufgrund der möglichen sterischen Abschirmung des Zinkatoms verlangsamen.

Die Umsetzung von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ wurde bei 85 °C in DME durchgeführt. DME kann als Chelat-Ligand für Metallionen (in diesem Fall Zn^{2+}) fungieren, was die Reaktion mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ weitgehend verlangsamen könnte. Für sämtliche Umsetzungen wurden daher die entsprechenden Metallchloride als Vorläufer ohne zusätzliche Komplexierung eingesetzt. Der thermische Zerfall des $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ findet bereits bei 60 °C statt.¹²⁶ Bezogen auf die betrachtete Reaktion bedeutet es, dass die Zersetzung des $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ viel schneller als seine Reaktion mit ZnCl_2 verläuft. Dies kann Reflexe von elementarem Antimon und nicht umgesetztem $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ im zugehörigen RPD erklären. Bei der Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen ZnCl_2 in Kombination mit gekürzter Temperzeit wurde die Bildung von Antimon, welches auf die Zersetzung des $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ hinweisen würde, nicht beobachtet. Durch die Verdoppelung der eingesetzten Menge von ZnCl_2 wurde eine vollständige Umsetzung des $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ erzielt. Das überschüssige Zink bzw. nicht abreagiertes ZnCl_2 konnte durch das Tempern im Vakuum von

dem Produkt getrennt werden. Es wurde daher keine der beiden Verbindungen in sämtlichen RPD gefunden.

In einem zweiten Schritt wurde das nach der Umsetzung erhaltene Produkt (MSb) (**Gl. 10**) unter unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur und Dauer) im dynamischen Vakuum getempert.

3.1.1 Röntgenamorpher Niederschlag

Bei der Synthese der III-V Halbleiternanopartikel ausgehend von entsprechenden Halogeniden mit einem silylierten Pnikogenprecursor wird häufig die Bildung eines röntgenamorphen bzw. teilweise röntgenamorphen oder schlecht kristallinen Niederschlags beobachtet, welcher anschließend bei 350-400 °C im Vakuum getempert wird.¹²⁷⁻¹²⁹ Die Umsetzung von ZnCl₂ mit Sb(SiMe₃)₃ führte unabhängig von den verwendeten Lösungsmitteln ebenfalls zu einem röntgenamorphen Reaktionsprodukt. Die Verfärbung der Reaktionsmasse wurde sofort nach der Zugabe des Sb(SiMe₃)₃ für alle drei Lösungsmittel beobachtet. Die Änderung der Farbe ist allerdings lösungsmittelabhängig (**Tabelle 4**). Die Farben der erhaltenen Produkte in unterschiedlichen Lösungsmitteln sind in der Regel gleich.

Tabelle 4: Farbänderung der Reaktionslösung nach der Zugabe von Sb(SiMe₃)₃ und Farbe der erhaltenen Produkte in Abhängigkeit von verwendetem Lösungsmittel.

Lösungsmittel	THF	Toluol	Diglyme
Verhältnis von ZnCl ₂ zu Sb(SiMe ₃) ₃	1:1	2:1	2:1
Farbänderung*	gelb – gelblich-braun – dunkel-braun	gelb – hell-braun – dunkel-braun-grau	gelb – orange – hell-braun – dunkel-braun-grau
Farbe des Produktes	dunkel-braun	dunkel-braun-grau	dunkel-braun-grau

* nach Zugabe von Tris(trimethylsilyl)stiban

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte metallorganische Synthese wurde bereits zur Herstellung von GaE (E = As, P) angewandt. Der beobachtete Farbumschlag wies dabei auf

die Bildung eines Zwischenproduktes hin. Nach der Elementaranalyse wurde diesem Produkt eine empirische Formel Ga_2ECl_3 zugeschrieben.^{130, 131}

In der vorliegenden Arbeit wurde eine leicht gelblich-braune Farbe bei der Umsetzung in THF beobachtet. Im Fall von Diglyme wurde jedoch ein deutlicher Übergang von gelb über orange und hellbraun zur dunkelbraun-grauen Farbe festgestellt. Bei der Umsetzung in Toluol wurde keine orange Farbe, sondern ein direkter Übergang von gelb über hellbraun in dunkelbraun-graue Farbe gesehen. Die gelborange Farbe bei Diglyme und die gelbe und gelblich-braune bei Toluol und THF könnten ebenso auf die Bildung eines Zwischenproduktes hindeuten.

Eine etwas langsame Farbänderung von gelb über orange, orange-braun, braun nach dunkelbraun-grau bei der Umsetzung in Diglyme bereits bei RT könnte mit der Bildung eines Chelat-Komplexes des Metallions mit Diglyme zusammenhängen. In Toluol und THF wurde dagegen ein schnellerer Farbumschlag direkt von gelb nach braun beobachtet. Auf den Einfluss des Diglyme auf die Synthese von nanoskaligen Antimoniden wird in Kapitel 3.1.2 näher eingegangen.

Die Elementaranalyse der erhaltenen röntgenamorphen Produkte konnte aufgrund ihrer extremen Luftempfindlichkeit nicht durchgeführt werden. Das nachfolgende Tempern dieser Produkte, unabhängig davon in welchem Lösungsmittel (Toluol oder Diglyme) diese hergestellt wurden, zeigte zunächst die Kristallisation der Zn_4Sb_3 -Phase bei dem ersten Schritt der Reaktion, die bei einer verlängerten Reaktionszeit und/oder erhöhten Temperatur sich in ZnSb und Zn zersetzte. Zudem wurde beobachtet, dass langsames Abkühlen die Bildung der thermodynamisch stabilen ZnSb -Phase fördert. Dies stimmt mit literaturbekannten Daten für das entsprechende Volumenmaterial überein.

Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf den Mechanismus der ZnSb -Bildung wurde eine unbekannte Zwischenphase beobachtet. In der Literatur wurden keine Hinweise auf die Existenz dieser Phase weder beim nanoskaligen Material noch beim entsprechenden Volumenmaterial gefunden. Nähere Untersuchungen zeigten, dass die unbekannte Phase nur kurz nach Temperaturbeginn des röntgenamorphen Produktes (im Temperaturbereich von 200-226 °C), welches bei der Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol oder in Diglyme dargestellt wird, beobachtet wurde. Die unbekannte Phase verschwindet allerdings bei nachfolgendem Tempern. Dies lässt eine mögliche Zersetzung des während der Reaktion entstehenden Zwischenproduktes vermuten.

Die durchgeführten Experimente deuten darauf hin, dass die Kristallisation des röntgenamorphen Niederschlags mit der Bildung von Zn_4Sb_3 anfängt. Dies kann bei höheren Temperaturen und/oder verlängertem Tempern in ZnSb und Zn zersetzt werden. Die Bildung

und die Zersetzung des Zn_4Sb_3 hängen zudem stark von der gewählten Abkühlrate ab. Beim langsamen Abkühlen im Ofen wurde selbst bei niedrigen Temperaturen (223 °C) keine Zn_4Sb_3 -Phase beobachtet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten für das entsprechende Volumenmaterial, da beim langsamen Abkühlen die Kristallisation der thermodynamisch stabileren Phase, also ZnSb, bevorzugt ist.

3.1.2 Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgrößen

In der vorliegenden Arbeit wurden THF, Toluol und Diglyme zur Synthese von nc-ZnSb eingesetzt. Auf diese Weise wurde der Einfluss von nichtkoordinierenden (Toluol) und koordinierenden (THF und Diglyme) Lösungsmitteln auf die Bildung von nc-ZnSb untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 5** zusammengefasst.

Tabelle 5: Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung des nc-ZnSb.

Lösungsmittel		THF	Toluol	Diglyme
Umsetzungstemperatur [°C]		65	110	RT
Temperbedingungen	Dauer [h]/ Temperatur [°C]	3.5/350	2/230 und 10/236-250*	2/226
Produkt		ZnSb**	ZnSb	ZnSb
Partikelgröße (aus RPD) [nm]		49	66	37
Verunreinigungen		-	Zn_4Sb_3	-

* siehe **Tabelle 1**, ** schlecht kristallines Produkt (Kapitel 2.1.1.2).

Bei der niedrigen Reaktionstemperatur (65 °C) bildet sich in THF schlecht kristallines ZnSb. Die Verwendung solcher Lösungsmittel wie Toluol und Diglyme führte zu einer signifikanten Verbesserung der Kristallinität der erhaltenen Produkte. Das in Toluol synthetisierte nc-ZnSb war etwas mit Zn_4Sb_3 verunreinigt und wies zudem etwas schlechtere Kristallinität auf. Die Umsetzung in Diglyme führte zu einem hoch kristallinen und phasenreinen nc-ZnSb (7). Zusätzlich wurde ein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgröße des nach dem Tempern erhaltenen Produkts beobachtet. Die Umsetzung in Toluol führte zum nc-ZnSb mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 66 nm, welche wesentlich größer als die von in THF (49 nm) oder Diglyme (37 nm) synthetisierten Produkte (**Tabelle 5**) ist. Die Bildung

eines Zn-Diglyme-Komplexes scheint bei der Verringerung der Partikelgröße des entstehenden Produktes wichtig zu sein. Die durchschnittliche Partikelgröße vom in Diglyme synthetisierten nc-ZnSb ist etwa halb so groß wie die des in Toluol hergestellten Produkts. Diglyme, als multivalenter Ligand, komplexiert das Metallhalogenid. Die Bildung eines Metallion-Diglyme-Komplexes führt wahrscheinlich zur Verlangsamung des Partikelwachstums bei der Reaktion mit dem ebenfalls sterisch schwer zugänglichen Sb(SiMe₃)₃. Toluol als nicht-kordinierendes Lösungsmittel sollte daher das Partikelwachstum nicht verlangsamen, was mit der höheren Partikelgröße im Einklang steht. Aufgrund der schlechten Kristallinität des in THF erhaltenen nc-ZnSb wurde die Synthese von nc-Zn₄Sb₃ ausschließlich in Toluol und Diglyme durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 6** dargestellt.

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen für die Synthese von nc-Zn₄Sb₃.

Lösungsmittel		Toluol	Diglyme
Umsetzungstemperatur [°C]		75	RT
Temperbedingungen	Dauer [h]/ Temperatur [°C]	1.5/230	1/226
Produkt		Zn ₄ Sb ₃	Zn ₄ Sb ₃
Partikelgröße (aus RPD) [nm]		46	62
Veunreinigungen		ZnSb	-
c(ZnCl ₂), [mol/L]		0.12	0.19

Beim Übergang von Toluol (1.5 h, 230 °C) zum Diglyme (1 h, 226 °C) wurde bei vergleichsweise ähnlichen Temperbedingungen eine Erhöhung der Partikelgröße beobachtet. In diesem Fall könnte neben dem verwendeten Lösungsmittel auch die Konzentration der Edukte eine signifikante Rolle spielen. Die 1.6-fache Erhöhung der Konzentration von ZnCl₂ führte zur Erhöhung der Partikelgröße um den Faktor 1.3. Der beobachtete Effekt ist der von *Kaner*¹³² beschriebenen Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge des zugegebenen inerten Materials ähnlich. Bei der beschriebenen *solid state metathesis (SSM)*-Reaktion führt die Zugabe des inerten Materials (NaCl) zur Verringerung der Partikelgrößen des Reaktionsproduktes (MoS₂). Eine große Menge vom Lösungsmittel kann eine bessere

Wärmeableitung als ein Festkörper bewirken, wodurch die Partikelgröße effizienter verringert wird.

3.1.3 Einfluss der Temperbedingungen auf die Partikelgröße

Die verlängerte Temperzeit (12 h) im Fall vom in Toluol hergestellten ZnSb kann die höhere Partikelgröße im Vergleich zu dem kürzer (2 h) getemperten ZnSb, welches in Diglyme synthetisiert wurde, erklären. Zudem könnte die verlängerte Temperzeit zur Kristallisation des ZnSb auf eine unvollständige Eliminierung von Me_3SiCl während der Umsetzung in Toluol zurückzuführen sein. Daher wird bis zur vollständigen Kristallisation von ZnSb mehr Zeit benötigt.

Hohe Reaktionstemperatur (350 °C) zusammen mit kurzer Temperzeit führte beim in THF synthetisierten ZnSb zu schlecht kristallinem Produkt. Weiteres Tempern unter den gleichen Bedingungen zeigte einen negativen Einfluss auf die Kristallinität und führte zu amorphem ZnSb. In der Literatur wird die nachträgliche Kristallisation der auf metallorganischer Syntheseroute hergestellten nanoskaligen Festkörper meistens im Temperaturbereich von 350 bis 400 °C durchgeführt.¹²⁷⁻¹²⁹ Für nc-ZnSb könnte die Entstehung eines amorphen Produktes jedoch auf eine zu hohe Temperatur (350 °C) hinweisen. In diesem Fall ist es schwierig den Einfluss der beiden Kriterien (Lösungsmittel und Temperbedingungen) voneinander scharf zu unterscheiden.

Die mildesten Temperbedingungen (2 h, 226 °C) wurden für das in Diglyme synthetisierte ZnSb verwendet. Dies könnte infolge der kompletten Eliminierung von Me_3SiCl bereits während der Umsetzung zustande gekommen sein. Generell führen hohe Temperaturen und verlängerte Temperzeit zur Verbesserung der Kristallinität eines Festkörpers. In diesem Fall werden sowohl niedrigere Temperatur als auch kürzere Zeit benötigt, um die verbesserte Kristallinität im Vergleich zu den in Toluol oder THF synthetisierten Produkten zu erreichen. Die mildereren Temperbedingungen des in Diglyme synthetisierten nc-ZnSb bestätigen den signifikanten Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung dieser nanoskaligen Festkörper.

Der direkte Einfluss der Temperbedingungen auf die Partikelgrößen vom nc- Zn_4Sb_3 ist schwierig zu beurteilen, da ähnliche Temperbedingungen des in Diglyme (1 h, 226 °C) synthetisierten Produktes, im Vergleich zu dem in Toluol synthetisierten (1.5 h, 230 °C) unter Berücksichtigung des Chelat-Effektes des Diglyme zu etwas kleineren Partikelgrößen führen

sollten. Es scheint in diesem Fall der überwiegende Einfluss der Konzentration der eingesetzten Edukte auf die Partikelgröße des erhaltenen nc-Zn₄Sb₃ entscheidend zu sein.

3.1.4 Synthese von nanoskaligen CdSb und CoSb₃

Auch bei der Synthese von nc-CdSb zeigte sich Diglyme als ein geeignetes Lösungsmittel. Die Umsetzung von CdCl₂ mit Sb(SiMe₃)₃ im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in Diglyme bei 170 °C führte direkt zur Bildung einer unbekanntenen Zwischenphase. Zusätzliches Tempern wurde nicht benötigt. Im Vergleich zu nc-ZnSb und nc-Zn₄Sb₃ führte die Variation der Temperbedingungen entweder zu einer Zersetzung von CdSb mit darauf folgendem Verdampfen des Cadmiums oder zu einer Amorphisierung des Reaktionsproduktes. Die Umsetzung von ZnCl₂ mit Sb(SiMe₃)₃ wurde dagegen bei RT durchgeführt, was die direkte Bildung der Zwischenphase verlangsamen könnte. Die unbekanntene Zwischenphase wurde daher erst nach dem anschließenden Tempern beobachtet. Ein langsamer Farbumschlag von gelb über gelborange und orange-braun nach dunkelbraun-grau könnte wie im Fall von Zinkantimoniden der Bildung sowohl des Chelat-Komplexes von Cd²⁺ und Diglyme als auch des Zwischenproduktes unbekannter Struktur zugeschrieben werden. Die Zersetzung des Zwischenproduktes kann durch seine Hydrolyse in Wasser/EtOH stattfinden, da nach dem Waschvorgang gut kristallines nc-CdSb erhalten wurde. Die Reaktion verläuft bei niedrigeren Temperaturen als mit dem entsprechenden Zinkvorläufer. Die direkte Synthese des nc-CdSb in Diglyme bei 170 °C führte zu einem gut kristallinen nicht-luftempfindlichen Produkt.

Im Fall von CoCl₂ führte die gleiche Umsetzung mit Sb(SiMe₃)₃ bei RT ebenfalls zu ähnlich schlecht kristallinem und/oder teilweise amorphem Produkt wie bei den Zinkantimoniden. Als Reaktionsprodukt wurde schlecht kristallines CoSb isoliert. Trotz des beobachteten Farbumschlags von Zink- und Cadmiumantimoniden wurden keine geeigneten Temperbedingungen gefunden, unter denen sich eine reine CoSb₃-Phase bildet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die verwendete metallorganische Syntheseroute zur Herstellung von antimonreichen Phasen (CoSb₂ und CoSb₃) ungeeignet ist.

3.2 Synthese von nanoskaligen Antimoniden aus aktivierten Elementen

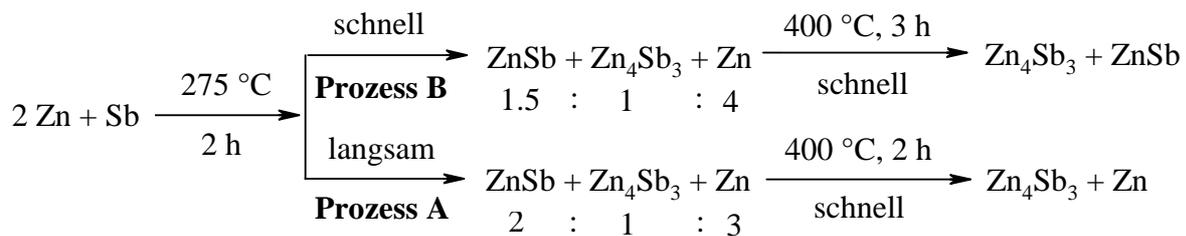
3.2.1 Synthese von nanoskaligen Zink- und Cadmiumantimoniden aus aktivierten Elementen

Im Vergleich zu seinem nach dem metallorganischen Weg synthetisierten Analogon, führte das Tempern des aus aktivierten Elementen hergestellten nc-Zn₄Sb₃ im dynamischen Vakuum bei ähnlichen Temperaturen (300 °C) zu einer kompletten Zersetzung und Amorphisierung des synthetisierten Antimonids. Obwohl der Zersetzungspunkt laut Phasendiagramm bei 429 °C liegt, wurde eine viel tiefere Zersetzungstemperatur (196 °C) von nc-Zn₄Sb₃ berichtet.³⁹ Beim Erhitzen des entsprechenden Volumenmaterials im Vakuum wurde eine signifikante Zersetzung des Zn₄Sb₃ in ZnSb und Zn bereits bei 200 °C beobachtet.³⁶ Eine große Menge von elementarem Zink, welches sich an der kalten Seite der Ampulle abschied, deutete auf einen erhöhten Zn-Dampfdruck bei der Synthese aus aktivierten Elementen im Vergleich zum metallorganischen Syntheseweg hin. Dies erklärt die unterschiedlichen Partikelgrößen und -morphologien der Zinkantimonide, die nach unterschiedlichen Syntheserouten dargestellt wurden.

Die Partikelgrößen der aus aktivierten Elementen hergestellten Antimonide hängen im Wesentlichen mit der Temperzeit und der Reaktionstemperatur zusammen. Je länger die Partikel getempert werden, desto größer werden sie. So ist die Partikelgröße des für 60 h bei 310 °C getemperten ZnSb (69 nm) fast zwei Mal höher als die des für 30 h bei der gleichen Temperatur getemperten ZnSb (36 nm). Bereits bei der Erhöhung der Temperatur um 5 °C wurde eine drastische Partikelgrößenzunahme beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde die Partikelgrößen von nach der metallorganischen Synthese dargestellten ZnSb und Zn₄Sb₃ hauptsächlich durch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Bildung von ZnSb und Zn₄Sb₃ weisen darauf hin, dass die Bildung des ZnSb nicht nur über die Zn₄Sb₃-Phase wie im Fall des metallorganischen Synthesewegs erfolgt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Bildung von ZnSb bei der Synthese des Zn₄Sb₃ unabhängig von der Abkühlrate ist (**Schema 1**).

Schema 1: Einfluss der Abkühlrate auf die Synthese von nc-Zn₄Sb₃.



Um die Zn₄Sb₃-Phase zu erhalten, wurde das Eduktgemisch im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 (Zn:Sb) über 2 h bei 275 °C unter Argon getempert. Bei der von *Schlecht*³⁹ berichteten Synthese von nc-Zn₄Sb₃ wurden die aktivierten Elemente zunächst auf 300 °C erhitzt und danach auf 275 °C abgekühlt und weitere 15 h bei dieser Temperatur getempert. Um den Reaktionsvorgang zu untersuchen, wurde in der vorliegenden Arbeit eine kürzere Reaktionszeit (2 h) bei der gleichen Reaktionstemperatur (275 °C) ohne zusätzliches Erwärmen auf 300 °C gewählt. Das Vorhandensein von Zink im erhaltenen Produktgemisch neben der Bildung der beiden Phasen (ZnSb und Zn₄Sb₃) deutet auf die gleichzeitige Bildung von ZnSb und Zn₄Sb₃ hin. Die verwendete Abkühlrate bestimmt dabei das Phasenverhältnis. Beim langsamen Abkühlen (**Prozess A**) ist die Kristallisation der thermodynamisch stabilen ZnSb-Phase bevorzugt, während beim schnellen Abkühlen (**Prozess B**) das Phasenverhältnis ungefähr gleich ist.

Nach dem schnellen Abkühlen wurde gemäß RPD ein schlecht kristallines Gemisch erhalten. Beim weiteren Tempern bei 400 °C und anschließendem schnellen Abkühlen bildet sich in beiden Fällen (**Prozesse A** und **B**) Zn₄Sb₃ als Hauptphase. Dabei können zwei unterschiedliche Prozesse ablaufen. Da bei dem nach schnellem Abkühlen entstandenen Gemisch keine Reflexe von elementarem Antimon zu sehen waren, kann die Bildung des Zn₄Sb₃ aus ZnSb und Zn erfolgen (**Gl. 11**).



Bei der Erhöhung der Temperatur auf 400 °C reagiert ZnSb mit vorhandenem Zn, wobei die schnelle Abkühlrate die Bildung des Zn₄Sb₃ begünstigt. Das überschüssige Zink kann bei dieser Temperatur leicht verdampfen und als abgeschiedenes Pulver an der kalten Seite der Ampulle identifiziert werden.

Wenn nach 2 h bei 275 °C Zn_4Sb_3 bereits als amorphe Phase vorliegt, kann weiteres Tempern bei 400 °C seine Kristallisation fördern. Das entstehende ZnSb bei **Prozess B** kann sowohl als Reaktionsprodukt oder als Zersetzungsprodukt von Zn_4Sb_3 angesehen werden.

Nach dem **Prozess A** wurde die Bildung des gleichen Gemisches von Zn_4Sb_3 , Zn und ZnSb als Hauptphase beobachtet. Durch das langsame Abkühlen wurde bessere Kristallinität der erhaltenen Produkte erreicht. Das nachfolgende Tempern bei 400 °C führte zur Bildung von Zn_4Sb_3 und einer geringen Menge von elementarem Zink. In diesem Fall war die Bildung von Zn_4Sb_3 aus ZnSb und Zn nach **Gl. 11** ebenfalls möglich.

Die gleichzeitige Bildung der beiden Phasen (ZnSb und Zn_4Sb_3) wurde während der Synthese von Zn_4Sb_3 als Volumenmaterial bereits von *Ur* beschrieben.⁹² Der 1.2%-ige Zn-Überschuss im Eduktgemisch wurde dabei 24 h bei 150 °C unter 70 MPa gepresst. Im RPD wurden Reflexe von Zn_4Sb_3 , Zn und ZnSb als Hauptphase beobachtet. Die Erhöhung der Temperatur auf 400 °C förderte die weitere Bildung von Zn_4Sb_3 aus ZnSb und Zn. Die reine Zn_4Sb_3 -Phase konnte aufgrund des schnellen Verdampfens von Zn nicht gewonnen werden. Das Tempern (3 h, 400 °C) des nach dem **Prozess B** erhaltenen Gemisches lieferte ebenfalls keine reine Zn_4Sb_3 -Phase. Im Vergleich dazu wurden bei der kurz (2 h, 400 °C) getemperten Probe, die nach dem **Prozess A** entstand, neben dem Zn_4Sb_3 noch Reflexe von elementarem Zink gefunden. Dies deutet darauf hin, dass die weitere Bildung von Zn_4Sb_3 aus ZnSb und Zn beim verlängerten Tempern aufgrund des hohen Zn-Dampfdrucks nicht möglich war. Die mögliche anfängliche Zersetzung von Zn_4Sb_3 in ZnSb und Zn kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die Bildung des Zn_4Sb_3 nach **Gl. 11** wurde bereits von *Aizawa* beschrieben.¹³³ Die *in situ* durchgeführte RPD-Phasenanalyse einer Zn-reichen Eduktmischung zeigte, dass die ZnSb-Phase, die aus mechanischem Legieren bei RT synthetisiert wurde, oberhalb von 250 °C in Zn_4Sb_3 übergeht.¹³³

Hohe Reaktionstemperaturen und –dauer bewirken eine Zersetzung sowohl des aus aktivierten Elementen als auch auf metallorganischem Syntheseweg hergestellten Zn_4Sb_3 in ZnSb und Zn. Dies ist bei der Synthese von ZnSb aus den aktivierten Elementen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zu sehen. Bei der Erhöhung der Temperatur auf 310 °C (neben dem verlängerten Tempern (30 h)) wurde die Bildung von Zn_4Sb_3 nicht mehr beobachtet. Das langsame Abkühlen förderte die Kristallisation des ZnSb, wobei das elementare Zink ausschließlich an der kalten Seite der Ampulle gefunden wurde. Kürzere Reaktionszeit (15 h) bei der gleichen Reaktionstemperatur führte zusammen mit der schnellen Abkühlrate, wie erwartet, zur Bildung eines Gemisches von Zn_4Sb_3 , ZnSb und Zn. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von Zn_4Sb_3 nicht nur aus dem Zn-reichen Eduktgemisch, wie bei

der Synthese des nc-Zn₄Sb₃, sowohl aus den aktivierten Elementen als auch des entsprechenden Volumenmaterials, erfolgt. Die entscheidende Rolle spielt dabei die Reaktionsdauer und die Abkühlrate.

Die Synthese der thermodynamisch stabilen reinen ZnSb-Phase erfolgt bei 315 °C beim langsamen Abkühlen. Die Verlängerung der Temperzeit wirkte sich in einer verbesserten Kristallinität des ZnSb aus. Beim Vergleich der RPD von für 15, 30 und 60 h getemperten ZnSb-Proben wurde die verbesserte Kristallinität der länger getemperten Probe festgestellt.

Bei der am längsten (60 h) getemperten ZnSb-Probe wurden ganz unterschiedliche Partikelmorphologien beobachtet. Neben großen Agglomeraten aus zusammengewachsenen Partikeln sind auch große, hohle, miteinander gebundene und zusammengewachsene Partikel zu sehen. Solche hohlen Nanopartikel, die als Folge des *Kirkendall*-Effektes entstehen, sind in der Literatur bereits bekannt. Die Untersuchungen der Kinetik¹³⁴ der *Kirkendall*-Diffusion an hohlen Nanokristallen zeigen, dass die Geschwindigkeit des Hohlraumwachstums durch die innere Stromdichte der Leerstellen bestimmt wird. Diese Stromdichte hängt ausschließlich von den Konzentrationgradienten der beiden Phasen und dem Unterschied ihrer Diffusionskoeffizienten ab. Andererseits können die Hohlräume infolge einer Oberflächendiffusion wachsen.

Ein wichtiger Beitrag zum besseren Verständnis des Porenwachstums in *Kirkendall*-Diffusion-Systemen, besonders bei den nanoskaligen Materialien, wurde von *Gösele*¹³⁴ geleistet. Er schlug ein Konzept vor, dass die Oberflächendiffusion durch Oberflächenporen als einen signifikanten Transportweg miteinbezieht. In einem nanoskaligen System kann aufgrund des begrenzten Volumens und der räumlichen Begrenzung eine Übersättigung an Leerstellen entstehen, so dass die Bildung der Hohlräume im Vergleich zum Volumenmaterial verstärkt wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Hohlräume sich an der äußeren Schicht befinden, ist hoch. Das von *Gösele*¹³⁴ vorgeschlagene Modell ist in **Abb. 34** dargestellt.

Für den Diffusionsfluss wird $J_A > J_B$ angenommen. Zunächst entstehen die *Kirkendall*-Hohlräume an der Grenzfläche A/AB durch interne Diffusion im Material (**Abb. 34a**). Die Hohlräume sind Senken für den nachfolgenden Fluss weiterer Leerstellen ($J_V = J_A - J_B$). Durch den zunehmenden Fluss vergrößern sich die Hohlräume.

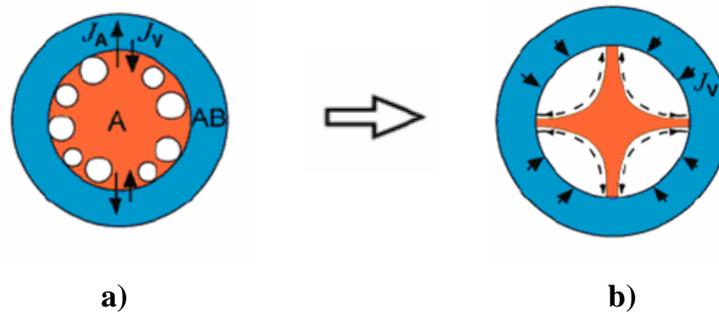


Abb. 34: Schematische Darstellung des Modells der Bildung von hohlen Partikeln, welches auf dem Kirkendall-Effekt und der Oberflächendiffusion basiert.¹³⁴

Ein neuer und schneller Transportprozess wird durch die entstandenen Brücken für das Restmaterial A ermöglicht (**Abb. 34b**). Nun erfolgt der Transportprozess des Restmaterials A ausschließlich entlang der Brücken an der Porenoberfläche, da die Aktivierungsenergie dieses Prozesses viel niedriger und der Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion größer ist als im Volumenmaterial. Das Material A wird an der Grenzfläche AB umverteilt. In der AB-Schale ist der Austauschmechanismus genau gleich (interne Diffusion und Kirkendall-Effekt). Daher werden Leerstellen ständig erzeugt und ineinander „verschmolzen“. Der gleiche Mechanismus wurde für kolloidales $\text{nc-Co}_3\text{S}_4$ ¹³⁵ und für CdS ¹³⁶ beobachtet.

Die Bildung der Hohlräume bei nc-ZnSb könnte vermutlich auf ähnlichem Weg erfolgen. Die Untersuchung des Wachstumsprozesses von bulk-ZnSb bei hohem Druck zeigte, dass Zn- und Sb-Atome unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen, wobei die Zn-Atome wesentlich schneller im Vergleich zu den Sb-Atomen durch eine markierte Fläche diffundieren.¹³⁷ Bei der Bildung des bulk-ZnSb wurde ebenfalls der Kirkendall-Effekt beobachtet. Das Auftreten der Hohlräume auf der Grenze zwischen Zn und ZnSb konnte in diesem Fall mit der Bildung überschüssiger Leerstellen und/oder mit der Schubspannung infolge des angewendeten Drucks erklärt werden, wobei die entscheidende Rolle dem ersten Prozess zugeschrieben wurde.¹³⁷ In der vorliegenden Arbeit bilden vermutlich die Sb-Atome Keime an der Seitenfläche der Zn-Nanopartikel, was in der Bildung einer so genannten „Kern-Schale-Struktur“ (**Abb. 35**, Schritt A) resultiert.

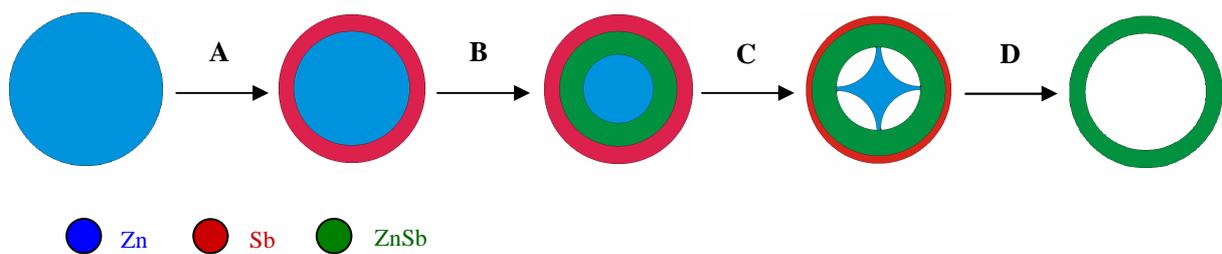


Abb. 35: Schematische Darstellung der Bildung von Hohlräumen des nc-ZnSb.

Danach führt die einseitige Diffusion der Leerstellen zwischen Zn und Sb durch die ZnSb-Schicht zur Bildung der Hohlräume zwischen der ZnSb-Schicht und dem Zn-Kern (**Abb. 35**, Schritt **B**, **C**). Im Volumenmaterial führt die Zerstörung der überschüssigen Leerstellen an Dislokationen und Grenzen zu Spannungen, welche Risse an Grenzflächen verursachen. Die Risse fungieren als Keime für die Entstehung weiterer Übersättigung an Leerstellen.¹³⁵ Obwohl in Nanokristallen der Mechanismus anders ist, entstehen und verschmelzen Hohlräume in Nanokristallen an den Grenzen. Die hohe Defektkonzentration und niedrige Oberflächenenergie an den Grenzen begünstigen dort die Bildung der Hohlräume. Während die Reaktion fortschreitet, diffundieren mehr Zn-Atome nach außen. Der damit verbundene Transport an Leerstellen führt zur Verschmelzung und Vergrößerung der bereits vorhandenen Hohlräume. Es bilden sich Brücken, die solange bestehen bleiben bis der „Zn-Kern“ komplett aufgelöst ist (**Abb. 35**, Schritt **C**). Diese Brücken gewährleisten einen schnellen Transportpfad für die Diffusion von Zn-Atomen nach außen, die dann an der inneren Oberfläche der Hülle umverteilt werden. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für das Co_3S_4 -Volumenmaterial beobachtet.¹³⁵ Die Bildungsrate der Hohlräume verringerte sich beträchtlich, nachdem der Co-Kern auf eine bestimmte Größe geschrumpft war. Die Untersuchung des Bildungsmechanismus der Hohlräume im Fall von nc- Co_3S_4 zeigte, dass die Bildung der Hohlräume in den ersten Minuten geschah, während die Auflösung des Kerns ungefähr eine halbe Stunde dauerte. Das könnte auf die Auflösung der Brücken während der Reaktion zurückgehen. Da die Reaktion in der vorliegenden Arbeit über 60 h dauerte, konnten keine Zwischenstufen wie im Fall von nc- Co_3S_4 beobachtet werden. Es waren lediglich vollständig entwickelte große Agglomerate von Hohlräumen in entsprechenden TEM-Aufnahmen zu sehen. Da diese Probe aus unterschiedlich lange getemperten Pulvern besteht, könnte dies zu unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten innerhalb einer Probe und schließlich zum Entstehen der beobachteten Hohlräume geführt haben.

In der Literatur wurden keine Hinweise auf die Reaktionsbedingungen bei der Synthese von nanoskaligen CdSb und Cd₄Sb₃ gefunden. Daher wurden die ersten Experimente analog zu der Synthese nanoskaliger Zinkantimonide durchgeführt. Die Synthese von phasenreinem CdSb aus aktivierten Elementen erfolgte analog zum ZnSb unter gleichen Bedingungen, während bei der Synthese von Cd₄Sb₃ keine der gewählten Reaktionsbedingungen zur gewünschten Phase führte. Es wurde lediglich die Bildung von CdSb beobachtet. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von Cd₄Sb₃ werden in der Literatur mit seiner stärker fehlgeordneten Struktur im Vergleich zu seinem Zn-haltigen Analogon erklärt.⁶⁹

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen signifikante Unterschiede in der Synthese von Zinkantimoniden aus aktivierten Elementen und aus metallorganischen Precursoren. Die Partikelgrößen der erhaltenen Reaktionsprodukte hängen von der Temperatur und der Reaktionstemperatur ab. Im Gegensatz dazu wird die Partikelgröße der nach der metallorganischen Syntheseroute hergestellten Antimonide im Wesentlichen durch das eingesetzte Lösungsmittel bestimmt. Die Bildung von ZnSb aus aktivierten Elementen verläuft nicht ausschließlich über die Zn₄Sb₃-Phase, wobei die verwendete Abkühlrate das Phasenverhältnis und nicht das erhaltene Reaktionsprodukt, wie im Fall von nach dem metallorganischen Weg synthetisierten Zinkantimonide, bestimmt. Der Reaktionsvorgang des aus den aktivierten Elementen hergestellten Zn₄Sb₃ ist seinem in der Literatur bekannten bulk-Analogon sehr ähnlich. Der *Kirkendall*-Effekt, der bei der Synthese von literaturbekanntem bulk-ZnSb auftrat, wurde ebenfalls für das aus den aktivierten Elementen hergestellten nc-ZnSb beobachtet. Im Allgemeinen sind die aus den aktivierten Elementen synthetisierten Zinkantimonide empfindlich gegenüber der verlängerten Wärmebehandlung, genauso wie ihre Volumenmaterial- und nach der metallorganischen Syntheseroute hergestellten Analoga.

3.2.2 Synthese von nanoskaligem CoSb₃ aus aktivierten Elementen

Die Synthese von nc-CoSb₃ erwies sich hauptsächlich aufgrund der Bildung antimonärmerer Phasen oder von elementarem Antimon als schwierig. Zahlreiche literaturbekannte Daten, die auf unterschiedlichen Synthesevorgängen basieren, zeigen widersprüchliche Ergebnisse im Bezug auf die entstehenden Reaktionsprodukte. In den meisten Fällen wird kein phasenreines CoSb₃ erhalten, was meistens mit der Metastabilität dieser Phase erklärt wird.⁸²

Im Vergleich zum einkristallinen CoSb_3 verläuft die Synthese aus aktivierten Elementen bei moderaten Temperaturen (350-400 °C) und vergleichsweise kürzeren Reaktionszeiten, ohne Sb-Überschuss. Jede CoSb_3 -Probe wurde anfangs lange Zeit bei 350 °C getempert, um die Nanoskaligkeit der Probe beizubehalten, und schließlich kurz bei 400 °C, um die Kristallinität des Reaktionsproduktes zu verbessern. Die Variation der Temperzeit führte wie im Falle der Zinkantimonide zu unterschiedlichen Partikelgrößen. So sind die Partikel von für 88 h getempertem CoSb_3 (**19**) (75 nm) doppelt so groß wie die von für 65 h getempertem CoSb_3 (**20**) (44 nm).

Die durchgeführten Experimente zeigten, dass die Bildung des CoSb unabhängig von der verwendeten Abkühlrate beobachtet werden kann. Vermutlich verläuft die Bildung von CoSb_3 über die CoSb -Phase. Bei dem ersten Reaktionsschritt werden die aktivierten Elemente Co und Sb nach **Gl. 12** zum CoSb umgesetzt, welches beim weiteren Tempern mit überschüssigem Antimon in die CoSb_3 -Phase übergeht.



Die Abnahme des CoSb - und Sb-Gehalts ist in den entsprechenden RPD deutlich zu sehen. Das Phasendiagramm des Co-Sb-Systems zeigt für CoSb_3 einen peritektischen Übergang zwischen Schmelze und Festkörper. CoSb kristallisiert kongruent bei 1202 °C beim Abkühlen der Schmelze. In der vorliegenden Arbeit reicht der Temperaturbereich von 350-400 °C aus, um eine vollständige Bildung der CoSb_3 -Phase über die zweistufige Reaktion zu erreichen. Da dieser Prozess durch Diffusion kontrolliert wird und von der Homogenität des Pulvers und seiner Aktivierung abhängt, können aktivierte Elemente durch niedrige Aktivierungsenergien und kürzere Diffusionswege diese Reaktion bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu entsprechendem Volumenmaterial gewährleisten. Die Bildung von CoSb als Zwischenprodukt wurde bereits in der Literatur beschrieben.¹³⁸ So werden die entsprechenden Elemente zunächst in einer Kugelmühle im Laufe einer Stunde mit einigen Pausen gemahlen, um übermäßiges Erwärmen und eine mögliche chemische Reaktion zu vermeiden. Danach werden sie in einer SPS-Anlage bei 550 °C gesintert und gepresst, wobei CoSb_3 (CoSb_3 -SPS) als Reaktionsprodukt entsteht. Bei einer anderen Synthese von CoSb_3 nach der Methode des mechanischen Legierens wurde hingegen das entsprechende Volumenmaterial mehrere Stunden gemahlen. Hierbei wurde keine Bildung von CoSb , sondern von CoSb_2 beobachtet.⁸¹

Thermodynamischen Berechnungen für das bulk-Material zufolge ist die Bildung von CoSb_2 zwischen 300 und 400 °C gegenüber CoSb_3 und CoSb bevorzugt.¹³⁹ In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch die Bildung von CoSb bei 350 °C beobachtet. Eine mögliche Ursache wäre die Bildung von CoSb als kinetisch begünstigtes Produkt, da bei aktivierten Elementen aufgrund kurzer Diffusionswege und hoher Oberflächenenergien die Aktivierungsbarrieren herabgesetzt werden und auch andere u. a. ungünstige Reaktionspfade eröffnet werden können. In der vorliegenden Arbeit wie beim CoSb_3 -SPS¹³⁸ werden bereits aktivierte Partikel zur Reaktion gebracht, während im Fall von mechanischem Legieren⁸¹ die Aktivierung und die Reaktion selbst gleichzeitig stattfinden. Bei der Synthese von CoSb_3 -SPS konnte die Bildung von CoSb_2 erst bei 800 °C infolge der Zersetzung von CoSb_3 beobachtet werden.¹³⁸ In der vorliegenden Arbeit wurde eine geringe Menge von CoSb_2 bereits nach 48 h bei 350 °C infolge des langsamen Abkühlens beobachtet. Die Bildung von CoSb_2 als Reaktionsprodukt ist eher unwahrscheinlich, da die Menge des CoSb_2 sich während der Reaktion nicht veränderte. Bei der nachfolgenden Untersuchung der Bildung des CoSb_3 wurde dagegen die entsprechende Eduktmischung kürzere Zeit (20 h) getempert und schließlich schnell auf RT abgekühlt. Es wurde keine CoSb_2 -Phase, sondern nur ein Reaktionsgemisch von CoSb , CoSb_3 und Sb erhalten. Dies deutet auf einen signifikanten Einfluss der Abkühlrate auf die Bildung der entsprechenden Phasen (CoSb_3 , CoSb_2 und CoSb) hin.

Die Metastabilität von CoSb_3 und seine Zersetzung in CoSb_2 und Sb wurde bereits von *Yang*⁸¹ bei der Synthese von CoSb_3 durch mechanisches Legieren berichtet. Es wurde gezeigt, dass die Bildung des CoSb_3 im Vergleich zum CoSb_2 kinetisch günstiger ist, solange die Mahldauer nicht 40 h überschreitet. Die anfängliche Bildung von CoSb_3 wurde bereits nach 20 h des Mahlens beobachtet. Die Zersetzung von CoSb_3 in CoSb_2 und Sb war erst nach 40 h zu beobachten. In der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung von CoSb_3 nach 20 h bei 350 °C festgestellt. Durch das schnelle Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die Bildung von CoSb_3 gefördert und die Bildung von CoSb_2 vermieden. Auch nach 40 h wurde keine CoSb_2 -Phase beobachtet. Erst beim langsamen Abkühlen nach 65 h wurde die Bildung von CoSb_2 festgestellt.

Bei der Synthese von CoSb_3 (**19**) wurde die CoSb_2 -Bildung bereits nach 48 h und nach dem langsamen Abkühlen des Pulvers beobachtet. Beim weiteren Tempern (40 h bei 350 °C und 3 h bei 400 °C) wurde allerdings keine Zunahme des CoSb_2 -Gehaltes beobachtet. Vermutlich ist die Bildung von CoSb_3 kinetisch günstiger als die Bildung von CoSb_2 . Das langsame Abkühlen wies in diesem Fall einen negativen Einfluss auf die metastabile CoSb_3 -Phase auf. Die gleiche Situation wurde bei CoSb_3 (**20**) beobachtet. Auch hier hängt die Bildung von

CoSb₂ als Zersetzungsprodukt von CoSb₃ mit der langsamen Abkühlrate zusammen, da nach weiteren 6 h bei einer erhöhten Temperatur (400 °C) keine Zunahme des CoSb₂-Gehaltes festgestellt wurde. Eine nähere Untersuchung der Zersetzung des CoSb₃ bestätigte den höheren Zersetzungsgrad beim langsamen Abkühlen. Es ist bekannt, dass langsames Abkühlen in der Regel zur Bildung der thermodynamisch stabilsten Phase, hier CoSb, führt. Dies erklärt auch den höheren Zersetzungsgrad der langsam abgekühlten Probe. Für die Untersuchung des Zersetzungsmechanismus von CoSb₃ wurde CoSb₃ (20) als Ausgangspulver genommen, welches geringe Mengen von CoSb₂ als Verunreinigung enthielt. Es wurde keine Veränderung des CoSb₂-Gehaltes nach dem Tempern (17 h, 350 °C) beobachtet. Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die Bildung und die Zersetzung des CoSb₃ nicht über die CoSb₂-Phase verlaufen, sondern über die CoSb-Phase. Das CoSb₂ kann während der Synthese des CoSb₃ als sein Zersetzungsprodukt nur beim langsamen Abkühlen erhalten werden.

Beim Vergleich mit literaturbekanntem nc-CoSb₃,¹⁴⁰ welches durch mechanisches Legieren synthetisiert wurde, wurde eine langsamere Zersetzung des aus den aktivierten Elementen hergestellten CoSb₃ beobachtet. Es wurde gezeigt, dass nc-CoSb₃ aus mechanischem Legieren bereits nach 2 h des Mahlens einen größeren Zersetzungsgrad aufwies. Nach 17 h ist die Zersetzung zu ungefähr 90% vorangeschritten. Im Fall der aktivierten Elemente wurde eine geringere Zersetzung des CoSb₃ (ca. 25%) beobachtet, was für eine verbesserte Stabilität des aus aktivierten Elementen synthetisierten nc-CoSb₃ spricht. Die verbesserte Stabilität ist bei den weiteren Untersuchungen der TE Eigenschaften des Materials sehr vorteilhaft.

Die durchgeführten Experimente deuten auf einen signifikanten Unterschied des Synthesevorgangs von CoSb₃ aus den aktivierten Elementen im Vergleich zu den meisten literaturbekannten Synthesen hin. Die Bildung des CoSb₃ aus den aktivierten Elementen verläuft nicht über die CoSb₂-, sondern über die CoSb-Phase. Das erhaltene CoSb₂ konnte in diesem Fall als ein Zersetzungsprodukt von CoSb₃ nachgewiesen werden.

4 Kompaktierung der nanoskaligen Antimonide

Um die TE Eigenschaften eines Materials zu untersuchen, muss aus einem Pulver ein Formkörper hergestellt werden. Es wird vor allem Wert auf eine gleichmäßige Verdichtung des Presslings über seinen gesamten Querschnitt und die Reduktion des Porenraums im Sinterteil gelegt. Das Pressverhalten eines Pulvers wird nicht nur von den Materialeigenschaften, sondern auch von unterschiedlichen geometrischen Formen und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche beeinflusst.

Beim Pressen in Matrizen werden die Kräfte im Pressling und damit die Dichte im Presskörper aufgrund der Reibung an den Wänden ungleichmäßig verteilt. Die größte Verdichtung wurde am Rand des eingedrungenen Pressstempels festgestellt, während die geringste Verdichtung am unteren Rand des Presskörpers beobachtet wurde.¹⁴¹ Nach Entlastung des Presslings durch Aufheben des Pressstempels verbleibt der Presskörper unter einer sehr inhomogenen Belastung. Die Spannung in radialer Richtung bleibt erhalten, während die in axialer Richtung aufgrund einer Längenzunahme des Presslings zurückgebildet wird. Die beim Ausstoßen im Presskörper entstehenden Spannungen können die Festigkeit des Presslings übersteigen und zu Rissen führen. Zu den typischen Pressfehlern, die zu Rissen führen, gehören nach *Silbereisen*¹⁴¹ Füllraumfehler und Ausstoßen des Presslings nach zu hohem Pressdruck.

Es gibt zur Zeit kein ideales Verfahren, das diese Forderungen berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde besondere Aufmerksamkeit auf zwei der am meisten angewendeten Sintermethoden, **Spark Plasma Sinterverfahren (SPS)** und **Uniaxiales Heißpressen (HUP)**, gelegt.

Ein wesentlicher Vorteil des hier verwendeten Ausgangspulvers könnten die unregelmäßig geformten Partikel sein, die leichter zu einem festen Pressling verdichtet werden können als kugelförmige Partikel. Das wird mit einer Schubdeformation der Oberfläche, die während des mechanischen Verhakens des Pulvers durch asymmetrisch greifende Kräfte ausgelöst wird, erklärt.

4.1 Sintermethoden

Als Sintern wird ein Prozess zur Verdichtung und Verfestigung eines Pulvers bei gleichzeitiger Wärmebehandlung unterhalb des Schmelzpunktes eines Materials bezeichnet.

Bei diesem Prozess wird die Oberflächen- und Grenzflächenenergie eines Systems durch das Kornwachstum wesentlich reduziert. Die meisten Sintermethoden unterscheiden sich im Vorgang der Druck- und Temperaturbehandlungen. In jedem einzelnen Fall geht es um die Veränderung der Mikrostruktur der Probe.

In einem Sinterprozess unterscheidet man drei Hauptphasen. Für einen gut gesinterten Festkörper sind möglichst kleine Partikel notwendig. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist der Volumenverlust, wobei eine größere Verdichtung des Sinterkörpers nach dem Sintern erreicht wird. In der ersten Phase beginnt die Oberflächendiffusion, es bilden sich „Hälse“ an den Kontaktstellen der Partikel. Durch den angelegten Druck werden die Kontaktflächen zwischen den Partikeln erhöht, was die Diffusion beschleunigt. In der zweiten Phase wachsen die „Hälse“ zusammen, dabei nimmt die Porosität der Probe stark ab. Weiteres Kornwachstum hört während der letzten Phase langsam auf, aufgrund von möglichen Fremdeinschlüssen und Verunreinigungen der Probe.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Kompaktierungsverfahren, HUP und SPS, verwendet. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Erwärmung der Probe im Fall von HUP von außen erfolgt, während die Probe bei SPS-Technik durch elektrischen Stromfluss von innen erwärmt wird.

4.1.1 Uniaxiales Heißpressen (HUP)

Heißpressen hat sich als eine gut geeignete Methode zur Herstellung von mechanisch stabilem Material mit definierter Geometrie und hoher Homogenität erwiesen. Heißpressen ermöglicht die zusätzliche Steuerung elektrischer und thermischer Materialeigenschaften durch Variation der Prozessparameter (Presstemperatur, -druck, -dauer bzw. Temperatur-Zeit-Programm). Aufgrund dieser Eigenschaften wurden die synthetisierten Zinkantimonide mittels HUP kompaktiert.

Das Pulver wird in eine Graphit-Pressmatrix, wie in **Abb. 36** gezeigt, eingefüllt und für bestimmte Zeit durch mechanisches Pressen bei gewünschter Temperatur verdichtet. Da das verwendete Graphit eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, kann ein homogenes Temperaturprofil entlang der Probe eingestellt werden. Die HUP-Temperatur kann bis auf ± 2 K genau eingestellt werden. Die Dichte der erhaltenen Probe ist von den gewählten Pressbedingungen (Druck, Temperatur und Zeit) sowie von dem gewählten Material abhängig. Aufgrund fehlender Literaturdaten zur HUP-Kompaktierung für ZnSb wurden die

Pressbedingungen so gewählt, um möglichst dichte Presslinge zu erhalten, da eine poröse Probe zum einen mechanisch instabil ist und zum anderen aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche, die leicht oxidierbar ist, eine Langzeitstabilität der TE Eigenschaften verhindern kann.

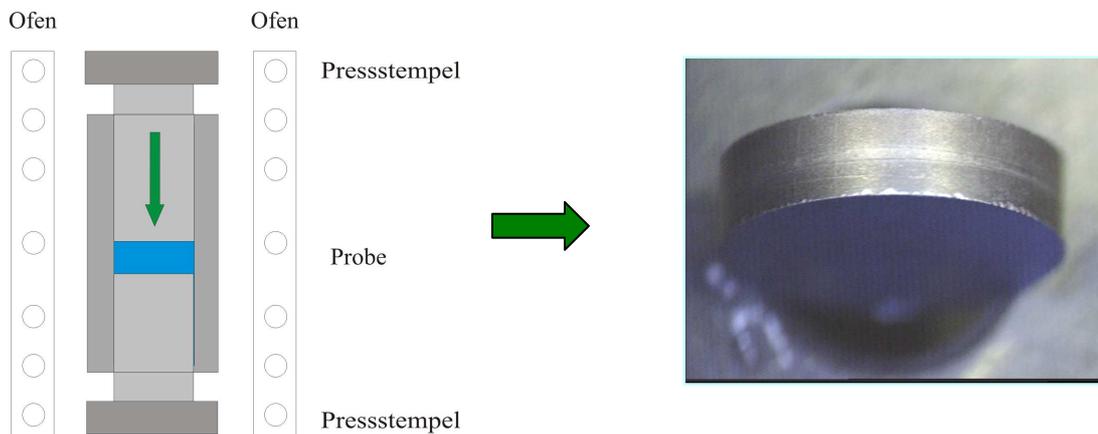


Abb. 36: Herstellung einer homogenen Probe durch uniaxiales Heißpressen.¹⁴²

Um die Nanostrukturierung der Proben beizubehalten, wurde versucht, eine möglichst niedrige Presstemperatur (400-500 °C) zu verwenden. Um die Eigenschaften der untersuchten Proben miteinander vergleichen zu können, wurden immer gleiche Pressbedingungen eingehalten.

4.1.2 Spark Plasma Sinterverfahren (SPS)

Das SPS-Verfahren ist aufgrund des geringen Kornwachstums beim Sintern eine hervorragende Methode für die Kompaktierung von nanoskaligen Pulvern. Bei SPS handelt es sich um eine modifizierte Heißpresstechnik. Dabei wird die Probe analog zu HUP axial in eine Graphit-Pressmatrix unter Druck eingefüllt. Die schematische Darstellung des SPS-Ofens ist in **Abb. 37** gezeigt. Der Sinterkörper befindet sich in einer Vakuumkammer zwischen den zwei Elektroden in einer Graphit-Pressmatrix. Durch einen Graphitstempel wird ein Druck von mehreren Tonnen eingestellt. Ein gepulster Strom mit hoher Stromstärke und niedriger Spannung wird durch das Presswerkzeug und durch den Sinterkörper geleitet. Dadurch entsteht eine Entladung an kleinen Kontaktpunkten zwischen einzelnen Partikeln, bzw. in kleinen Lücken zwischen ihnen. Hierbei werden durch lokal entstehende hohe

Temperaturen und Drücke adsorbierte Gase und Feuchtigkeit aus der Partikeloberfläche entfernt, was als ein sinteraktivierender Effekt¹⁴⁴ bezeichnet wird.

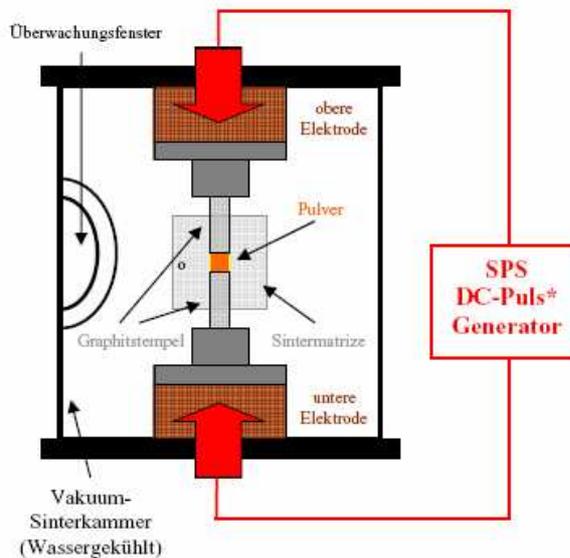


Abb. 37: Schematische Darstellung des SPS-Ofens.¹⁴³

Die *Joulesche* Wärme, die an Orten mit hohem Widerstand (Korngrenzen) entsteht ist für das Aufschmelzen der Partikeloberfläche verantwortlich. Dadurch verläuft der Materialtransport mit einer erhöhten Geschwindigkeit. Weitere Vorteile sind die Möglichkeit hoher Heizraten (bis >300 °C/min) und kurzer Prozesszeiten. Die Prozesszeiten liegen im Bereich von wenigen Minuten.

4.2 Thermoelektrische Messungen an nanoskaligen Antimoniden

4.2.1 Nanoskaliges ZnSb aus metallorganischen Precursoren

Die Synthese aus den metallorganischen Precursoren in Diglyme mit darauf folgendem Tempern des amorphen Niederschlags für 2 h bei 226 °C im dynamischen Vakuum führte zu nc-ZnSb (7), was mittels RPD und TEM bestätigt wurde. Die TEM-Aufnahmen zeigen ein Material, das aus kleinen aggregierten Partikeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 nm besteht. Die Berechnung der Partikelgröße aus dem RPD ergab einen Durchmesser von 37 nm, was in einer guten Übereinstimmung mit aus TEM gemessenen Partikeln steht.

Aus ZnSb (7) wurden mittels HUP drei Presslinge (**Abb. 38**) vorbereitet. Die Kompaktierungsbedingungen sowie die Probendichten sind in **Tabelle 7** aufgelistet.

Tabelle 7: Pressbedingungen und Dichte von ZnSb-Presslingen, hergestellt nach metallorganischer Syntheseroute.

Probe	Presstemperatur [°C]	Druck [MPa]	Pressdauer [min]	Dichte	
				[g/cm ³]	[%]
ZnSb (7)-MO400	400	100	30	3.30	49
ZnSb (7)-MO450	450	100	30	4.16	61
ZnSb (7)-MO500	500	100	60	4.83	71

Da ZnSb bis 549 °C stabil ist und in der Literatur keine Hinweise auf die Pressparameter (Temperatur, mechanischer Druck, Dauer) für ZnSb gefunden wurden, wurde die Presstemperatur unter dem Zersetzungspunkt des ZnSb gewählt. ZnSb-Presslinge wurden unter Variation der Temperatur (400, 450 und 500 °C) und der Pressdauer (30 und 60 min) und bei konstantem Pressdruck (100 MPa) hergestellt.

Beim ersten Pressversuch wurde die Probe 30 min bei 400 °C unter 100 MPa (ZnSb (7)-MO400) kompaktiert. Die Probe zerbrach leicht (**Abb. 38a**) und wies eine niedrige Dichte (49% des Volumenmaterials⁷²) auf. Beim weiteren Versuch wurde die Presstemperatur auf 450 °C bei gleichem Druck und gleicher Dauer erhöht. Dieser Vorgang lieferte eine Probe (ZnSb (7)-MO450) mit einer höheren Dichte (61% des Volumenmaterials⁷²). Die Erhöhung der Temperatur auf 500 °C bei verlängerter Pressdauer (60 min) führte zu einer Probe mit der höchsten Dichte (71% des Volumenmaterials⁷²) (ZnSb (7)-MO500). In den beiden letzten Fällen zerbrachen die Proben bei der Entnahme aus der Graphit-Pressmatrix (**Abb. 38b** und **c**).

An der dichtesten Probe (ZnSb (7)-MO500) wurde ein Oberflächen-S-Scan durchgeführt, um die Homogenität zu testen. Die Häufigkeitsverteilung wurde mit einer Gaussfunktion angepasst (**Abb. 38d**). Der S-Scan zeigt p-leitendes Verhalten der Probe und eine schmale Verteilungsbreite, was auf eine homogene Probe hindeutet.

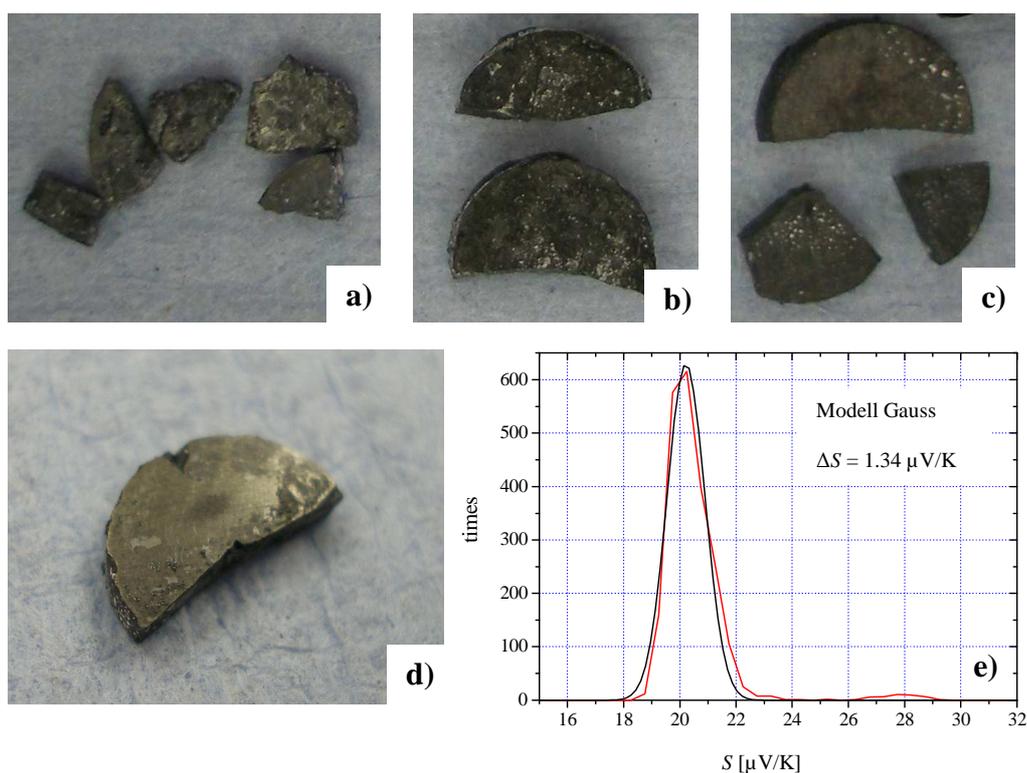


Abb. 38: Drei kompakte ZnSb-Presslinge, hergestellt nach dem metallorganischen Syntheseweg, nach der Entnahme aus Graphit-Pressmatrix: a) bei 400 °C, 30 min, 100 MPa (ZnSb (7)-MO400), b) bei 450 °C, 30 min, 100 MPa (ZnSb (7)-MO450), c-d) bei 500 °C, 60 min, 100 MPa (ZnSb (7)-MO500); e) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an ZnSb, gepresst bei 500 °C.

Der mittlere Seebeck-Koeffizient beträgt ca. 20 $\mu\text{V/K}$. Dieser Wert ist im Vergleich zu Literaturdaten (**Tabelle 8**) sehr gering.

Tabelle 8: Vergleich des Seebeck-Koeffizienten von ZnSb (7)-MO500, hergestellt aus den metallorganischen Precursoren mit Literaturdaten.

Probe	S [$\mu\text{V/K}$]	Art der Probe
ZnSb (7)-MO500	20	nanokristallines Material
Bulk-ZnSb ¹⁴⁵	120	dünne Schicht
Sb ¹⁴⁶	26	Einkristall
Bulk-ZnSb ¹⁴⁷	110	Einkristall
Bulk-ZnSb ⁷¹	196	polykristallines Material

4.2.2 Nanoskaliges Zn_4Sb_3 aus metallorganischen Precursoren

Nanokristallines Zn_4Sb_3 -Pulver wurde nach dem metallorganischen Syntheseweg in Toluol, mit anschließendem Tempern des amorphen Niederschlags für 1.5 h bei 230 °C im dynamischen Vakuum hergestellt. In TEM-Aufnahmen lassen sich stark aggregierte Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 60 nm erkennen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den berechneten Partikelgrößen aus dem RPD (46 nm), wobei eine leichte Verunreinigung mit ZnSb zu erkennen ist. Aufgrund der Neigung des Zn_4Sb_3 , sich bei hohen Temperaturen zu zersetzen, wurden die Zn_4Sb_3 -Proben ausschließlich bei 450 °C kompaktiert. Die Pressbedingungen der Zn_4Sb_3 -Proben sind in **Tabelle 9** zusammengestellt.

Tabelle 9: Pressbedingungen und Dichten von Zn_4Sb_3 -Presslingen, hergestellt nach metallorganischer Syntheseroute.

Probe	Presstemperatur [°C]	Druck [MPa]	Pressdauer [min]	Dichte	
				[g/cm ³]	[%]
Zn_4Sb_3 (3)-MO450	450	100	30	3.94	62
Zn_4Sb_3 (3)-MO100	450	100	30	3.89	61
Zn_4Sb_3 (3)-MO60	450	60	30	3.89	61

Alle drei Proben wurden bei 450 °C jeweils 30 min gepresst. Die erste Probe blieb stark am Pressstempel kleben und zerbrach beim Herausnehmen in viele kleine Bruchstücke, während die zweite Probe, die unter gleichen Bedingungen kompaktiert wurde, sich leichter ablösen ließ (**Abb. 39a** und **b**). Verschiedene Dichten der Proben, die aus dem gleichen Ausgangspulver gepresst wurden, können aufgrund der geringen Druck- und/oder Temperaturunterschiede beim Pressen entstehen. Vermutlich führte die Wärmebehandlung bei 450 °C bei den beiden Proben zu einer Versinterung und durch das nachträgliche Aufbringen des mechanischen Drucks zerbrach die Probe. Deshalb wurde für die folgende Probe der maximale Druck auf 60 MPa verringert, während die Temperatur und Pressdauer unverändert blieben. Es wurde anfangs eine intakte Probe mit gleicher Dichte (61% des Volumenmaterials⁷²) wie bei Zn_4Sb_3 (3)-MO100, welches bei 100 MPa gepresst wurde, erhalten. Die Probe zerbrach jedoch bei geringer mechanischer Belastung (**Abb. 39c**).

Die Homogenität der bei 100 und 60 MPa gepressten Proben wurde mittels Seebeck-Sonde untersucht.

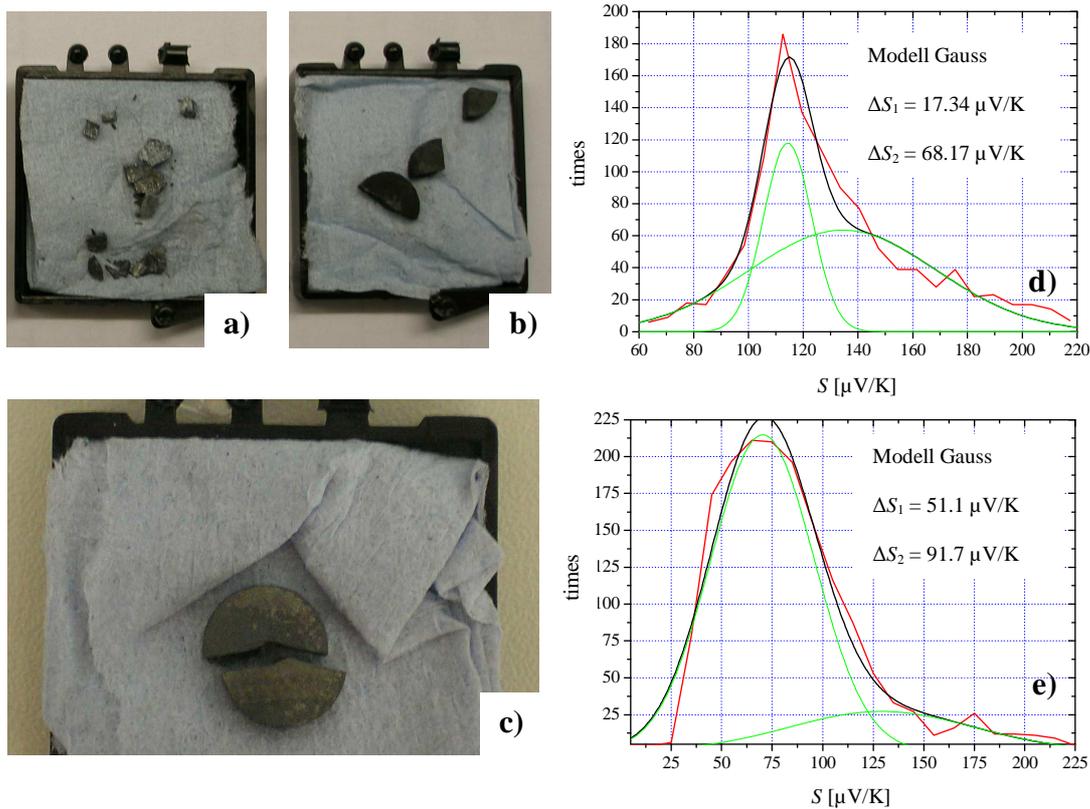


Abb. 39: Drei kompakte Zn_4Sb_3 -Presslinge, hergestellt auf metallorganischem Syntheseweg: a) bei $450\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min, 100 MPa (Zn_4Sb_3 (3)-MO450), b) bei $450\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min, 100 MPa (Zn_4Sb_3 (3)-MO100), c) bei $450\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min, 60 MPa (Zn_4Sb_3 (3)-MO60), d) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an ZnSb, gepresst bei 100 MPa; e) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an ZnSb, gepresst bei 60 MPa.

Die Häufigkeitsverteilungen wurden mit Doppel-Gaussfunktionen angepasst (**Abb. 39d** und **e**). Die beiden Proben weisen eine bimodale Häufigkeitsverteilung auf, die große Verteilungsbreiten zeigen, was auf Inhomogenitäten beider Proben hinweist. Die bei 100 MPa gepresste Probe zeigt jedoch schmalere Verteilungsbreiten beider Phasen und wesentlich höhere Werte des Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu der bei 60 MPa hergestellten Probe. Die S-Scans zeigen p-leitendes Verhalten beider Proben an. Dem S-Scan der bei 100 MPa gepressten Probe lässt sich entnehmen, dass die Probe aus mehreren Phasen besteht. Die unterschiedlichen Phasen weisen hohe mittlere Seebeck-Koeffizienten von 114 und 134 $\mu\text{V/K}$ auf (**Abb. 39d**). Diese Werte liegen im Vergleich zu anderen literaturbekannten heißgepressten polykristallinen bulk- Zn_4Sb_3 -Proben etwas höher (**Tabelle 10**).

Tabelle 10: Vergleich des Seebeck-Koeffizienten von nc-Zn₄Sb₃, hergestellt nach der metallorganischen Syntheseroute und gepresst unter 60 (Zn₄Sb₃ (3)-MO60) und 100 MPa (Zn₄Sb₃ (3)-MO100), mit Literaturdaten.

Probe	S [$\mu\text{V/K}$]	Art der Probe
Zn ₄ Sb ₃ (3)-MO100	114	nanokristallines Material
Zn ₄ Sb ₃ (3)-MO60	70	nanokristallines Material
Bulk-Zn ₄ Sb ₃ ¹⁴⁸	110	polykristallines Material
Bulk-Zn ₄ Sb ₃ ¹⁴⁹	113	polykristallines Material

Die bei 60 MPa hergestellte Probe zeigt im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie die bei 100 MPa gepresste Probe mit zu geringeren Werten verschobenen Seebeck-Koeffizienten (**Abb. 39e**). Man sieht eine mehrphasige Probe mit relativ niedrigen Seebeck-Koeffizienten und breiter Häufigkeitsverteilung der Hauptphase. Der Mittelwert des Seebeck-Koeffizienten der Hauptphase ist mit ca. 70 $\mu\text{V/K}$ im Vergleich zu Literaturdaten (**Tabelle 10**) gering.

Die nachträgliche Untersuchung der Presslinge mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde durch die starke Veränderung der Proben nach der Seebeck-Sonden-Untersuchung erschwert. Weitere TE Messungen an Zn₄Sb₃-Proben konnten wie im Falle von ZnSb aufgrund der geringen Stabilität der Presslinge nicht durchgeführt werden.

4.2.3 Nanoskaliges ZnSb aus aktivierten Elementen

Die Synthese der Ausgangspulver aus aktivierten Elementen erfolgte zum einen durch Tempern für 15 h bei 315 °C (ZnSb (**13**)) und zum anderen für 60 h bei 310 °C (ZnSb (**15**)) unter Argon. In beiden Fällen handelte es sich um nanoskalige Pulver, deren Partikelmorphologie sich von der des nanoskaligen Pulvers, das nach der metallorganischen Syntheseroute hergestellt wurde, signifikant unterscheidet. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen zeigen agglomerierte Partikel. Man erkennt Partikel mit verschiedenen Größen

und Formen. Zudem zeigt die für 60 h getemperte Probe ganz unterschiedliche Partikelmorphologien, die wahrscheinlich infolge des *Kirkendall*-Effekts entstehen. Die RPD der beiden aus aktivierten Elementen hergestellten Proben zeigen ungefähr gleiche Partikelgrößen (67 und 69 nm), die zweimal so groß sind wie die des aus metallorganischen Precursoren hergestellten Pulvers.

Das aus den aktivierten Elementen synthetisierte ZnSb-Pulver wurde mittels HUP kompaktiert. Die Pressbedingungen (450 °C, 30 min, 100 MPa) wurden analog zu den nach der metallorganischen Syntheseroute hergestellten Presslingen gewählt. Für die Kompaktierung wurden Pulver aus zwei unterschiedlichen Synthesen verwendet. Die Synthese- und Pressbedingungen sind in **Tabelle 11** dargestellt.

Tabelle 11: Synthese- und Pressbedingungen von ZnSb-Presslingen, hergestellt aus aktivierten Elementen.

Probe	Synthesebedingungen		Pressbedingungen			Dichte	
	T [°C]	Dauer [h]	T [°C]	Dauer [min]	Druck [MPa]	[g/cm ³]	[%]
ZnSb (13)	315	15	450	30	100	4.87	72
ZnSb (15)	310	60	450	30	100	4.74	70

Trotz einer etwas höheren Dichte (72% des Volumenmaterials⁷²) im Vergleich zu ZnSb (15), zerbrach die Probe ZnSb (13) bei der Entnahme aus der Graphit-Pressmatrix (**Abb. 40a**). Die Probe ZnSb (15) wies eine Dichte von 70% des Volumenmaterials⁷² auf und blieb nach der Entnahme aus der Graphit-Pressmatrix im Gegenteil zu ZnSb (13) und zu den ZnSb-Proben, die nach der metallorganischen Syntheseroute dargestellt wurden, intakt (**Abb. 40b**). Die ungefähr gleichen Dichten könnten auf geringe Temperatur- und/oder Druckunterschiede beim Pressen hindeuten. Trotz gleicher Pressbedingungen wurde nur aus dem für 60 h getemperten ZnSb (15) eine intakte Probe erhalten. Beim Pressen spielt nicht nur die Partikelgröße eine entscheidende Rolle, sondern auch die Porengröße und ihre Verteilung. Im Fall des für 15 h getemperten ZnSb (13) könnten lokale Risse bei der Kompaktierung entstanden sein, was die Brüchigkeit des Presslings hervorrief. ZnSb (13) und ZnSb (15) wurden mittels Seebeck-Sonde auf ihre Homogenität untersucht. Die Häufigkeitsverteilungen wurden mit Gaussfunktionen angepasst (**Abb. 40c** und **d**). Die beiden Proben weisen große Verteilungsbreiten auf, was auf inhomogene Proben hinweist. Die Probe ZnSb (15) zeigt eine etwas schmalere Verteilungsbreite im Vergleich zu ZnSb (13).

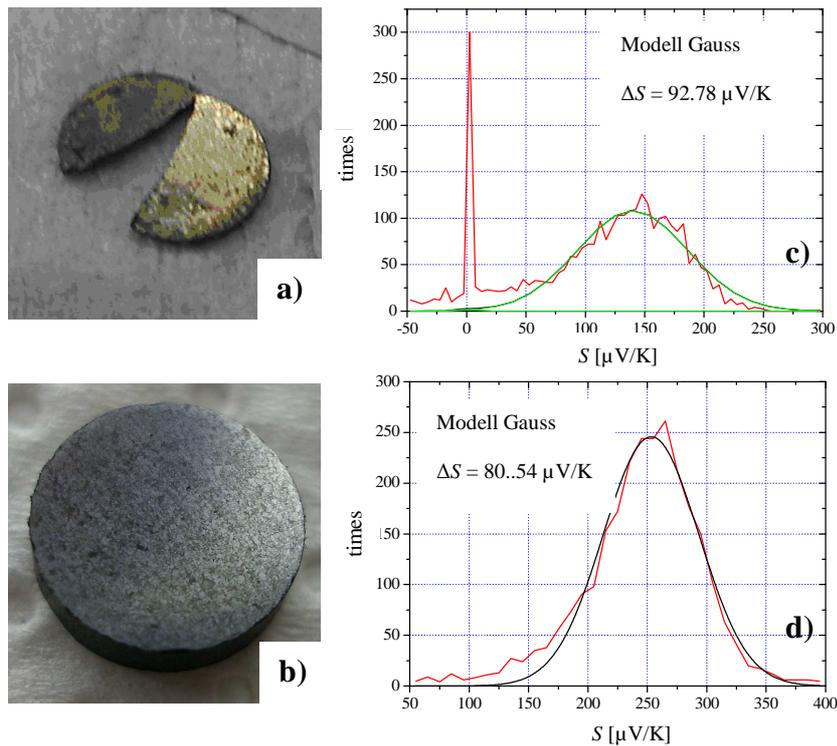


Abb. 40: Kompakte ZnSb-Presslinge, hergestellt aus aktivierten Elementen: a) bei 450 °C, 30 min, 100 MPa (ZnSb (13)), b) bei 450 °C, 30 min, 100 MPa (ZnSb (15)), c) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an ZnSb, synthetisiert für 15 h, bei 315 °C (ZnSb (13), d) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an ZnSb, synthetisiert für 60 h, bei 310 °C (ZnSb (15)).

Die S -Scans zeigen p-leitendes Verhalten beider Proben, was für ein undotiertes ZnSb erwartet wird. Die etwas schmalere Verteilungsbreite des für 60 h getemperten ZnSb (15) zeigt einen höheren mittleren Seebeck-Koeffizienten (253 $\mu\text{V/K}$), der im Vergleich zum für 15 h getemperten ZnSb (13) (140 $\mu\text{V/K}$) doppelt so groß ist (Abb. 40c und d). Das verlängerte Tempern (60 h) könnte zu einer Reduktion der bei der Synthese entstehenden mikrostrukturellen Defekte führen und damit zu einer schmaleren Verteilungsbreite, was auf eine etwas homogenere Probe im Vergleich zu der kurz getemperten (15 h) Probe hindeutet, und damit in einem höheren Seebeck-Koeffizienten resultiert. Die Erhöhung des mittleren Seebeck-Koeffizienten des ZnSb (15) ist im Vergleich zu polykristallinem Volumenmaterial relativ groß (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich des Seebeck-Koeffizienten von ZnSb (13) und ZnSb (15), hergestellt aus aktivierten Elementen, mit Literaturdaten.

Probe	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	Art der Probe
ZnSb (13)	140	nanokristallines Material
ZnSb (15)	253	nanokristallines Material
Bulk-ZnSb ⁷¹	196	polykristallines Material

Zusätzlich sieht man einen Bereich mit deutlich geringerem Seebeck-Koeffizienten (ca. 3 $\mu\text{V}/\text{K}$). Die Ursache hierfür ist zur Zeit unklar.

Die elektrische Leitfähigkeit beider Proben ist bei RT im Vergleich zu polykristallinem Volumenmaterial⁷¹ höher (**Tabelle 13**).

Tabelle 13: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von nc-ZnSb, hergestellt aus den aktivierten Elementen für 15 h bei 315 °C (ZnSb (13)) und für 60 h bei 310 °C (ZnSb (15)) mit Literaturdaten.

Probe	σ [S/cm]	Art der Probe
ZnSb (13)	700	nanokristallines Material
ZnSb (15)	105	nanokristallines Material
Bulk-ZnSb ⁷¹	91	polykristallines Material

Die Probe mit dem höheren Seebeck-Koeffizienten (253 $\mu\text{V}/\text{K}$) weist eine vergleichsweise niedrige elektrische Leitfähigkeit auf, die etwas höher als die des Volumenmaterials ist (**Abb. 41b**). Dagegen weist die Probe mit vergleichsweise niedrigem Seebeck-Koeffizienten (140 $\mu\text{V}/\text{K}$) recht hohe Werte der elektrischen Leitfähigkeit auf, allerdings mit einer starken Streuung der Datenpunkte (**Abb. 41a**). In allen drei Fällen nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur zu.

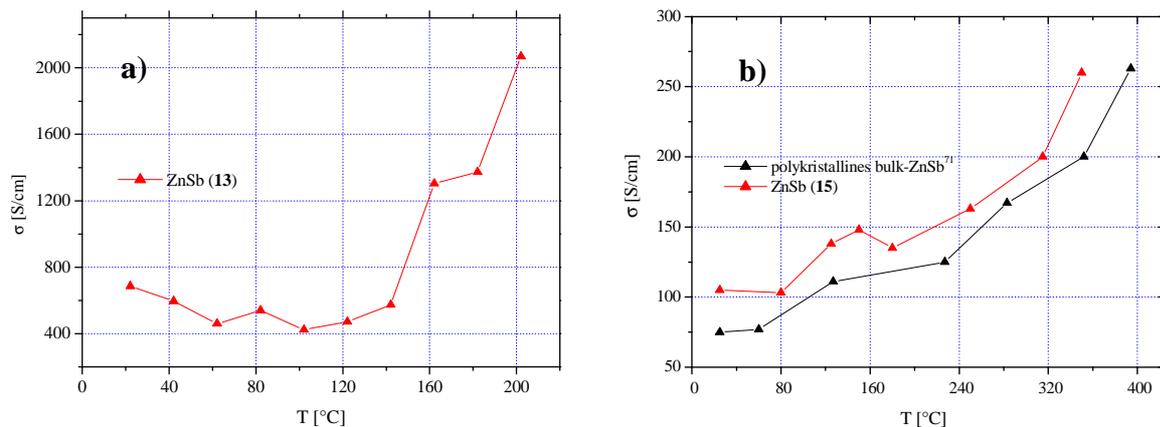


Abb. 41: Elektrische Leitfähigkeit von a) ZnSb (13) und b) ZnSb (15), hergestellt aus aktivierten Elementen, im Vergleich zum Volumenmaterial.⁷¹

Die Wärmeleitfähigkeit wurde nur für ZnSb (15) gemessen. Es wurde ein niedrigerer Wert der Wärmeleitfähigkeit bei RT im Vergleich zu den literaturbekannten Werten von einkristallinem^{70a} und polykristallinem bulk-ZnSb⁷¹ erhalten (**Tabelle 14**).

Tabelle 14: Vergleich der Wärmeleitfähigkeit von ZnSb (15), hergestellt aus aktivierten Elementen für 60 h bei 310 °C, mit Literaturdaten.

Probe	κ [W/mK]	Art der Probe
ZnSb (15)	2.0	nanokristallines Material
Bulk-ZnSb ^{70a}	3.0	Einkristall
Bulk-ZnSb ⁷¹	2.3	polykristallines Material

In **Abb. 42** ist die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur von ZnSb (15) zu sehen. Diese steigt kontinuierlich mit der Erhöhung der Temperatur an. Das steht im Einklang mit den Literaturdaten von einkristallinem ZnSb.¹⁴⁷ Allerdings sind die Werte beim Einkristall aufgrund der fehlenden Korngrenzenstreuung deutlich höher als von ZnSb (15).

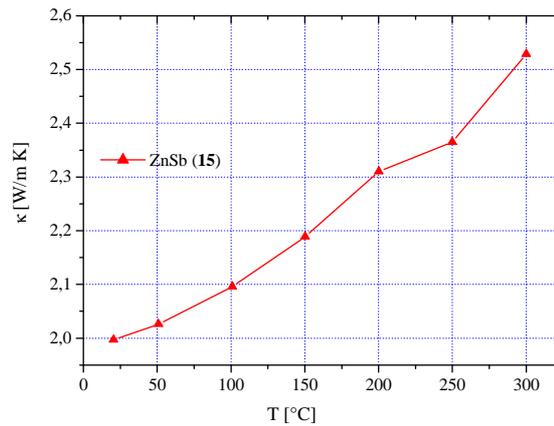


Abb. 42: Wärmeleitfähigkeit von ZnSb (15), hergestellt aus aktivierten Elementen.

Die Berechnung der Leistungsfaktoren von ZnSb (13), ZnSb (15) und des polykristallinen ZnSb⁷¹ ergeben die Werte von 13.7, 6.8 und 3.5 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ (Tabelle 15). Die Leistungsfaktoren für ZnSb (13) und ZnSb (15) zeigen deutlich höhere Werte im Vergleich zum entsprechenden polykristallinen Volumenmaterial.⁷¹

Tabelle 15: Vergleich der berechneten Leistungsfaktoren ($S^2\sigma$) und ZT – Werte von ZnSb-Presslingen, hergestellt aus aktivierten Elementen, mit den entsprechenden Werten von polykristallinem bulk-ZnSb.⁷¹

Probe	$S^2\sigma$ [$\mu\text{W} / \text{K}^2\text{cm}$]	ZT
ZnSb (13)	13.7	-
ZnSb (15)	6.8	0.1
Bulk-ZnSb ⁷¹	3.5	0.04

Die Gütezahl von ZnSb (15) ($ZT = 0.1$) ist 2.3 Mal höher als die von polykristallinem bulk-ZnSb⁷¹ ($ZT = 0.04$). Die Erhöhung des ZT -Wertes durch Nanostrukturierung wurde bereits bei CoSb_3 ²⁷ ($ZT_{\text{nano}} = 0.17$, $ZT_{\text{bulk}} = 0.04$) und $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ⁴⁷ ($ZT_{\text{nano}} = 1.1$, $ZT_{\text{bulk}} = 0.4$) festgestellt.

4.2.4 Einfluss der Kompaktierungsart auf die TE Eigenschaften von nanoskaligem ZnSb

Da die Synthese aus aktivierten Elementen zur Untersuchung der TE Eigenschaften ein besser geeignetes Material (intakte Probe mit einer höheren Dichte) lieferte, wurde nach dieser Syntheseroute hergestelltes nc-ZnSb für weitere Untersuchungen gewählt. Die TE Eigenschaften sind stark von der Kompaktierungsmethode abhängig. Daher wurde der Einfluss des HUP- und des SPS-Verfahrens auf die TE Eigenschaften von nc-ZnSb untersucht. Aufgrund fehlender Hinweise aus der Literatur für SPS-Kompaktierung von ZnSb wurde das Material bei einer relativ niedrigen Temperatur (280 °C) gepresst, um die Nanostrukturierung der Probe zu behalten und ihre mögliche Zersetzung zu vermeiden. Zur Kompaktierung von ZnSb mittels HUP wurden bereits erprobte Pressbedingungen (450 °C, 30 min, 100 MPa) gewählt, um den Einfluss der Synthesebedingungen des Ausgangspulvers auf die TE Eigenschaften zu untersuchen.

Das ZnSb (**16**) wurde für 30 h bei 310 °C unter Argon synthetisiert und anschließend mittels HUP (HUP-ZnSb) und SPS (SPS-ZnSb) kompaktiert. Das erhaltene Pulver war jedoch leicht mit schlecht kristallinem Zn₄Sb₃ verunreinigt. Es wurden Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 36 nm erhalten. Die Synthese- und Pressbedingungen sind in **Tabelle 16** dargestellt.

Tabelle 16: Synthese- und Pressbedingungen von ZnSb-Presslingen, hergestellt für 30 h bei 310 °C, und mittels HUP (HUP-ZnSb) und SPS (SPS-ZnSb) kompaktiert.

Probe	Synthesebedingungen		Pressbedingungen			Dichte	
	T [°C]	Dauer [h]	T [°C]	Dauer [min]	Druck [MPa]	[g/cm ³]	[%]
HUP-ZnSb	310	30	450	30	100	4.67	69
SPS-ZnSb	310	30	280	1	90	4.02	59

Die heißgepresste Probe, die hier als HUP-ZnSb bezeichnet wird, wurde unter gleichen Bedingungen (450 °C, 30 min, 100 MPa) wie ZnSb (**13**) und ZnSb (**15**) kompaktiert, um den Einfluss der Synthese des Ausgangspulvers zu untersuchen und die TE Kenngrößen aller drei heißgepressten Proben (ZnSb (**13**), ZnSb (**15**) und HUP-ZnSb) vergleichen zu können.

Mit dem HUP-Verfahren ließ sich eine Probe mit höherer Dichte gewinnen. Die Dichte von heißgepresstem ZnSb betrug 69% und die Dichte von SPS-ZnSb 59% des Volumenmaterials.⁷² Die hohe Porosität der SPS-kompaktierten Probe könnte an der kurzen

Presszeit und dem etwas niedrigeren Pressdruck sowie an unterschiedlichen Mechanismen von SPS und HUP liegen.

HUP-ZnSb und SPS-ZnSb wurden mittels Seebeck-Sonde auf ihre Homogenität untersucht. Der S-Scan der beiden Proben zeigt p-leitendes Verhalten mit deutlich niedrigeren Werten des mittleren Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu ZnSb (13) und ZnSb (15) (Abb. 43). Die beiden Proben zeigen inhomogenes Verhalten, jedoch ist die Häufigkeitsverteilung der Seebeck-Koeffizienten der SPS-kompaktierten Probe deutlich breiter als die der HUP-kompaktierten Probe. Die Homogenisierung des HUP-ZnSb kann durch eine verstärkte Diffusion bei höherer Temperatur und verlängerter Presszeit erfolgen.

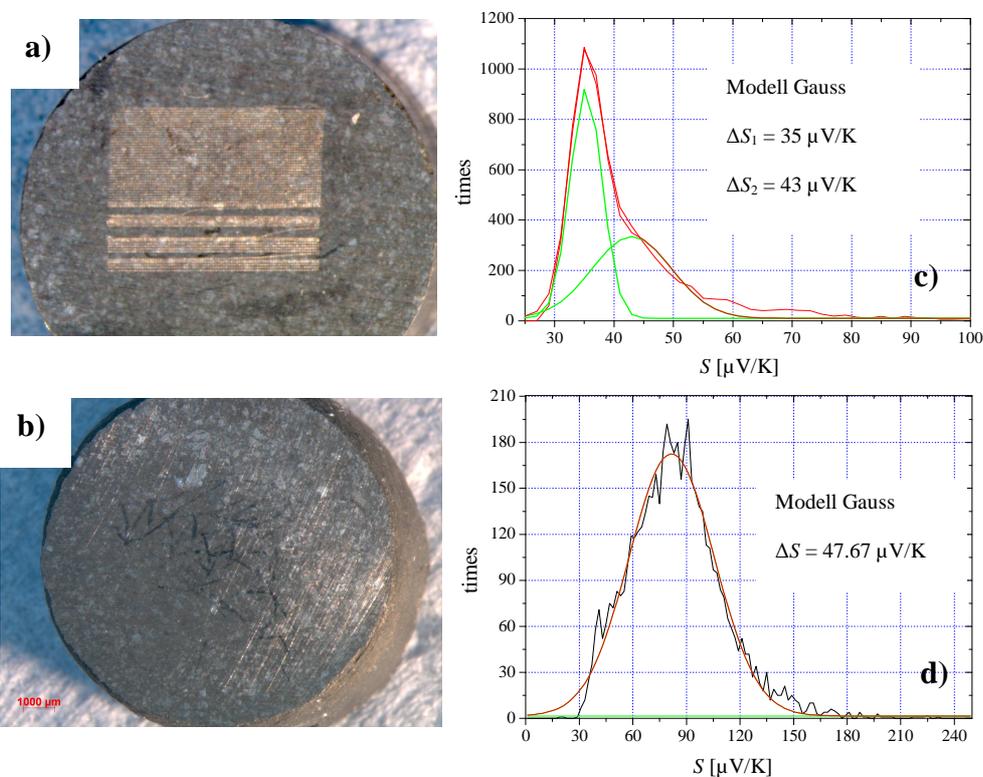


Abb. 43: Kompakte ZnSb-Presslinge, hergestellt aus aktivierten Elementen und gepresst: a) bei 450 °C, 30 min, 100 MPa (HUP-ZnSb) und b) bei 280 °C, 1 min, 90 MPa (SPS-ZnSb); c) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an HUP-ZnSb, d) Häufigkeitsverteilung des Seebeck-Koeffizienten bei RT an SPS-ZnSb.

Bei der weniger dichten SPS-Probe wurde ein höherer Seebeck-Koeffizient ($83 \mu\text{V/K}$) bei RT im Vergleich zur HUP-gepressten Probe ($35 \mu\text{V/K}$) gefunden (Abb. 43c und d). Die niedrigen Seebeck-Koeffizienten von HUP- und SPS-ZnSb gegenüber den heißgepressten ZnSb (13) und ZnSb (15) könnten einerseits durch Verunreinigung des ZnSb-Pulvers mit Zn_4Sb_3 oder durch den Einfluss der mildereren Synthesebedingungen (30 h, 310 °C) des Ausgangspulvers

zustande gekommen sein. Die mittleren Werte des Seebeck-Koeffizienten der beiden Proben sind im Vergleich zu den Literaturdaten und zu den heißgepressten ZnSb (13) und ZnSb (15) gering (Tabelle 17).

Tabelle 17: Vergleich des Seebeck-Koeffizienten von HUP- und SPS-ZnSb, hergestellt aus aktivierten Elementen, mit heißgepressten ZnSb (13) und ZnSb (15), hergestellt aus aktivierten Elementen, und mit den Literaturdaten.

Probe	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	Art der Probe
ZnSb (13)	140	nanokristallines Material
ZnSb (15)	253	nanokristallines Material
HUP-ZnSb	35	nanokristallines Material
SPS-ZnSb	83	nanokristallines Material
Bulk-ZnSb ⁷¹	196	polykristallines Material

Die temperaturabhängige Messung des Seebeck-Koeffizienten für HUP- und SPS-ZnSb ist in **Abb. 44a** dargestellt. Der Seebeck-Koeffizient ist für beide Proben positiv und nimmt mit der Erhöhung der Temperatur zu. Die SPS-gepresste Probe zeigt deutlich höhere Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zur heißgepressten Probe.

Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit wurden nur an der SPS-kompaktierten Probe gemessen (**Abb. 44b** und **c**). Das SPS-ZnSb zeigt im Vergleich zu den Literaturdaten und zu den heißgepressten ZnSb (13) und ZnSb (15) niedrige Werte der elektrischen Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit von SPS-ZnSb steigt mit der Temperatur von ca. 20 S/cm bei RT bis knapp 25 S/cm bei 200 °C.

Die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit zeigt ein ähnliches Verhalten mit der Erhöhung der Temperatur. Die Werte nehmen auch hier mit steigender Temperatur langsam zu, obwohl bis 150 °C eine leichte Abnahme der Wärmeleitfähigkeit zu sehen ist.

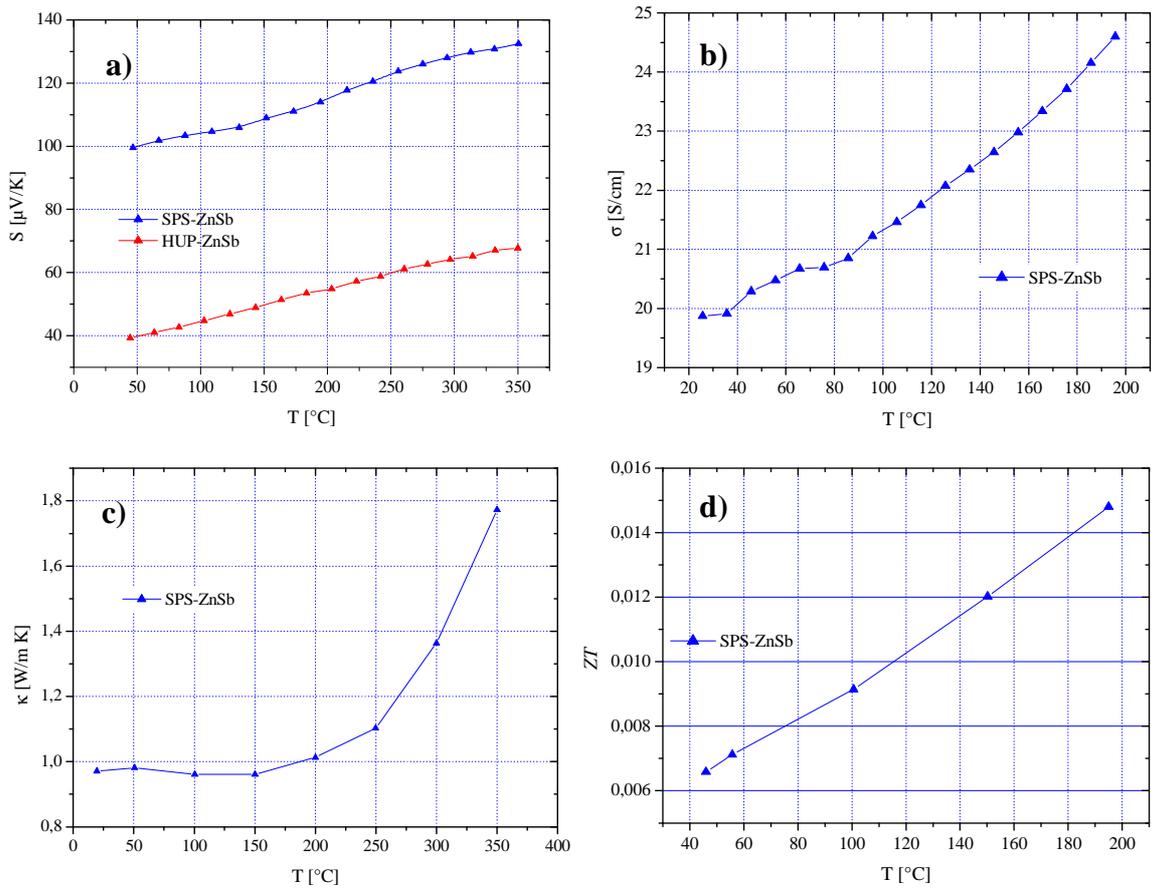


Abb. 44: Thermoelektrische Eigenschaften: a) Seebeck-Koeffizienten von SPS- und HUP-ZnSb, b) elektrische Leitfähigkeit, c) Wärmeleitfähigkeit und d) ZT -Werte als Funktion der Temperatur von SPS-ZnSb, hergestellt aus aktivierten Elementen.

Die Wärmeleitfähigkeit beträgt ca. 1.0 W/mK bei RT und ist im Vergleich zu den Literaturdaten und zum HUP-kompaktierten ZnSb (15) gering (Tabelle 18).

Tabelle 18: Die Wärmeleitfähigkeiten von heißgepresstem ZnSb (15) und SPS-kompaktiertem ZnSb (SPS-ZnSb).

Probe	κ [W/mK]	Art der Probe	Partikelgröße des Ausgangspulvers [nm]
SPS-ZnSb	1.0	nanokristallines Material	36
ZnSb (15)	2.0	nanokristallines Material	69
Bulk-ZnSb ^{70a}	3.0	Einkristall	-
Bulk-ZnSb ⁷¹	2.3	polykristallines Material	-

Beim Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von SPS-ZnSb und heißgepresstem ZnSb (**15**) lässt sich der Einfluss der Partikelgröße auf die TE Eigenschaften beobachten. Kleine Partikel tragen zur effizienten Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von SPS-ZnSb bei (**Tabelle 18**).

Die Berechnung der Leistungsfaktoren des SPS-ZnSb und des polykristallinen ZnSb⁷¹ ergeben Werte von 0.1 und 3.5 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ (**Tabelle 19**).

Tabelle 19: Vergleich der berechneten Leistungsfaktoren ($S^2\sigma$) und ZT – Werte von heißgepresstem ZnSb (15**) und SPS-kompaktiertem Pressling, hergestellt aus aktivierten Elementen, mit den entsprechenden Werten von polykristallinem bulk-ZnSb.⁷¹**

Probe	$S^2\sigma$ [$\mu\text{W} / \text{K}^2\text{cm}$]	ZT
SPS-ZnSb	0.1	0.004
ZnSb (15)	6.8	0.1
Bulk-ZnSb ⁷¹	3.5	0.04

Die TE Eigenschaften werden in der Gütezahl zusammengesetzt. Diese nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 195 °C den höchsten Wert von 0.015 (**Abb. 44d**), was im Vergleich zum literaturbekannten Volumenmaterial⁷¹ gering ist. Die Gütezahl von SPS-ZnSb ($ZT = 0.004$) ist zehnmal niedriger als die von polykristallinem bulk-ZnSb⁷¹ ($ZT = 0.04$).

4.2.5 Nanoskaliges CoSb₃ aus aktivierten Elementen

Die höchsten ZT -Werte von CoSb₃ wurden in der Literatur für SPS-kompaktierte Proben gefunden.¹⁵⁰ Daher wurden die CoSb₃-Presslinge in der vorliegenden Arbeit ausschließlich mit Hilfe der SPS-Technik vorbereitet. Bei Überschreiten von 600 °C wird aufgrund von möglichem Schmelzen keine nanophasige Probe erwartet. Daher wurde das CoSb₃-Pulver bei 350, 500 und 550 °C kompaktiert (**Tabelle 20**).

Die Kompaktierungsbedingungen wurden ähnlich zu den literaturbekannten Untersuchungen an SPS-gepressten CoSb₃-Proben gewählt.¹⁵¹ Es sollte dabei der Einfluss des Synthesewegs und der Kompaktierungstemperatur auf die TE Eigenschaften von CoSb₃ untersucht werden.

Tabelle 20: Physikalische Eigenschaften von SPS-CoSb₃, kompaktiert bei 350, 500 und 550 °C.

Probe		CoSb ₃ -350	CoSb ₃ -500	CoSb ₃ -550
SPS-Temperatur [°C]		350	500	550
Dichte [g/cm ³]		-	5.31	6.5
Relative Dichte [%]		-	69	85
Leitungstyp		p/n	n	p
Partikelgröße von	TEM	-	80	80
Ausgangspulver [nm]	RPD	71	69	69
Partikelgröße von	TEM	-	96	98
Pressling [nm]	RPD	74	73	74

Die Synthese des nc-CoSb₃ (**22**) aus aktivierten Elementen erfolgte für 62 h bei 350 °C und weitere 15 h bei 400 °C bei schnellem Abkühlen des erhaltenen Produktes auf RT unter Argon. Das erhaltene Pulver wurde bei 500 bzw. 550 °C kompaktiert. Das nc-CoSb₃ (**23**) wurde nach 64 h bei 350 °C und weiteren 5 h bei 400 °C und anschließendem Abkühlen analog zum CoSb₃ (**22**) erhalten. Dieses Pulver wurde schließlich bei 350 °C kompaktiert. Im Folgenden werden die Presslinge in Abhängigkeit von der Presstemperatur als CoSb₃-350, CoSb₃-500 und CoSb₃-550 definiert. Bei 550 °C wurde die Probe mit der höchsten Dichte von ca. 85% des Volumenmaterials¹⁵² erhalten (**Tabelle 20**).

Die RPD der beiden Ausgangspulver sowie der entsprechenden drei Presslinge sind in **Abb. 45** dargestellt. Die vollständigen RPD sind im Anhang (**Abb. 9**) aufgelistet. Die Ausgangspulver weisen neben der gewünschten CoSb₃-Phase auch einen kleinen Anteil an elementarem Antimon auf (**Abb. 45a** und **b**). Die Kompaktierung bei 350 und 550 °C führte zur Zersetzung der Skutterudit-Phase, wobei beim CoSb₃-350 neben Reflexen von elementarem Antimon auch die von CoSb beobachtet wurden (**Abb. 45c** und **d**). Bei 500 °C wurde allerdings ein phasenreiner Pressling (CoSb₃-500) erhalten (**Abb. 45e**). Die Berechnung der Partikelgröße erfolgte mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.¹¹² Die Ergebnisse sind in **Tabelle 20** dargestellt. Man sieht, dass die Proben ihren nanophasigen Charakter nach dem Kompaktierungsprozess beibehalten. Die mittlere Partikelgröße ändert sich kaum.

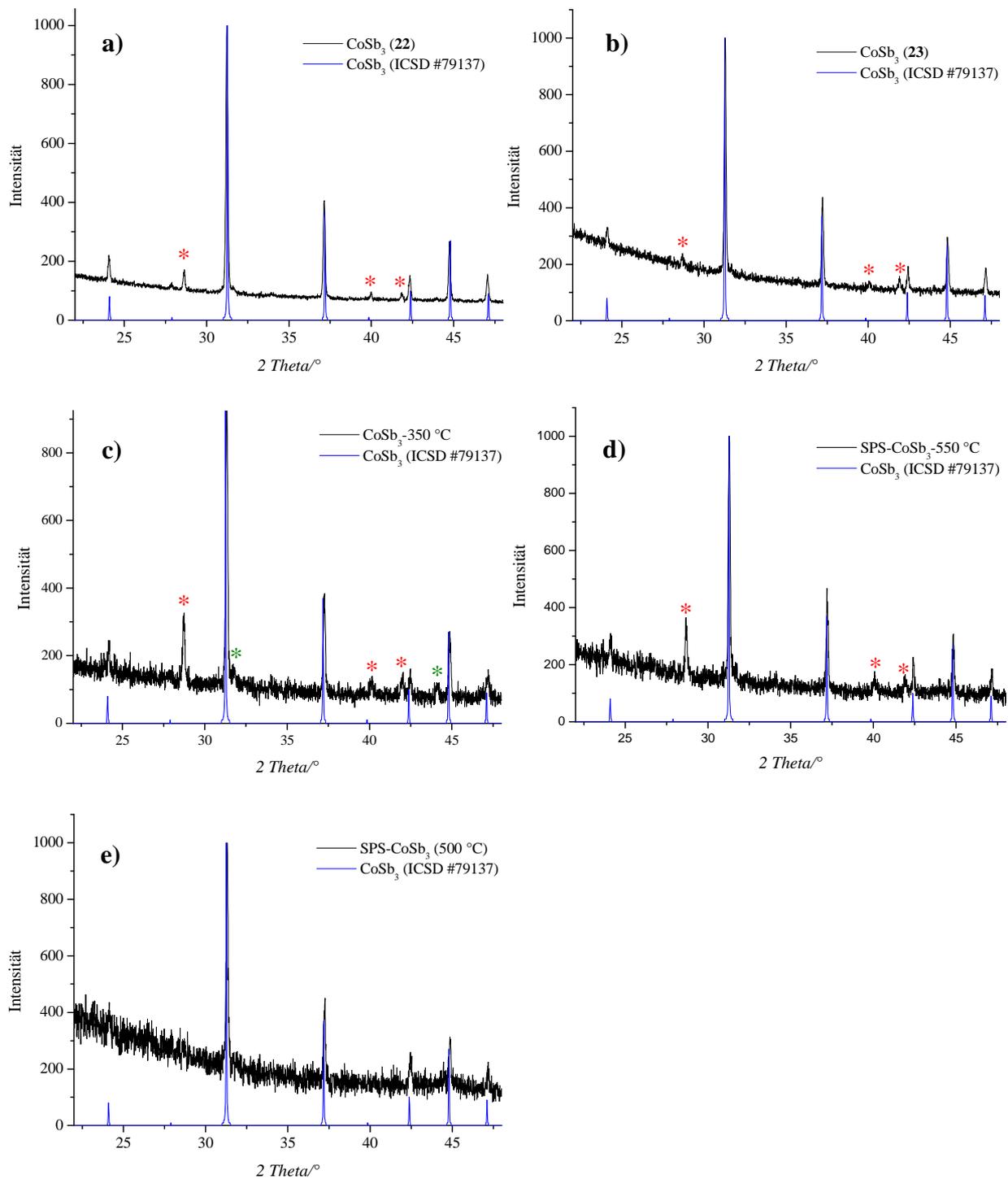


Abb. 45: RPD von Ausgangspulvern a) CoSb₃ (22) ($d = 71$ nm) und b) CoSb₃ (23) ($d = 69$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen, und von entsprechenden Presslingen c) CoSb₃-350, hergestellt durch SPS-Pressen von CoSb₃ (22) bei 350 °C ($d = 74$ nm), d) CoSb₃-550 ($d = 74$ nm) und e) CoSb₃-500 ($d = 73$ nm), hergestellt durch SPS-Pressen von CoSb₃ (23) bei 550 und 500 °C. Mit * sind Reflexe von elementarem Sb (ICSD #9859) und mit * Reflexe von CoSb (ICSD #624893) gekennzeichnet.

Die Untersuchung der Mikrostruktur der erhaltenen Presslinge wurde mittels TEM durchgeführt. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen (**Abb. 46**) zeigen ebenfalls eindeutig die Nanophasigkeit sowohl des Ausgangspulvers als auch der kompakten Proben.

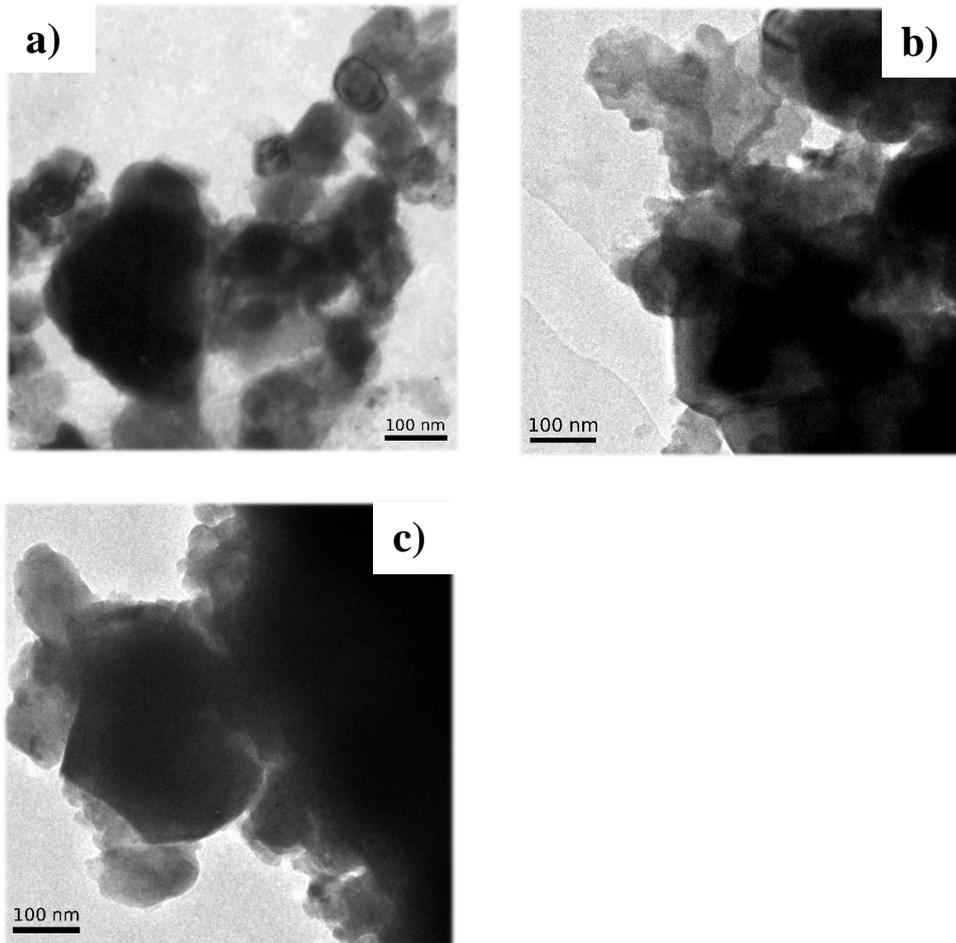


Abb. 46: TEM-Aufnahmen von a) Ausgangspulver CoSb_3 (22) ($d = 80 \text{ nm}$), b) CoSb_3 -500 ($d = 96 \text{ nm}$) und c) CoSb_3 -550 ($d = 98 \text{ nm}$), hergestellt aus aktivierten Elementen.

In den TEM-Aufnahmen sieht man die Erhöhung der mittleren Partikelgröße mit der Erhöhung der Presstemperatur (**Abb. 46 b und c**). Bei den beiden Presslingen erkennt man aus etwas kleineren Partikeln zusammengewachsene Agglomerate.

Der Leitungstyp der Probe ist von deren Zusammensetzung bzw. Verunreinigung und Kompaktierungstemperatur abhängig. In der Literatur zeigten die SPS-kompaktierten CoSb_3 -Proben ein n-leitendes Verhalten.¹⁵¹ Die bei 350 und 500 °C gepressten Proben zeigten ein p/n- bzw. n-leitendes Verhalten, während die bei 550 °C kompaktierte Probe ein p-leitendes Verhalten aufwies.

Die tieftemperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten bei unterschiedlichen Kompaktierungstemperaturen sind in **Abb. 47** dargestellt.

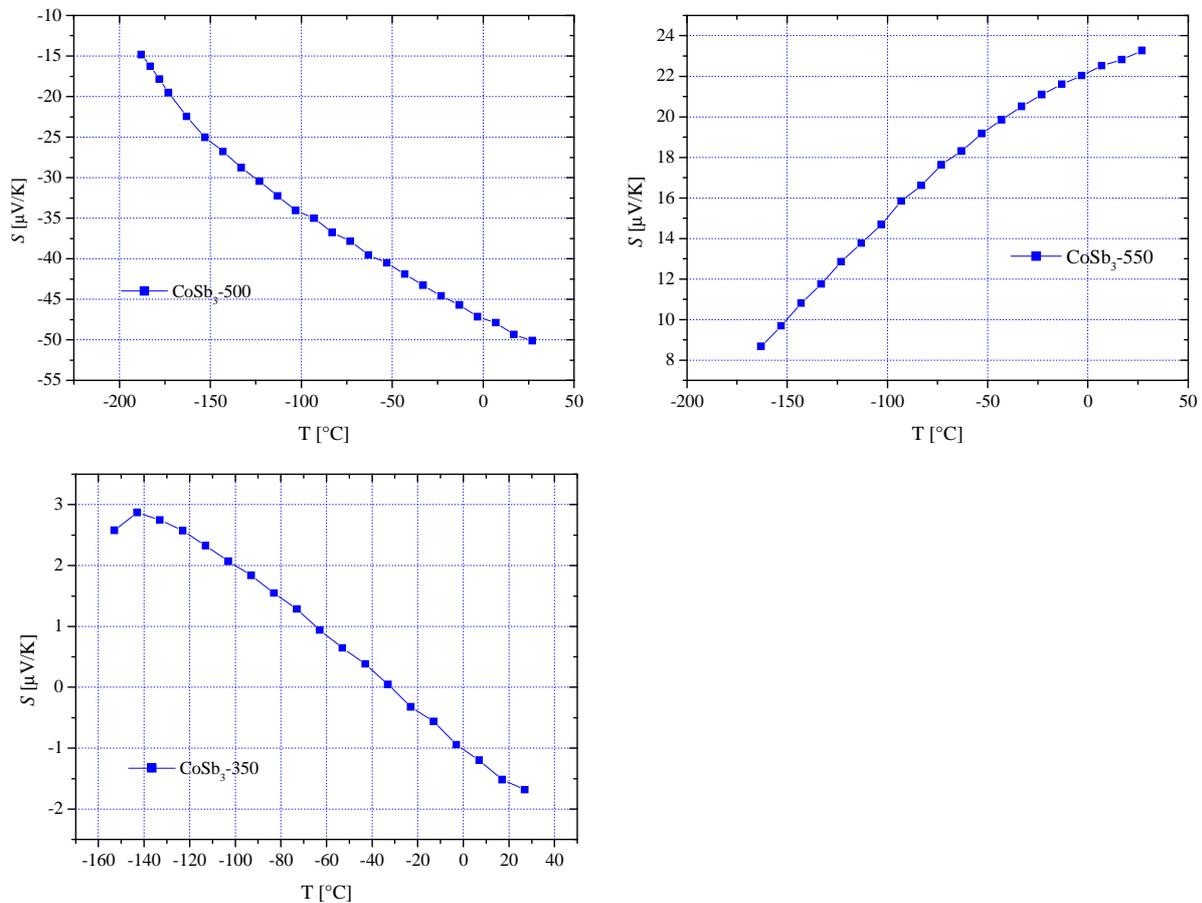


Abb. 47: Seebeck-Koeffizienten als Funktion der Temperatur von SPS-CoSb₃, kompaktiert bei a) 500 $^{\circ}\text{C}$, b) 550 $^{\circ}\text{C}$ und c) 350 $^{\circ}\text{C}$.

Die intrinsische Lochleitung ist aus dem positiven Seebeck-Koeffizienten von CoSb₃-550 ersichtlich. Er steigt mit der Temperatur von ca. 9 $\mu\text{V/K}$ bei -173 $^{\circ}\text{C}$ auf ca. 24 $\mu\text{V/K}$ bei RT an. Die Verringerung der Presstemperatur auf 500 $^{\circ}\text{C}$ führt zu einem negativen Seebeck-Koeffizienten, der einen Wert von ca. -50 $\mu\text{V/K}$ bei RT erreicht. Der Seebeck-Koeffizient von bei 350 $^{\circ}\text{C}$ gepresstem CoSb₃ wechselt sein Vorzeichen von positiven Werten bei -160 $^{\circ}\text{C}$ zu negativen bei RT und ist im Vergleich zu den literaturbekannten Daten gering (**Tabelle 21**). Der Vorzeichenwechsel des Seebeck-Koeffizienten zeigt den Übergang von p- zu n-Leitung. Der Absolutwert des Seebeck-Koeffizienten erreicht für CoSb₃-500 die höchsten Werte und sinkt bei CoSb₃-550 und CoSb₃-350, die elementares Antimon als Verunreinigung aufweisen. Die negative Wirkung des elementaren Antimons auf den Seebeck-Koeffizienten kann mit der

Bildung zusätzlicher Löcher im Valenzband erklärt werden, die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen.

Tabelle 21: Ladungsträgerkonzentration (n) und –beweglichkeit (μ), sowie gemessene TE Kenngrößen (S und σ), berechnete Leistungsfaktoren ($S^2\sigma$) und ZT -Werte von SPS-kompaktiertem CoSb_3 im Vergleich zu Literaturdaten.

Probe	T [°C]	σ [S/cm]	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]	n [cm^{-3}]	μ [$\text{cm}^2/\text{V s}$]	$S^2\sigma$ [$\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$]	ZT
CoSb_3 -350	350	17	-2	$1 \cdot 10^{21}$	0.1	$6.8 \cdot 10^{-5}$	-
CoSb_3 -500	500	30	-50	$4.6 \cdot 10^{19}$	4.2	$7.5 \cdot 10^{-2}$	-
CoSb_3 -550	550	150	24	$6.6 \cdot 10^{20}$	1.6	$8.6 \cdot 10^{-2}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$
Bulk- CoSb_3 ¹⁵³	700	25	120	$5.0 \cdot 10^{18}$	310	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$0.2 \cdot 10^{-2}$

Die Ladungsträgerkonzentrationen liegen für alle drei Proben in unterschiedlichen Größenordnungen von 10^{19} bis 10^{21} cm^{-3} , was in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Werten der Seebeck-Koeffizienten steht (**Tabelle 21**). So erhöht sich die Ladungsträgerkonzentration bei CoSb_3 -350 und CoSb_3 -550, die elementares Antimon als Verunreinigung enthalten. Die beiden Proben zeigen eine verringerte Ladungsträgerbeweglichkeit im Vergleich zum phasenreinen CoSb_3 -500. Dies resultiert in der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit des CoSb_3 -550 im Gegensatz zu CoSb_3 -350 und CoSb_3 -500. So zeigt die bei 550 °C gepresste Probe mit ca. 150 S/cm bei RT den höchsten Wert der elektrischen Leitfähigkeit. Dieser Wert ist fünf- bzw. achtmal so groß wie die elektrische Leitfähigkeit der bei 500 °C bzw. bei 350 °C kompaktierten Probe. Allgemein sind die beobachteten Ladungsträgerbeweglichkeiten für die drei Proben gegenüber den Werten des entsprechenden Volumenmaterials¹⁵³ sehr gering. Vermutlich führt die erhöhte Zahl an Korngrenzen im nanoskaligen Material zu einer verstärkten Korngrenzenstreuung der Ladungsträger.

Die elektrische Leitfähigkeit (**Abb. 48**) aller drei Proben ist ebenfalls von der Kompaktierungstemperatur abhängig. In allen drei Fällen nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur zu. Die geringsten Werte der elektrischen Leitfähigkeit mit 17 S/cm bei RT wurden für die bei 350 °C kompaktierte Probe gefunden.

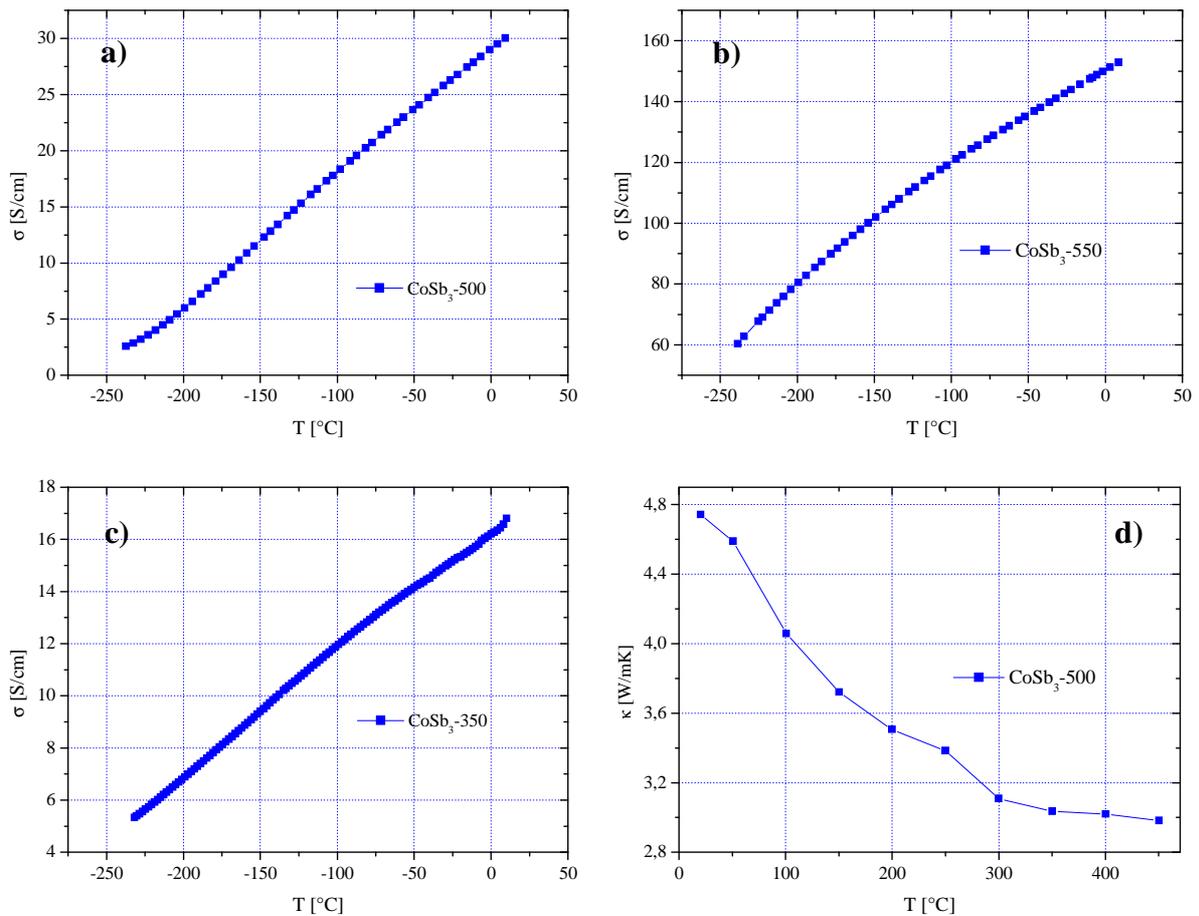


Abb. 48: Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur von SPS-CoSb₃, kompaktiert bei a) 500 °C, b) 550 °C und c) 350 °C; d) Wärmeleitfähigkeit von CoSb₃-500.

An CoSb₃-500 wurde zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit (**Abb. 48d**) nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab und weist einen Wert von 4.7 W/mK bei RT auf. Aufgrund der effektiveren Phononenstreuung an zahlreichen Korngrenzen ist die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von CoSb₃-500 im Vergleich zum Volumenmaterial¹⁵³ (5.3 W/mK) nachvollziehbar.

5 Diskussion

5.1 Zinkantimonide aus metallorganischen Precursoren

Die TEM- und röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Synthesemethode ausgehend von den metallorganischen Precursoren zu nanoskaligen Pulvern führt. In den entsprechenden TEM-Aufnahmen wurden große, zusammengewachsene Agglomerate, die aus kleineren Partikeln bestehen, für beide Antimonide (ZnSb und Zn_4Sb_3) beobachtet.

Bei der Auswahl der geeigneten Pressbedingungen wurde ein besonderes Augenmerk darauf gelegt, zum einen die Nanophasigkeit der Proben zu behalten und zum anderen möglichst dichte Presslinge zu erhalten. Laut Phasendiagramm ist ZnSb bis 549 °C stabil. Daher wurden die Presstemperaturen unter dieser Temperatur gewählt. Der erste Pressversuch wurde bei einer niedrigen Temperatur (400 °C) durchgeführt, um Kornwachstum zu vermeiden. Die erhaltene Probe zerbrach bereits beim Pressen aufgrund ihrer sehr niedrigen Dichte (49%). Die Presstemperatur war ganz offensichtlich nicht hoch genug, um die Partikel miteinander fester zu versintern. Die Erhöhung der Presstemperatur auf 450 bzw. 500 °C führte durch die verstärkte Diffusion zu deutlich dichteren Presslingen (61 bzw. 71%). Doch war die erhaltene Dichte nicht hoch genug, um intakte Proben zu erhalten. Die hohe Porosität der Presslinge wies einen negativen Einfluss auf ihre mechanische Stabilität auf. Hohe Kompaktierungstemperatur und/oder -druck könnten zu einer Zersetzung des nc- ZnSb führen. Der erhaltene sehr niedrige Seebeck-Koeffizient ($20\text{ }\mu\text{V/K}$) steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von einkristallinem Antimon ($26\text{ }\mu\text{V/K}$).

Aufgrund der erhöhten Empfindlichkeit des nach dieser Methode hergestellten ZnSb wurden keine Versuche zur weiteren Erhöhung der Presstemperatur vorgenommen und die Kompaktierung von Zn_4Sb_3 wurde bei 450 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurden ebenfalls niedrige Dichten (61%) wie bei den ZnSb -Presslingen erreicht. Der negative Einfluss des hohen Drucks (100 MPa) resultierte in einer erhöhten Brüchigkeit der Zn_4Sb_3 -Presslinge im Vergleich zu ZnSb . Die Verringerung des Drucks von 100 auf 60 MPa lieferte, wie erwartet, eine mechanisch stabilere Probe, jedoch mit der gleichen Dichte wie bei der unter 100 MPa gepressten Probe. Es wurde allerdings kein intakter Pressling erhalten. Zhang⁷¹ berichtete über die polykristallinen ZnSb - und Zn_4Sb_3 -Pulver als Volumenmaterial, die für 3 h bei 460 °C unter $50\text{-}60\text{ MPa}$ gepresst wurden. Diese wiesen höhere Dichten (92% der röntgenographischen Dichte) im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben auf. Es wurden ebenfalls keine phasenreinen Proben erhalten, wobei alle Presslinge

nach der Kompaktierung intakt blieben.⁷¹ Man sieht, dass die vergleichsweise ähnlichen Pressbedingungen zu signifikanten Unterschieden in der mechanischen Stabilität der nanoskaligen Proben und des literaturbekannten Volumenmaterials führen. Dies hängt mit den unterschiedlichen Synthesemethoden zusammen, die zu unterschiedlichen Partikelmorphologien und Mikrostrukturen in den Proben führen.

Aufgrund der Verunreinigung des Zn_4Sb_3 mit ZnSb zeigte der Test auf die Homogenität die erwartete Zweiphasigkeit und p-leitendes Verhalten beider Zn_4Sb_3 -Proben. Der Vorteil des höheren Drucks (100 MPa) äußerte sich in einer schmaleren Verteilungsbreite der beiden Phasen und etwas höheren Werten der mittleren Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu der unter 60 MPa gepressten Probe. Der Unterschied der Seebeck-Koeffizienten beider Proben deutet auf signifikante Veränderungen der Proben beim Pressen hin. Bisher wurden keine Untersuchungen des Einflusses des Drucks auf die Kompaktierung von Zinkantimoniden bei konstanter Temperatur in der Literatur beschrieben.

Der mittlere Seebeck-Koeffizient für die bei 100 MPa kompaktierte Probe liegt mit $114 \mu\text{V/K}$ sehr nah den anderen heißgepressten polykristallinen bulk- Zn_4Sb_3 -Proben (110^{148} bzw. $113^{149} \mu\text{V/K}$). Große Verteilungsbreite sowie Zweiphasigkeit der unter 100 MPa gepressten Probe weisen auf eine hohe Inhomogenität der kompaktierten Proben hin. In der Literatur⁷¹ wurde der Einfluss von ZnSb als Nebenphase auf die TE Eigenschaften von Zn_4Sb_3 beschrieben. So nimmt der Seebeck-Koeffizient von Zn_4Sb_3 mit der Erhöhung des Anteils von ZnSb zu und beträgt ca. $120 \mu\text{V/K}$ bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$.⁷¹ Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte nc- Zn_4Sb_3 , welches ebenfalls mit ZnSb verunreinigt war, wurde keine signifikante Verbesserung des Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu literaturbekannten Proben beobachtet.

Aufgrund der starken Veränderung der Probe nach der Seebeck-Sonde-Untersuchung und einer möglichen Reaktion mit Luftsauerstoff infolge der großen Oberfläche des Presslings konnten keine Aussagen über die Zersetzung der Probe getroffen werden. *Mozharivsky*³⁶ zeigte, dass die Zersetzung von bulk- Zn_4Sb_3 in ZnSb und Zn bereits bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in dynamischem Vakuum beginnt und bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig abgeschlossen ist. Für nc- Zn_4Sb_3 wurde eine noch tiefere Zersetzungstemperatur ($196 \text{ }^\circ\text{C}$) berichtet.³⁹ Da das hier untersuchte nc- Zn_4Sb_3 bei einer viel höheren Temperatur ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) gepresst wurde, war die Zersetzung des nanoskaligen Pulvers während des Pressvorgangs durchaus möglich.

Generell führt die Synthese aus den metallorganischen Precursoren zu Proben, die extrem empfindlich auf die weitere Wärme- bzw. Pressbehandlung reagieren. Die SPS-Methode bietet neben einer reduzierten Wärmebehandlungszeit eine Möglichkeit vergleichsweise milde Pressbedingungen im Gegensatz zum HUP einzusetzen. Dies muss eventuell erprobt werden,

um einerseits mechanisch stabile Presslinge zu erzielen und andererseits die Zersetzung der Proben während des Pressvorgangs zu vermeiden.

5.2 Zinkantimonide aus aktivierten Elementen

5.2.1 Nanoskaliges ZnSb aus aktivierten Elementen

Die Synthese aus aktivierten Elementen führte, wie erwartet, zu nanoskaligen Pulvern, die schließlich unter gleichen Bedingungen, wie bei seinem nach der metallorganischen Syntheseroute hergestelltem Analogon, gepresst wurden. Aufgrund der beobachteten Zersetzung des auf metallorganischem Weg synthetisierten ZnSb, wurde die Kompaktierungstemperatur auf 450 °C beschränkt. Um möglichst dichte Proben zu erhalten wurde auf niedrige Presstemperaturen (<450 °C) verzichtet. Trotz der gleichen Dichte (70%) wurde im Gegensatz zu aus den metallorganischen Precursoren hergestellten Proben ein intakter Pressling (ZnSb (**15**)) erhalten, was höchstwahrscheinlich an der günstigen Partikelmorphologie lag. Kleine und weniger kompakte Partikel tragen zur effizienten Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Probe bei. Tatsächlich wurden die niedrigen Werte der Wärmeleitfähigkeit für ZnSb (**15**) gegenüber den Werten für einkristallines ZnSb^{70a} aufgrund der effektiveren Phononenstreuung an den vorhandenen Korngrenzen beobachtet. Dies steht in Einklang mit etwas niedrigeren Werten der elektrischen Leitfähigkeit (105 S/cm) im Vergleich zum einkristallinen Volumenmaterial (120 S/cm).^{70a} Das deutet ebenfalls auf einen starken Einfluss der Korngrenzen auf die elektrische Leitfähigkeit hin. Die nanoskalige Probe zeigt jedoch eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit gegenüber dem polykristallinen Volumenmaterial (90 S/cm).⁷¹ Dies könnte mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Proben zusammenhängen. Zudem weisen polykristalline Körner mehr gestörte Gitter als einkristalline auf und die elektrische Leitfähigkeit ist von solchen Gitterstörungen stark abhängig.¹⁵⁵

Der S-Scan zeigte p-leitendes Verhalten beider Presslinge. Im Gegensatz zum nach der metallorganischen Methode synthetisierten ZnSb sind die Häufigkeitsverteilungen von ZnSb (**13**) und ZnSb (**15**) relativ breit. Der hohe Wert des Seebeck-Koeffizienten von ZnSb (**15**) (253 $\mu\text{V/K}$) spiegelt sich in dem mittleren Wert der elektrischen Leitfähigkeit (105 S/cm) wieder, während ZnSb (**13**) mit vergleichsweise niedrigem Seebeck-Koeffizienten

(140 $\mu\text{V/K}$) einen recht hohen Wert der elektrischen Leitfähigkeit (700 S/cm) zeigt, allerdings mit einer starken Streuung der Datenpunkte. Diese Streuung könnte mit der kürzeren Temperzeit (15 h) des Ausgangspulvers und dabei entstehenden mikrostrukturellen Defekten, die bei verlängertem Tempern (60 h für ZnSb (**15**)) reduziert werden, zusammenhängen. Die beobachteten Unterschiede der TE Kenngrößen beider Proben trotz gleicher Pressbedingungen deuten auf einen Einfluss der Synthesebedingungen der Ausgangspulver hin. Aufgrund fehlender Daten zu Ladungsträgerkonzentrationen von ZnSb (**13**) und ZnSb (**15**) konnten keine weiteren Aussagen bezüglich der gemessenen TE Kenngrößen dieser Proben getroffen werden.

Die gleichzeitige Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten (196 $\mu\text{V/K}$ ⁷¹ für bulk- und 253 $\mu\text{V/K}$ für nc-ZnSb) und der elektrischen Leitfähigkeit (90 S/cm⁷¹ für bulk- und 105 S/cm für nc-ZnSb) infolge der Nanostrukturierung wurde in der Literatur für nc-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃⁴⁷ bereits beschrieben. Die genauen Mechanismen, die dieses Phänomen hervorriefen, bleiben jedoch noch ungeklärt. Bei den hier erhaltenen ZnSb (**13**) und ZnSb (**15**) wurde das gleiche Phänomen bei RT beobachtet. Da die temperaturabhängigen Messungen des Seebeck-Koeffizienten für die beiden Proben nicht durchgeführt wurden, kann man nicht mit Sicherheit behaupten, dass diese Tendenz sich bei der Erhöhung der Temperatur wie bei nc-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃⁴⁷ weiter entwickelt.

Die berechneten Leistungsfaktoren für ZnSb (**13**) und ZnSb (**15**) zeigen viel höhere Werte im Vergleich zum entsprechenden polykristallinen Volumenmaterial. Der sehr hohe Leistungsfaktor von ZnSb (**13**) (13.7 $\mu\text{W/K}^2\text{cm}$) hängt mit dem hohen Beitrag der elektrischen Leitfähigkeit zusammen. Die Ursache für die hohe elektrische Leitfähigkeit ist zur Zeit unklar. Bei der Berechnung der Gütezahl des ZnSb (**15**) wurde eine Verdoppelung des ZT -Wertes bei RT im Vergleich zum entsprechenden polykristallinen Volumenmaterial⁷¹ gefunden, was die Erwartung der Verbesserung der Gütezahl durch die Nanostrukturierung bestätigt.

5.2.2 Einfluss der Kompaktierungsart auf die TE Eigenschaften von nanoskaligem ZnSb

Das Ziel dieser Experimente war einerseits die Untersuchung der erhöhten Empfindlichkeit des aus den aktivierten Elementen hergestellten nc-ZnSb gegenüber den nachfolgenden Wärmebehandlungen. Dies kann durch die Variation der Synthesedauer sowie der Kompaktierungsart des Ausgangspulvers erzielt werden. Andererseits sollte der Einfluss

dieser Parameter auf die TE Eigenschaften untersucht werden. So wurde das Eduktgemisch kürzere Zeit (30 h) im Vergleich zu ZnSb (**15**) (60 h) bei der gleichen Temperatur getempert. Dies zeigte den Nachteil, dass das erhaltene Pulver mit schlecht kristallinem Zn_4Sb_3 verunreinigt war. Andererseits wurden viel geringere Werte der Seebeck-Koeffizienten von SPS- und HUP-ZnSb im Gegensatz zu den heißgepressten ZnSb (**13**) und ZnSb (**15**) bei RT beobachtet. Der geringe Seebeck-Koeffizient von HUP-ZnSb hängt vermutlich mit der Verunreinigung des Ausgangspulvers durch Zn_4Sb_3 zusammen. Der Einfluss des Zn_4Sb_3 als Verunreinigung auf die TE Eigenschaften von ZnSb wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben.

Die kürzere Temperzeit resultierte, wie erwartet, in wesentlich kleineren Partikeln, was für die weitere Verringerung der Wärmeleitfähigkeit vorteilhaft war. Kleine und wenig kompakte Partikel können zu einer drastischen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit infolge von mehr Korngrenzen und Poren führen. Tatsächlich war der beobachtete Wert der Wärmeleitfähigkeit für SPS-ZnSb zweimal niedriger als für heißgepresstes ZnSb (**15**). Beim Vergleich des Wärmeleitfähigkeitsverhaltens des SPS-ZnSb als Funktion der Temperatur mit dem von ZnSb (**15**) fiel eine langsamere Zunahme der Wärmeleitfähigkeit der SPS-kompaktierten Probe mit der Erhöhung der Temperatur auf. Im Gegensatz dazu nimmt die Wärmeleitfähigkeit des polykristallinen Volumenmaterials mit der Erhöhung der Temperatur kontinuierlich ab.⁵ Diese Änderung des temperaturabhängigen Verhaltens könnte mit einer Veränderung des Materials selbst zusammenhängen. Es ist bekannt, dass bei einem Sinterprozess eine Glättung der Partikeloberfläche stattfindet und interpartikuläre „Bindungen“ entstehen. Da die beiden Proben sehr porös sind, kann die nachfolgende Wärmebehandlung (eine Erhöhung der Temperatur während der TE Messung) zu einem Wachstum der interpartikulären Hälse führen. Somit wird die Zahl von Korngrenzen reduziert, was die Wärmeleitfähigkeit erhöht. In der Literatur¹⁵⁶ wurde das Modell zur Beschreibung des Wachstums solcher interpartikulären Hälse bereits publiziert. *Lloyd*¹⁵⁶ berichtete über die Änderung des temperaturabhängigen Verhaltens der Wärmeleitfähigkeit für ZnO. Für nanoskaliges Material wurde dabei ein signifikanter Unterschied zwischen berechneten und experimentell erhaltenen Werten des temperaturabhängigen Verhaltens der Wärmeleitfähigkeit im Gegensatz zum Volumenmaterial festgestellt. Dies wurde ebenfalls mit dem Wachstum der interpartikulären Hälse, welches bei kleineren Partikeln schneller stattfindet, erklärt. Bei SPS-ZnSb wurde zunächst eine leichte Verringerung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 50 bis 150 °C beobachtet. Dies kann der Streuung der akustischen Phononen an mehreren Korngrenzen, die durch die Nanostrukturierung der Probe

entstehen, zugeschrieben werden. Mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur bilden sich die interpartikulären Hälse, was zu einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit führt. Andererseits könnte bei 150 °C eine anfängliche Zersetzung des ZnSb stattgefunden haben. Da Antimon eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist¹⁵⁷ die mit der Erhöhung der Temperatur zunimmt, könnte die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des SPS-ZnSb mit der Anwesenheit des Antimons als zweite Phase zusammenhängen. Für polykristallines Volumenmaterial, welches <5% Sb als Verunreinigung enthält, wurde jedoch keine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur beobachtet.⁷¹ Bei SPS-ZnSb könnte im Gegensatz dazu wesentlich mehr als 5% elementares Antimon infolge der Zersetzung entstehen. Daher wird die Wärmeleitfähigkeit von SPS-ZnSb durch den erhöhten Sb-Gehalt stärker beeinflusst. Bei heißgepresstem ZnSb (**15**) steigt die Wärmeleitfähigkeit schon ab 50 °C langsam an. Da die TE Messungen nicht parallel, sondern in einem Zeitabstand nacheinander durchgeführt wurden, ist die Veränderung der Probe mit jeder neuen Messung nicht auszuschließen. So können vermutlich beide Effekte (das Wachstum der interpartikulären Hälse und der Einfluss des elementaren Antimons) zu der Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von ZnSb (**15**) mit der Erhöhung der Temperatur beitragen.

Beim Vergleich von SPS-ZnSb und HUP-ZnSb, die aus demselben Pulver gepresst wurden, wurde ein signifikanter Unterschied in den Dichten der beiden Proben beobachtet. Während das HUP-ZnSb ungefähr die gleiche Dichte (69-72%) wie die heißgepressten ZnSb (**15**) und ZnSb (**13**) aufwies, zeigte das SPS-ZnSb eine weniger dichte Probe (59%). Der Einfluss der Porosität auf die verschiedenen Materialkonstanten wurde bereits in der Literatur beschrieben.¹⁵⁸ Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials nimmt mit der Erhöhung der Porosität ab. Dies erklärt die drastische Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bei der SPS-gepressten Probe, die bei RT ca. 20 S/cm beträgt, im Vergleich zu ZnSb (**13**) (700 S/cm) und ZnSb (**15**) (105 S/cm).

So zeigte die SPS-Kompaktierung den Vorteil, dass die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum HUP-Verfahren um die Hälfte reduziert werden konnte, was auf eine erhöhte Porosität der Probe und eine effizientere Phononenstreuung bei der SPS-kompaktierten Probe zurückzuführen ist. Dies zeigte jedoch keinen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung des Leistungsfaktors der SPS-kompaktierten Probe. Daher müssen weitere TE Untersuchungen an nc-ZnSb die Optimierung sowohl des HUP- als auch des SPS-Kompaktierungsverfahrens anstreben. Ein besonderes Augenmerk muss auf die Variation der HUP-Bedingungen gelegt werden, um nach Möglichkeit milde Pressbedingungen zu finden, welche die Zersetzung des Ausgangspulvers vermeiden können.

5.2.3 Nanoskaliges CoSb₃ aus aktivierten Elementen

Generell ist bekannt, dass homogene Phasen höhere ZT -Werte als inhomogene Materialien erreichen können.¹⁵⁹ In der vorliegenden Arbeit wurde nur bei CoSb₃-500 ein phasenreiner Pressling erhalten. Die Erhöhung der Presstemperatur um 50 °C wies einen negativen Einfluss auf die Phasenreinheit der Probe auf und führte teilweise zu ihrer Zersetzung. Die Untersuchung der Partikelgrößen mittels TEM und Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigte den nanophasigen Charakter der kompakten Presslinge. Damit wurde die Zielsetzung, die TE Eigenschaften von CoSb₃ durch Nanostrukturierung zu verbessern, erfüllt. Für die literaturbekannten heißgepressten nanoskaligen CoSb₃-Proben, die nach der nasschemischen Kopräzipitation (NK-CoSb₃) synthetisiert und schließlich bei 450-600 °C kompaktiert wurden, wurde dagegen eine zehnmal höhere Partikelgröße im Ausgangspulver berichtet.²⁷ Kürzere Wärmebehandlung bei ähnlichen Temperaturen führte bei den hier untersuchten CoSb₃-Proben zur wesentlichen Reduktion der Partikelgrößen der erhaltenen SPS-Presslinge. Die somit verstärkte Korngrenzenstreuung sollte zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit führen. Eine wesentliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit wurde jedoch im Vergleich zu NK-CoSb₃ nicht erreicht. NK-CoSb₃ wies niedrige Dichten (65-67%) im Vergleich zu literaturbekannten nanostrukturierten SPS-kompaktierten Skutteruditen (nc-SPS-CoSb₃)¹⁵¹ (97%), die nach Kugelmühlensynthese hergestellt wurden, und zu den hier untersuchten CoSb₃-500 und CoSb₃-550, auf. Die niedrigen Dichten erwiesen sich als vorteilhaft, um einerseits die Nanoskaligkeit des NK-CoSb₃ zu erhalten und andererseits die niedrigsten Werte der Wärmeleitfähigkeit (1.1-1.3 W/mK bei RT) zu erreichen. Die kalt gepressten Proben mit 70% der röntgenographischen Dichte des Volumenmaterials zeigten eine Wärmeleitfähigkeit von 5.3 W/mK bei RT.¹⁵³ Die hier untersuchte nanostrukturierte Probe wies einen vergleichsweise niedrigen Wert von 4.7 W/mK bei gleicher Dichte (69%) auf, was durch die erhöhte Korngrenzenstreuung zustande kommen könnte. Da diese Probe keine Dotierung und Phasenverunreinigung aufweist, lässt sich die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit auf die Streuung der akustischen Phononen an Korngrenzen, die durch die Nanostrukturierung der Probe entstehen, zurückführen.

Die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bei CoSb₃-550 mit steigender Temperatur deutet darauf hin, dass die Wärmeleitung bei niedrigen Temperaturen durch die Phononen erfolgt, da für die Gitterwärmeleitung eine $1/T$ -Abhängigkeit bekannt ist. Mit zunehmender Temperatur wird die Phonon-Phonon-Streuung stärker, was mit der temperaturabhängigen Anregung des Phononenspektrums zusammenhängt. Dies lässt einen positiven Einfluss der

Nanostrukturierung vermuten, bei dem die Phononen stärker als die Ladungsträger beeinflusst werden.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der CoSb_3 -500 und CoSb_3 -550 werden sowohl durch die Korngröße als auch durch die Porosität beeinflusst. Sie zeigen verbesserte Werte gegenüber dem Volumenmaterial und dem nc-SPS- CoSb_3 , welches eine mittlere Partikelgröße von 100 nm aufweist.¹⁵¹ Mit Abnahme der Dichte bei CoSb_3 -500 nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab. Da die Korngrößen der hier untersuchten CoSb_3 -Proben gleich sind, kann die Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Abnahme der Presstemperatur und somit mit der Erhöhung der Porosität zusammenhängen. Die niedrigste elektrische Leitfähigkeit wurde bei CoSb_3 -350 gefunden, was wahrscheinlich auf die Verunreinigung mit CoSb zurückzuführen ist. In der Literatur wurde bereits beobachtet, dass CoSb_2 als Verunreinigung eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von nc-SPS- CoSb_3 bewirkt.¹⁵¹ Es wurden allerdings keine Hinweise auf die Auswirkung des CoSb auf die TE Eigenschaften von CoSb_3 berichtet.

Im RPD von CoSb_3 -350 und CoSb_3 -550 wurde neben der Skutterudit-Phase auch ein kleiner Anteil an elementarem Antimon beobachtet. Die Zusammensetzung der Probe beeinflusst den Ladungsträgertyp des undotierten CoSb_3 .¹⁵³ Die beiden antimonreichen Proben zeigen ein p-leitendes Verhalten, da aufgrund des Cobalt-Mangels mehr Löcher im Valenzband gebildet werden. Bei antimonarmen Proben befinden sich mehr Elektronen im Leitungsband, was zu einem n-leitenden Verhalten der Probe führt. Dies erklärt den positiven Seebeck-Koeffizient des CoSb_3 -550 und den negativen des CoSb_3 -500. Die bei 350 und 550 °C kompaktierten Proben, die reines Antimon als Verunreinigung aufwiesen, zeigten einen niedrigeren Seebeck-Koeffizienten als bei CoSb_3 -500, welches als reine Phase vorliegt. Die Verringerung des Seebeck-Koeffizienten mit Antimon als Verunreinigung wurde ebenfalls für heißgepresstes CoSb_3 gefunden.¹⁵⁹ Die niedrigen Werte des positiven Seebeck-Koeffizienten wurden ebenfalls mit der hohen Konzentration an Sb-Leerstellen erklärt.²⁸ Antimon als Verunreinigung könnte die Morphologie der Probe ändern und dadurch die elektrische Leitfähigkeit der bei 350 °C kompaktierten Probe wesentlich verschlechtern.

Wenn die Sb-Phase als Sekundärphase in einer Menge von weniger als 10 Vol.-% enthalten ist, verstärkt sie als Halbmetall die Bewegungsrate des leitenden Trägers, sodass die elektrische Leitfähigkeit stark zunimmt.¹⁶⁰ In diesem Fall sinkt der Seebeck-Koeffizient, doch die gesamten TE Eigenschaften verbessern sich aufgrund der stark erhöhten elektrischen Leitfähigkeit. Wenn Sb in einer größeren Menge als 10 Vol.-% enthalten ist, erfährt die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit infolge der Sb-Phase eine Sättigung, sodass der

Seebeck-Koeffizient deutlich reduziert wird. In der Folge verschlechtern sich die gesamten TE Eigenschaften. Im Fall von $\text{CoSb}_3\text{-350}$ und $\text{CoSb}_3\text{-550}$ überschreitet der Sb-Gehalt die 10 Vol.-%-Grenze, was theoretisch zur Verschlechterung der TE Eigenschaften führen sollte. Tatsächlich wurden bei $\text{CoSb}_3\text{-350}$ und $\text{CoSb}_3\text{-550}$ niedrige Werte der Seebeck-Koeffizienten gefunden.

Aufgrund des erhöhten Sb-Gehalts in dem hier untersuchten CoSb_3 -Material kommt die Zusammensetzung der Korngrenzenphase in Frage. Die Festigkeit des einen Sinterkörpers, der keine Korngrenzenphase enthält, wird durch die Festigkeit der die Teilchen verbindenden intergranularen Halsabschnitte und die Festigkeit der Teilchen selbst bestimmt. Wenn die Sb-Phase im Material als Korngrenze verteilt ist, kommen die Festigkeit der Korngrenzenphase und die Festigkeit zwischen den Korngrenzen und den Teilchen zur Festigkeit des Sinterkörpers hinzu. Infolge kann ein Material mit höherer Festigkeit erhalten werden. Dies wurde bei $\text{CoSb}_3\text{-550}$ (85% des Volumenmaterials) im Gegensatz zu phasenreinem $\text{CoSb}_3\text{-500}$ (65% des Volumenmaterials) beobachtet. Wenn die Sb-Phase an den Korngrenzen verteilt ist, bewirkt diese Phase die Eliminierung der Energiebarriere an den Korngrenzen, so dass die elektrische Leitfähigkeit des Sinterkörpers zunimmt. Wenn die Sb-Phase dagegen innerhalb der Teilchen isoliert vorliegt, baut sie die Energiebarriere an den Korngrenzen nicht ab, und es können keine Durchgänge für einen wenig leitenden Träger mit geringer Bewegungsrate sichergestellt werden. Daher nimmt die elektrische Leitfähigkeit des Sinterkörpers nicht zu. Dies könnte als ein zusätzlicher Grund für die niedrige elektrische Leitfähigkeit des $\text{CoSb}_3\text{-350}$ auftreten. Im Fall von $\text{CoSb}_3\text{-550}$ konnte die Korngrenzenphase aus der Sb-Phase bestehen, was zu erhöhten Werten der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu $\text{CoSb}_3\text{-500}$ führt.

Das undotierte CoSb_3 ist p-leitend.⁵ Es wurde allerdings undotiertes n-leitendes CoSb_3 in der Literatur beschrieben.¹⁵⁰ Verschiedene Defekte in der Kristallstruktur (Dotierungen, Zwischengitteratome, Leerstellen) können zu Gitterausdehnungen führen und somit die elektronischen Eigenschaften beeinflussen.⁴⁸ Vermutlich wies das bei 500 °C kompaktierte CoSb_3 mehr Gitterdefekte im Vergleich zu dem bei 550 °C gepressten CoSb_3 auf. Daher konnte die Erhöhung der Temperatur um 50 °C zur Reduzierung dieser Defekte führen. Dies kann wiederum den positiven Seebeck-Koeffizienten erklären. Die niedrigen Seebeck-Koeffizienten spiegeln sich in viel niedrigeren Werten der Ladungsträgerbeweglichkeit in den mit Antimon verunreinigten $\text{CoSb}_3\text{-350}$ und $\text{CoSb}_3\text{-550}$ im Vergleich zu phasenreinem $\text{CoSb}_3\text{-500}$ wieder. Die geringen Seebeck-Koeffizienten sind auch das Resultat der hohen Ladungsträgerkonzentration. Diese stehen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden

Werten der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten der entsprechenden Proben. Die bei 350 °C gepresste Probe zeigte aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration den niedrigsten, während die bei 500 °C kompaktierte Probe den höchsten Seebeck-Koeffizienten aufwies.

Der Vorzeichenwechsel des Seebeck-Koeffizienten in der bei 350 °C gepressten Probe deutet auf einen Wechsel der Majoritätsträger von Löchern zu Elektronen hin. Normalerweise zeigen undotierte Skutterudite bei RT und höheren Temperaturen ein p-leitendes Verhalten.¹⁵³ Jedoch kann bei geringen Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis (1:3) Selbstdotierung auftreten, welche die n-Leitung bei niedrigen Temperaturen bewirkt. Mit abnehmender Selbstdotierungskonzentration verschiebt sich die Übergangstemperatur von p- zu n-Leitung zu tieferen Temperaturen. Die benötigte Anregungsenergie für die zusätzlichen Dotierungsniveaus kann nur bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur erreicht werden. Daher wird bei sehr tiefen Temperaturen p-Leitung beobachtet, die danach bei ca. -30 °C bei CoSb₃-350 zur n-Leitung übergeht.

Andererseits könnte ein n/p-Übergang auch infolge der Vermischung von TE Eigenschaften der beteiligten Phasen (CoSb₃, Sb und CoSb) zustande kommen. Sb und CoSb als Verunreinigungen können die elektrische Leitfähigkeit gegenüber dem phasenreinen CoSb₃-500 aufgrund der veränderten Mikrostruktur und Morphologie des Materials verringern. Der negative Einfluss dieser Zusätze spiegelt sich in viel niedrigeren Werten der Ladungsträgerbeweglichkeit des CoSb₃-350 im Vergleich zu CoSb₃-500 wieder.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Verbesserung der thermischen Eigenschaften durch die SPS-Kompaktierung des nanoskaligen CoSb₃-Pulvers prinzipiell möglich ist. Als Voraussetzungen dafür sollten ein möglichst phasenreines weniger poröses Material und hohe Presstemperaturen (500-550 °C) gelten. Der negative Einfluss solcher Verunreinigungen, wie Sb und CoSb, auf die TE Eigenschaften, vor allem den Seebeck-Koeffizienten, kann nicht ausgeschlossen werden. Somit müssen die Kompaktierungsbedingungen hinsichtlich der Phasenreinheit weiter optimiert werden.

III Ligandenaustausch an CdSe-Halbleiternanopartikeln

1 Einführung in die theoretischen Grundlagen

1.1 Allgemeine Konzepte in der Synthese von Halbleiternanopartikeln

Seit den ersten Untersuchungen im Bereich der II-VI-Halbleiternanopartikelsynthese^{168, 174, 175} wurden unterschiedliche Synthesemöglichkeiten für diese Klasse von Nanopartikeln, vor allem für CdSe-Nanopartikel entwickelt, die sich nicht nur in der Größe der resultierenden Partikel, sondern auch in der Art der Oberflächenpassivierung unterscheiden. Kolloidale Nanokristalle lassen sich in Lösung leicht synthetisieren²⁰⁰ und ihre Oberfläche variabel chemisch funktionalisieren.^{201, 241}

Allgemein lassen sich die Halbleiternanopartikel als kleine Ausschnitte aus dem Gitter eines Festkörpers verstehen. Sie befinden sich in der Größenordnung zwischen Molekül und Volumenmaterial. Die physikalischen Eigenschaften der Halbleiternanopartikel werden durch Zusammensetzung, Größe und Form bestimmt.²⁰⁰ Den wesentlichen Unterschied zwischen Festkörper und Nanopartikel stellen die bei nanostrukturierten Materialien aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses besonders zahlreich vorhandenen Oberflächenatome dar. Bei der Herstellung von Nanopartikeln muss das Wachstum eines Festkörpers bei einer gewünschten Partikelgröße gestoppt werden, in dem die Oberflächenatome durch ausgewählte Liganden elektronisch abgesättigt werden. Auf diese Weise hergestellte Nanopartikel sind somit aus einem Kern und einer Ligandenhülle aufgebaut. Der Kern besteht aus einem nanometergroßen Halbleiter, während die Hülle meistens von organischen Liganden, die über freie Elektronenpaare an Atome auf der Nanopartikeloberfläche koordinieren, gebildet wird.

Die optischen Eigenschaften werden im Wesentlichen durch das Material²⁴² und die Größe des anorganischen Kerns¹⁷³ bestimmt, ihre chemischen Eigenschaften hingegen weitgehend durch die molekulare Struktur der Liganden. Die Liganden bestehen im Prinzip aus drei Molekülteilen: einer an die Partikeloberfläche gebundenen funktionalen Gruppe, einer nach außen gerichteten funktionalen Gruppe und einem dazwischen liegenden Abstandshalter. Durch spezielle Liganden können Nanopartikel z. B. in größere Architekturen eingebracht¹⁶⁶ oder als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen¹⁶⁷ verwendet werden. Für die Stabilität solcher Komplexe ist es wichtig, dass die zur Nanopartikeloberfläche gerichteten funktionalen Gruppen stabile chemische Bindungen aufweisen. Die geeignete Auswahl der stabilisierenden

Liganden spielt dabei eine entscheidende Rolle für die Koordination an die Halbleiternanopartikel.

Bei polynuklearen Komplexen und Clustern ist die gleichzeitige Koordination von Liganden zu mehreren Zentren, direkte Metall-Metall-Wechselwirkung und der Beitrag der verschiedenen verbrückenden Liganden zu der Metall-Metall-Wechselwirkung von großer Bedeutung.²⁴¹ Die Koordinationschemie der Nanopartikel bzw. die Ligandenkoordination an der Oberfläche von unterschiedlichen Nanopartikeln, ihre Beteiligung an der Bildung von Nanopartikeln und die Möglichkeit die physikalischen Eigenschaften durch Liganden kontrollieren zu können, ist dagegen noch weniger gut erforscht.

Die Bedeutung der Liganden bei nanometergroßen Partikeln ist enorm. Sie bewirken sterische Abschirmung (langkettige Amine und Phosphine) und Löslichkeit der Nanopartikel in verschiedenen Medien, kontrollieren das Wachstum, die Partikelform und –größe und beseitigen Störstellen durch Sättigung der unkompensierten Valenzen auf der Partikeloberfläche. Störstellen entstehen durch ungesättigte Valenzen der Oberflächenatome und durch Fehlstellen oder Fremdatome auf Gitter- und/oder auf Zwischengitterplätzen. Liganden wie TOPO (Trioctylphosphinoxid) und TOP (Trioctylphosphin) können die ungesättigten Valenzen an der Partikeloberfläche absättigen. Daher werden sie häufig als klassische Koordinationsmittel bei der Synthese kolloidaler Halbleiternanopartikel eingesetzt. Die wichtigste Methode zur Darstellung von monodispersen, hochkristallinen II-VI Halbleiternanopartikeln (CdS, CdSe, CdTe) wurde erstmals von *Murray*¹⁷³ beschrieben. Die entsprechenden Cadmiumchalkogenide werden bei der Thermolyse von Dimethylcadmium mit einem Chalkogen-Precursor in heißen Koordinationsmitteln, TOP und TOPO, bei Temperaturen von bis zu über 300 °C hergestellt. TOPO koordiniert an Cd- und TOP an Se-Oberflächenatome.¹⁷⁶

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Synthesen beschrieben, die von weniger toxischen Cadmium-Precursoren, wie Cadmiumoxid^{200, 177} oder Cadmiumacetat¹⁷⁸ ausgehen. Durch unterschiedliche Variationen von Precursoren, koordinierenden Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen (Temperatur, Dauer) können hochwertige kristalline Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung und der gewünschten Partikelgröße und –form synthetisiert werden.^{173, 176, 177, 179-181}

Der Wachstumsprozess der Halbleiternanopartikel erfolgt durch *Ostwald-Reifung*, welche das Wachstum der größeren Partikel durch das „Auflösen“ der kleineren Partikel postuliert.¹⁸² Durch *Ostwald-Reifung* werden auch energetisch ungünstige Grenzflächen, Ecken und Kanten reduziert.

Die kolloidalen CdSe-Nanopartikel wachsen meistens als hexagonale Prismen¹⁸³ (**Abb. 49**).

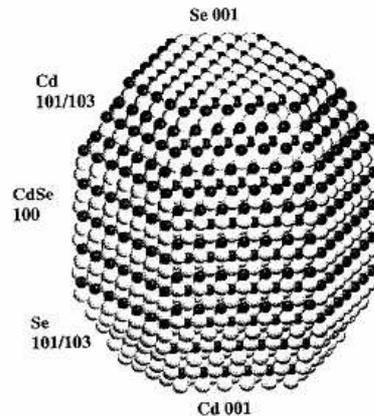


Abb. 49: Schematische Darstellung eines CdSe-Nanopartikels mit Wurtzit-Struktur.¹⁸⁴

Der Wachstumsprozess wird durch die Oberflächenenergie der kristallographischen Flächen eines Nanokristalls kontrolliert. Die Oberflächenenergie resultiert aus den ungesättigten Bindungen pro Fläche und aus der Oberflächenladung. Auf der Ober- und Unterseite ([001]-Kristallfläche) ist die Oberflächenenergie höher als die der Seitenflächen ([100]-Kristallfläche) (**Abb. 49**). TOPO koordiniert über Sauerstoff an Cadmiumatome, was den Beitrag zur Oberflächenladung reduziert. Daher ist die Cd-[001]-Kristallfläche in Gegenwart von TOPO-Liganden sehr stabil. An die Se-[001]-Kristallfläche werden keine Stabilisatoren gebunden, sodass diese Fläche sehr reaktiv und für ein anisotropes kinetisches Wachstum verantwortlich ist. Je nach Auswahl der koordinierenden Liganden kann die Oberflächenenergie verändert werden, um die gewünschten Partikelformen und -größen zu erreichen. In **Abb. 50** sind einige Beispiele des kontrollierten Wachstums in heißen Koordinationsmitteln dargestellt.

Um die optimale Liganden-Belegung der Oberfläche zu erreichen, muss die Partikelgröße bzw. Oberflächenkrümmung berücksichtigt werden. Da TOPO-Moleküle eine konische Form besitzen, wird der Bedeckungsgrad mit abnehmendem Nanopartikeldurchmesser erhöht.¹⁸⁶ Auf einer ebenen Kristallfläche ist etwa die Hälfte aller Cadmiumatome bedeckt, während bei CdSe-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 2 nm jedes Cadmiumatom an der Oberfläche von TOPO koordiniert wird.¹⁷⁹

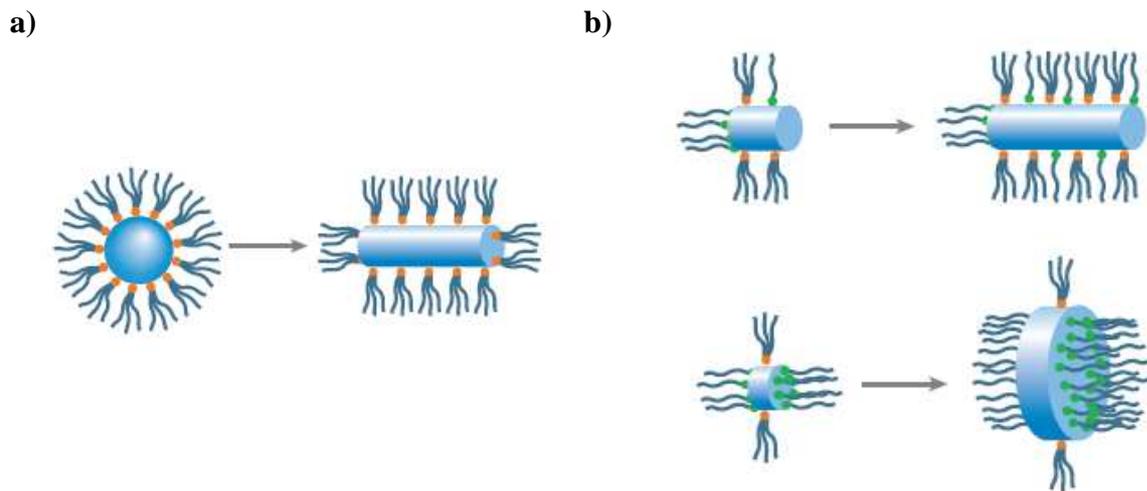


Abb. 50: Einfluss der Liganden auf die Formkontrolle während des Nanopartikelwachstums:
 a) kinetische Formkontrolle bei einer hohen Wachstumsgeschwindigkeit. Die energiereichen Facetten wachsen schneller als die energiearmen; b) kinetische Formkontrolle durch vorgewählte Adhäsion. Die Einführung eines organischen Moleküls, welches sich an eine bestimmte Kristallfläche koordiniert, um sein Wachstum zu verlangsamen, wird zur Herstellung von stab- und scheibenförmigen Nanopartikel verwendet.¹⁸⁵

Liganden werden analog zur klassischen Komplexierung eines Metallatoms auf die Nanopartikeloberfläche angebunden. Dazu gehören elektrostatische Wechselwirkung, Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und kovalente Bindung. Nanopartikel mit kovalent gebundenen Liganden sind häufig in organischen Lösungsmitteln ohne Zugabe des koordinierenden Liganden gut löslich. Schwach gebundene Liganden müssen in großem Überschuss in der Lösung vorhanden sein, um das Ausfallen der Nanopartikel zu vermeiden. Daher wird die Kontrolle über die Stabilität der Nanokristalle in unterschiedlichen Medien durch eine passende Auswahl der Liganden erzielt. Durch Ligandenaustauschreaktionen lassen sich auch nach der Partikelsynthese Anpassungen der Ligandenhülle an verschiedene Anforderungen durchführen.

1.2 Oberflächenmodifizierung von TOPO-koodinierten CdSe-Kolloiden

Die Modifikation der Partikeloberfläche ist ein entscheidender Punkt in jedem Anwendungsbereich von kolloidalen Halbleiternanopartikeln. Durch Oberflächenmodifizierung kann die Wechselwirkung zwischen dem Nanopartikel und seiner

Umgebung gezielt kontrolliert werden. Die Einführung zusätzlicher Funktionalitäten ermöglicht die gewünschten Eigenschaften bei bestimmten Nanopartikeln, wie z. B. vielseitige Modifizierung durch biologische Moleküle,^{187, 188} Beschichtung nicht-fluoreszierender Nanopartikel mit verschiedenen Leuchtstoffen,¹⁸⁹⁻¹⁹² Erzeugung verschiedener Nanopartikelarchitekturen.¹⁹³⁻¹⁹⁵ Die unterschiedlichen Methoden zur Oberflächenmodifizierung von CdSe-Nanopartikeln sind von der Art der Stabilisierung der Kolloide abhängig. Im Folgenden werden nur die Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung von TOPO-kooordinierten CdSe-Nanopartikeln beschrieben, die in der vorliegenden Arbeit als Ausgangssystem für sämtliche Untersuchungen ausgewählt wurden. Ein besonderes Augenmerk wird auf Ligandenaustauschprozesse in organischen Medien gelegt, während Ligandenaustauschreaktionen in wässrigen Medien oder mittels Phasen-Transfer ausgelassen werden.

Die Modifizierung der Oberfläche kann grundsätzlich auf drei Wegen erfolgen. Schon während der Synthese kann die Oberflächenbeschaffenheit durch die Zugabe eines zusätzlichen Liganden verändert werden. Eine andere Möglichkeit besteht in einer weiteren Funktionalisierung, wie z. B. Kupplungsreaktionen, des nativen Liganden. Zusätzlich kann nach der Synthese ein Ligandenaustausch gegen einen anderen gewünschten Liganden durchgeführt werden. Bei der letzten Möglichkeit wird der koordinierende Ligand, der keine starke Bindung zu den Oberflächenatomen bildet, häufig durch einen stärker koordinierenden Liganden ausgetauscht.

Die Koordination der Liganden an die Nanopartikeloberfläche kann entweder physikalischer oder chemischer Natur sein. Die Bindung der chemisch adsorbierten Liganden ist stärker als bei physikalisch adsorbierten Liganden, die durch Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche gebunden sind. Ein wesentlicher Vorteil solcher schwach gebundenen Liganden ist die Möglichkeit, sie gegen andere Liganden auszutauschen. Die leichte Dissoziation dieser Liganden aus der Nanopartikeloberfläche ist eher nachteilig.

Bei jedem Austauschprozess muss der Energiegewinn durch die Koordination des neuen Liganden auf der Oberfläche höher sein, als der Energieverlust durch die Verdrängung des alten (nativen) Liganden. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die sterische Komplexität eines Liganden. Unter der Voraussetzung, dass der Bedeckungsgrad bei einem sterisch komplizierten Liganden wie TOPO niedriger als bei einem weniger sterisch gehinderten Liganden ist, wird dessen Verdrängung durch sterisch wenig anspruchsvolle Liganden energetisch begünstigt.

Für einen erfolgreichen Ligandenaustausch im Ein-Phasen-System ist ein Lösungsmittel notwendig, in dem die Partikel sowohl durch die verdrängten als auch durch die neu koordinierten Liganden stabilisiert werden können.

Die Stabilität der Halbleiternanopartikel-Ligand-Bindung kann nach dem Konzept der harten und weichen Lewis-Säuren und -Basen (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases, HSAB) abgeschätzt werden.¹⁸³ Nach dem HSAB-Konzept sind Wechselwirkungen zwischen einer harten Säure und einer harten Base bzw. einer schwachen Säure und einer schwachen Base gegenüber Wechselwirkungen zwischen harten Säuren und weichen Basen bzw. weichen Säuren und harten Basen begünstigt. Die Härte einer Säure nimmt mit abnehmender Größe, kleinerer Polarisierbarkeit und zunehmender Ladung der Lewis-Säure zu. Lewis-Basen sind umso härter, je kleiner, weniger polarisierbar und schwerer oxidierbar sie sind. Harte Atome und Ionen weisen große Ionisierungsenergien und kleine Elektronenaffinität auf, während weiche solche mit kleiner Ionisierungsenergie und großer Elektronenaffinität. N-heteroaromatische Liganden wie funktionalisierte Pyridine stellen weiche Lewis-Basen dar und sind als optimale Reaktionspartner für die hier untersuchte weiche Lewis-Säure Cd^{2+} geeignet. Zahlreiche praktische Untersuchungen an Ligandenaustauschreaktionen zeigten eine große Reihe von unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die zur Stabilisierung der Halbleiternanopartikeloberfläche verwendet werden könnten. Die meisten dieser funktionellen Gruppen können nicht direkt bei der Nanopartikelsynthese eingeführt werden, sondern erst durch einen Ligandenaustausch.

Zur Zeit sind unterschiedliche Ligandenaustauschreaktionen an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln in der Literatur bekannt. Ein großes Problem für diese Vorgänge stellt vor allem das quantitative Entfernen des TOPO von der Oberfläche dar. Durch die wiederholte Fällung von TOPO-stabilisierten Nanopartikeln mit Methanol¹⁹⁶ lässt sich TOPO größtenteils von der Partikeloberfläche entfernen. Andererseits verlieren CdSe-Nanopartikel ihre Löslichkeit, wenn zu viele TOPO-Moleküle von der Oberfläche entfernt werden.

Die Austauschreaktionen an TOPO-koordinierten CdSe-Nanopartikeln gegen unterschiedlich funktionalisierte Thiole und Amine sind am häufigsten in der Literatur beschrieben. Die Stabilisierung der CdSe-Nanopartikel mit diesen Liganden^{174, 197} führt zu wasserlöslichen CdSe-Nanopartikeln, die bei den meisten Anwendungen eingesetzt werden. Jedoch sind thioolfunktionalisierte CdSe-Nanopartikel weniger stabil und leichter oxidierbar als TOPO-koordinierte Nanopartikel. Zusätzlich weist der pH-Wert einen bedeutenden Einfluss auf das Anbinden von verschiedenen Amin- und Thiolliganden auf der Nanopartikeloberfläche auf. Bei Verringerung des pH-Wertes können solche Liganden protoniert und damit von der

Nanopartikeloberfläche entfernt werden.¹⁹⁸ Dies kann insbesondere die biologische und medizinische Anwendung aufgrund der möglichen zytotoxischen Wirkung begrenzen.

Die Verwendung unterschiedlich funktionalisierter Pyridine als Donorliganden erleichtert die Verdrängung des TOPO aus der Nanopartikeloberfläche und bewirkt bessere Löslichkeit der Halbleiternanopartikel in verschiedenen polaren Medien. Der Einsatz von Liganden wie Pyridin und 4-Picolin, die gleichzeitig als Koordinations- und Lösungsmittel auftreten, kann durch einen großen Überschuss des Liganden im Verhältnis zum TOPO zu einem fast vollständigen Austausch führen.¹⁹⁹ Zusätzliche Stabilisierung kann durch die Lagerung der Nanopartikel in reinem Liganden erfolgen. Zum Vorteil dieser Liganden gehört auch die Möglichkeit des weiteren Austausches gegen Liganden, die für den direkten Austausch mit TOPO nicht geeignet sind. Die Modifizierung der TOPO-kordinierten CdSe-Nanopartikel mit unterschiedlichen in *para*-Stellung substituierten Pyridinliganden erlaubt neben einem schnellen und fast quantitativen Ligandenaustausch auch eine erhöhte Stabilität der erhaltenen Kolloide sowie neue einzigartige Anwendungsmöglichkeiten.¹⁶⁹

1.3 Multivalente Liganden

Häufig ist der Austauschprozess mit einer Abnahme der Stabilität der Nanopartikel verbunden. Ein grundlegendes Problem, welches die Stabilität des Nanopartikel-Ligand-Komplexes beeinflusst, ist häufig eine schwache Wechselwirkung zwischen der Endgruppe eines Liganden und der Nanopartikeloberfläche. Monovalente Liganden, wie z. B. Alkylphosphine, stehen immer in einem dynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung.¹⁶⁹ Daher wurden verschiedene multivalente Liganden entwickelt, um eine optimale Stabilisierung der Nanopartikel infolge eines Chelat-Effektes durch mehrere Koordinationsstellen zu erreichen.^{170, 171, 202, 203}

Bislang wurden in der Regel unterschiedlich funktionalisierte Polymere als multivalente Liganden beschrieben.²⁰³ Die Stabilisierung erfolgt in diesem Fall durch Koordination mehrerer funktioneller Gruppen, z. B. $-CN-$ bzw. $-C=O-$ Gruppen, an die Nanopartikeloberfläche.²⁰⁴ Häufig wird die Methode der sterischen Abstoßung von Nanopartikeln durch unterschiedlich funktionalisierte Polyethylenglykole (PEG) verwendet. Bei der Stabilisierung der CdSe-Nanopartikel durch multivalente Liganden, welche zahlreiche Amino- und Thiolgruppen mit einer linearen Polymerkette kombinieren,²⁰⁵ sowie beim Austausch von TOPO- oder Pyridin an CdSe-Nanopartikeln gegen z. B. PEG-

funktionalisiertes 4-Hydroxypyridin wurde neben einer erhöhten kolloidalen Stabilität auch eine gute Löslichkeit in organischen und wässrigen Medien gefunden.¹⁶⁹

Aktuelle Arbeiten stellen ein großes Potential von mit Aminogruppen funktionalisierten multivalenten Polymeren zur Stabilisierung von Halbleiternanokristallen fest. Diese erlauben eine nahezu quantitative Verdrängung des TOPO von der Oberfläche. Die Kolloide werden dadurch komplett wasserlöslich. Die effektive Stabilisierung der CdSe-Nanopartikel erfolgt durch zahlreiche tertiäre Aminogruppen.^{170, 206} Dieses Phänomen wurde bisher für keinen monovalenten Liganden beschrieben.

Untersuchungen zu nicht polymeren multivalenten Liganden sind in der Literatur noch wenig bekannt. Die Verwendung z. B. eines bivalenten Liganden mit einer Carbodithioat-Gruppe, –C(S)S–, führt zu einer verbesserten Stabilität bzw. Photostabilität von CdSe-Nanokristallen im Vergleich zu seinem monovalenten Analogon.^{197, 207} Auch durch Austausch von TOPO gegen 1,12-Diazaperylen, einen Bipyridinligand, oder Dithiotreitol durch einfaches Mischen der Nanopartikel mit dem konkurrierenden Agent in einem geeigneten Lösungsmittel wurde eine verbesserte kolloidale Stabilität der CdSe-Nanopartikel erreicht.^{208, 209} Dies ist auf die Verwendung von multivalenten Liganden und einem daraus resultierenden Chelat-Effekt zurückzuführen.

1.4 Physikalische Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln

Zum besseren Verständnis verschiedener Anbindungsprozesse und der physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel dienen unterschiedliche Untersuchungsmethoden. Die Kombination von verschiedenen analytischen Techniken, wie z. B. Fluoreszenz-, UV/VIS- und Ramanspektroskopie sowie TEM und Röntgenbeugung liefern Informationen sowohl über den anorganischen Nanopartikelkern, als auch über die organische Hülle und die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Im Folgenden wird auf einige Methoden eingegangen, die eine wichtige Rolle bei der Untersuchung der Anbindung von Liganden auf die Nanopartikeloberfläche spielen.

Die Untersuchung der Kristallstruktur der Nanopartikel wird gewöhnlich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Die Reflexverbreiterung gibt Information über die Nanopartikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.¹¹²

Die UV/VIS-Spektroskopie gibt ebenfalls Auskunft über die Eigenschaften des Nanopartikelkerns. Da die Bandlücke und damit sowohl die Absorptions- also auch die

Emissionswellenlänge des Nanopartikels größenabhängig sind, können die Nanopartikelgröße sowie die Konzentration der Nanopartikelprobe aus Lage und Intensität des ersten Absorptionsmaximums in einem UV/VIS-Spektrum bestimmt werden.²¹⁰

Als klassische Methode zur Charakterisierung der Nanopartikelgröße wird die TEM oder die Raster-Elektronenmikroskopie (SEM) verwendet. Mit TEM-Aufnahmen lassen sich Morphologie, mittlere Partikelgröße und Größenverteilung der Nanopartikel direkt bestimmen. Da der Kontrast nur für Materialien mit hoher Elektronendichte gut ist, wird TEM hauptsächlich zur Charakterisierung von schweren anorganischen Materialien verwendet. Die Untersuchung der organischen Hülle von Nanopartikeln mittels TEM ist jedoch schwierig, da diese im TEM nicht direkt sichtbar ist. Sie kann z. B. durch Zusatz von Schwermetallsalzen zur untersuchten Probe auf dem Kupfernetz identifiziert werden.²¹¹

Die physikalischen Eigenschaften verschiedener Nanopartikelhüllen, wie z. B. der Bedeckungsgrad und die Koordinationsmöglichkeiten der Liganden an der Nanopartikeloberfläche, sowie der Einfluss der Liganden auf die Eigenschaften der Nanopartikel selbst werden am häufigsten mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Fluoreszenzspektroskopie liefert vielseitige Erkenntnisse über die Kinetik der Chemisorption und Desorption verschiedener Liganden auf der Nanopartikeloberfläche. Im Fall von CdSe-Nanopartikeln wurden bislang unterschiedlich funktionalisierte Amine und Thiole am meisten untersucht.^{212, 213} Allerdings wurden in diesem Bereich einige widersprüchliche Ergebnisse beschrieben, die z. B. auf unterschiedlichen Bindungscharakter verschiedener Amin-Liganden hinweisen.^{214-216, 242} Die optischen Eigenschaften werden zudem zur Untersuchung der Ligandenanbindung während des Wachstumsprozess²¹⁷ oder beim Ligandenaustausch^{198, 218-221} auf der CdSe-Nanopartikeloberfläche genutzt. Ähnliche Untersuchungen an pyridinfunktionalisierten Liganden sind zur Zeit noch selten und unzureichend.

Es wurden bereits zahlreiche Arbeiten zur Untersuchung der Ligandenadsorption auf der Oberfläche von einkristallinem CdSe publiziert.²¹⁹ Diese Prozesse können auf einer gereinigten Kristalloberfläche durchgeführt werden.²²² Da die Nanopartikel leicht aggregieren, sollten sie sowohl während der Synthese als auch danach durch entsprechende Liganden stabilisiert werden. Daher wird es im Fall von Nanopartikeln schwierig eine „saubere“ Oberfläche für die Untersuchung der Ligand-Oberfläche-Wechselwirkung sicher zu stellen. Zur Lösung dieses Problems könnte beim ersten Schritt ein Austausch von Ausgangsliganden gegen Pyridin vorgenommen werden, um eine labile und reversible Bindung zur Nanopartikeloberfläche zu erreichen. Dieser Vorgang kann sowohl das folgende Anbinden des gewünschten Liganden als auch die quantitative Abschätzung, wie

Gleichgewichts- und kinetische Absorptions- und Desorptionskonstanten,²¹⁸ erleichtern. Andererseits zeigen die Studien von *Mattousi*^{223, 224} häufig leichtere Aggregation Pyridinstabilisierter Nanopartikel, was wiederum die Auswertung der auf Fluoreszenz basierten Daten verkompliziert.

Zur Untersuchung des Einflusses der organischen Hülle auf die Dynamik der Nanopartikel kann die IR-Spektroskopie sehr nützlich sein. Das Anbinden eines Liganden kann eindeutig durch eine verbreiterte und verschobene Bande identifiziert werden.²²⁵ Die quantitative Auswertung der IR-Spektren liefert zudem Rückschlüsse auf die Anzahl der ausgetauschten Liganden-Moleküle. So wurden z. B. mittels zeitaufgelösten Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln nach dem Ligandenaustausch fünf unterschiedliche Anbindungsstellen nachgewiesen, die unterschiedliche Bindungsstärken aufweisen. Je nach Wahl der Liganden (Octylamin, Octanthiol und Octansäure) wurden mit Hilfe der IR-Spektroskopie Austauschgrade zwischen 50 und 75% festgestellt. Die Untersuchung von in Mizellen dargestellten CdSe-Nanopartikeln, die danach noch mit verschiedenen Liganden belegt wurden, zeigte nie einen Bedeckungsgrad von über 50%.

Die NMR-Spektroskopie ist eine hervorragende Methode, die interessante Erkenntnisse über die Struktur und Dynamik des Anbindens eines Liganden auf die Oberfläche von CdSe-Nanopartikeln sowie über die Oberflächenbeschaffenheit liefert. Bislang sind in der Literatur überwiegend NMR-Untersuchungen an verschiedenen Thiolen publiziert worden.^{197, 226- 228}

Eine der ersten NMR-Studien an Halbleiternanopartikeln wurde von *Alivisatos*²²⁹ durchgeführt, indem ein- und zweidimensionale ¹H-NMR-Messungen der Anbindung des Thiophenols auf die CdS-Nanopartikeloberfläche untersucht wurden. Die Messdaten deuten auf eine unvollständige Bedeckung aufgrund der sterischen Effekte der Thiophenol-Moleküle hin. Die Liganden bilden so genannte „Inseln“, welche durch Bereiche nicht koordinierter Partikeloberfläche voneinander getrennt sind. Der Belegungsgrad ist von der Nanopartikelgröße abhängig, wobei mit zunehmender Nanopartikelgröße der Oberflächenbelegungsgrad abnimmt. Eine schnelle Dynamik der Lösungsmittelmoleküle auf der Oberfläche wurde ebenso gezeigt. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ist auch eine quantitative Auswertung des Bedeckungsgrades der Nanopartikeloberfläche möglich.²³⁰ Das Anbinden eines Liganden an die Oberfläche resultiert wie im Fall der IR-Untersuchungen in einer anderen chemischen Verschiebung des gebundenen Liganden als der des freien Liganden. Diese Verschiebung deutet auf eine stärkere Abschirmung der gebundenen Liganden hin.¹⁹⁹ Trotz aller Vorteile dieser Untersuchungsmethode sind NMR-Studien der Ligandenaustauschkinetik auf der Oberfläche von CdSe-Nanopartikeln zur Zeit noch wenig

bekannt. Jedoch wurden einige Erkenntnisse sowohl über die Zahl der koordinierten Liganden pro Nanopartikel als auch über mögliche Koordinationsgeometrien der Liganden an der CdSe-Nanopartikeloberfläche, z. B. für funktionalisierte Thiole, ermittelt.²²⁷

2 Ergebnisse

2.1 Ligandenaustausch gegen monovalente Pyridin-Liganden

2.1.1 Synthese und Charakterisierung von TOPO-kordinierten CdSe-Nanopartikeln

Die Qualität modifizierter CdSe-Nanopartikel ist sowohl von der Ausgangssubstanz als auch von der Austauschmethode abhängig. Daher ist es wichtig, ein geeignetes Ausgangssystem, welches möglichst wenige niedermolekulare Verunreinigungen enthält und ausreichende Stabilität der erhaltenen Nanopartikel bietet, zu finden. Da TOPO-kordinierte CdSe-Nanopartikel zur Zeit ein sehr attraktives und somit ein ausreichend untersuchtes System für unterschiedliche Anwendungen darstellen, wurden diese Halbleiternanopartikel als Ausgangssystem für sämtliche hier aufgeführte Untersuchungen ausgewählt. Zu den Vorteilen der TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel (CdSe-TOPO) zählt auch die Möglichkeit, sie in guter Qualität und enger Größenverteilung herzustellen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Nanopartikel wurden nach einem modifizierten Verfahren synthetisiert, das auf der Synthese von Murray¹⁷³ basiert: Eine Selen-Stammlösung (Se/TOP) wird zunächst in einer TOPO-Lösung auf 300 °C erhitzt. Zur Darstellung von CdSe-Nanopartikeln wurde das technische TOPO verwendet. Der Unterschied zu reinem (97%) TOPO besteht darin, dass es Verunreinigungen von Alkylphosphonsäuren und Phosphinsäuren enthält, welche eine stärkere Koordination zu Cd²⁺ zeigen,¹⁸¹ so dass sie schwer von diesen durch Selenatome verdrängt werden können. Diese Verunreinigungen entstehen bei der Herstellung des TOPO²³⁵ und können den Wachstumsprozess der Nanopartikel verlangsamen.¹⁸¹

Nach der Zugabe einer kalten (RT) Lösung von Cd(ac)₂/TOP in Toluol zu der Se/TOP-Lösung fängt die Bildung von CdSe-Kernen an (**Abb. 51**). Die Reaktionslösung wird sofort orange-rot. Das weitere Wachstum der CdSe-Nanopartikel erfolgt bei 270 °C. Mit zunehmender Partikelgröße kann eine Änderung der Farbe von orange-rot nach dunkel-braun beobachtet werden. Durch Abkühlen der Reaktionslösung kann das Kristallwachstum bei der gewünschten Nanopartikelgröße gestoppt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die CdSe-Nanokristalle mit einer mittleren Größe von 6 nm synthetisiert. Durch die Erhöhung des TOP-Anteils in der Reaktionslösung wurde eine Verlangsamung des Partikelwachstums erreicht.^{236, 237}

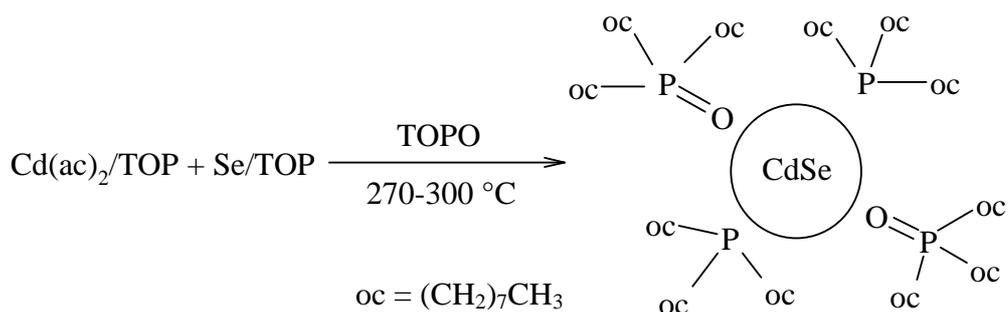


Abb. 51: Schematische Darstellung der Synthese von CdSe-TOPO-Kolloiden.

Die erhaltenen CdSe-TOPO-Kolloide werden schließlich durch größenfraktionierte Fällung gereinigt, indem sie mit getrocknetem MeOH ausgefällt und erneut in getrocknetem Toluol aufgelöst wurden. Die auf diese Weise hergestellten und gereinigten Nanopartikel sind in Toluol, CHCl_3 und THF löslich. Nach jedem Reinigungsschritt wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, um die Reinheit der Kolloide festzustellen. Bereits die dritte Reinigung führte zu einer signifikanten Abnahme der Ligandenhülle. Gleichzeitig fand eine Aggregation der Nanopartikel statt. Durch wiederholtes Waschen werden TOPO- und TOP-Liganden größtenteils von der Oberfläche entfernt, da diese nur schwach an die Nanopartikeloberfläche gebunden sind.¹⁷⁹

Bei den Untersuchungen an CdSe-TOPO stößt man auf zwei große Probleme. Zum einen ist es schwierig die Form und die Zusammensetzung der organischen Hülle zu reproduzieren und zum anderen die Zersetzung der Kolloide durch Photooxidation zu vermeiden. Eine erneute Synthese führt häufig zu Unterschieden in der Oberflächenbeschaffenheit. Schon geringe Variationen im Syntheseprozess können sichtbare Veränderungen im NMR-Spektrum der organischen Hülle hervorrufen. Daher wurden für sämtliche Untersuchungen möglichst große Ansätze hergestellt, um die NMR-Messungen an vergleichbaren Proben durchführen zu können.

Die Oxidation der Se-Atome an der Oberfläche findet in Luft- und Lichtanwesenheit von CdSe-TOPO statt. Das Oxidationsprodukt SeO_2 löst sich von der Oberfläche ab, während reduziertes Cadmium zurückbleibt. Dies führt zur langsamen Zersetzung von Nanopartikeln, was in der Literatur mittels Photoelektron-Spektroskopie (XPS) bestätigt wurde.²³⁸ Um dieses Problem zu vermeiden, wurden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben in einer Argonatmosphäre hergestellt und möglichst schnell vermessen. Die Lagerung der Kolloidlösung erfolgte unter Licht- und Luftausschluss bei $6\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den Experimenten an CdSe-TOPO mit ausgewählten Liganden wird das Ziel eines möglichst vollständigen Ligandenaustausches verfolgt, um die benötigte Stabilisierung der Nanopartikel gewährleisten zu können.

Der Schwerpunkt bei der Untersuchung des Ligandenaustausches an CdSe-TOPO wurde auf die ^1H -, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und TEM gelegt, da aus diesen Methoden wichtige Informationen über die Oberflächenmodifizierung und den Bindungscharakter zu erwarten sind. Aus dem Vergleich der NMR-Spektren von Ausgangskolloiden und bereits ausgetauschten Kolloiden können Erkenntnisse über die Effektivität eines Ligandenaustausches gewonnen werden.

Die für die Austauschreaktionen verwendeten CdSe-TOPO wurden nach ihrer Synthese gewaschen, um überschüssige, nicht gebundene TOPO- und TOP-Moleküle zu entfernen. Analog wurden die nach den Austauschreaktionen erhaltenen Kolloide behandelt, um freie TOPO-, TOP- und entsprechende Pyridin-Liganden abzutrennen.

Um die folgenden Experimente besser nachvollziehen zu können, ist es wichtig, zuerst die hergestellten CdSe-TOPO-Kolloide analytisch zu charakterisieren.

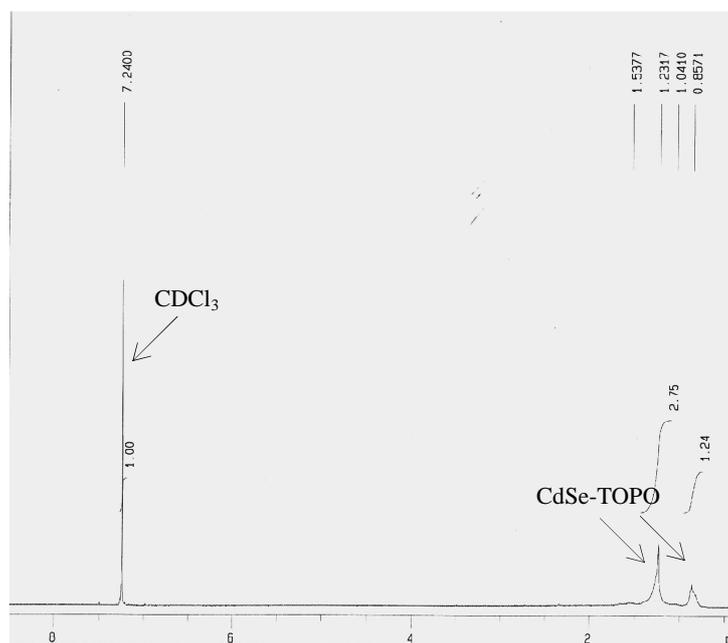


Abb. 52: ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von CdSe-TOPO-Kolloiden.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind Signale für Alkylprotonen im erwarteten Bereich zu sehen. Es fallen dabei breite Signale bei 0.86 (vs, CH_3) und 1.23 ppm (vs, CH_2) auf, welche gebundenem TOPO entsprechen²³⁹ (Abb. 52).

Da die Signale von TOPO und TOP in einem ^1H -NMR-Spektrum fast identisch sind, kann der individuelle Beitrag der beiden Spezies zu den verschiedenen Signalen nicht unterschieden werden. Daher wird in der Literatur und in der vorliegenden Arbeit allgemein über TOPO-Signale gesprochen, obwohl sowohl TOPO als auch TOP dazu beitragen.

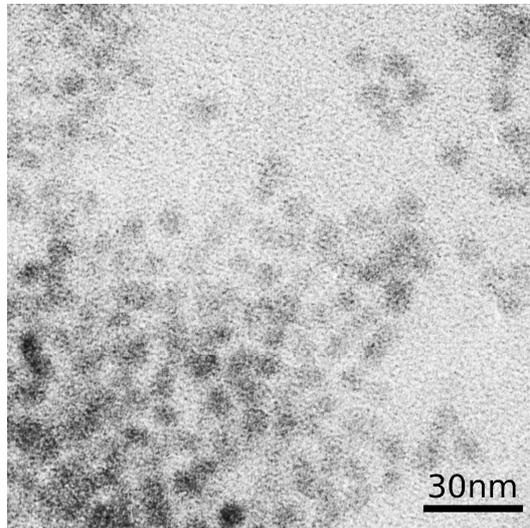


Abb. 53: TEM-Aufnahme von CdSe-TOPO-Kolloiden ($d = 6.4 \text{ nm}$).

Die Untersuchung der Partikelgröße und -form wurde mit Hilfe von TEM durchgeführt. In **Abb. 53** ist die entsprechende TEM-Aufnahme von CdSe-TOPO dargestellt. In den TEM-Aufnahmen zeigen die Partikel aufgrund ihrer organischen TOPO-Hülle einen niedrigen Kontrast. Es sind sowohl einzelne als auch aggregierte Nanopartikel zu sehen. Die mittlere Partikelgröße beträgt etwa 6.4 nm. Die nach der TOPO-Methode hergestellten CdSe-Nanopartikel weisen keine perfekt sphärische Form auf. Dies wird in der Literatur mit den unterschiedlichen Bindungsenergien von TOPO und TOP zu den kristallographischen Flächen des CdSe-Nanokristalls erklärt, wodurch das Partikelwachstum entlang der [001]-Richtung bevorzugt wird.²⁴⁰

2.1.2 Austausch von oberflächengebundenen TOPO-Liganden gegen monovalente Pyridin-Liganden

Beim Ligandenaustausch werden die Nanopartikel gewöhnlich mit einem Überschuss des alternativen Liganden umgesetzt. Dabei wird ein Teil des TOPO aus der Ligandenhülle durch

einen neuen Ligand ausgetauscht. Das freigesetzte TOPO wird durch mehrfach wiederholtes Ausfällen und erneutes Auflösen entfernt.

Da der Ligandenaustausch stark von der Oberflächenstruktur der Nanopartikel abhängt, sind die Austauschreaktionen häufig schlecht reproduzierbar. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit mehrere Ansätze spektroskopisch untersucht.

Zur Untersuchung des Ligandenaustausches von TOPO gegen monovalente N-Liganden wurden Pyridin, 4-Methoxypyridin (MP), 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) und sein bivalentes Analogon, *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di(pyridin-4-yl)ethan-1,2-diamin (2DMAP), eingesetzt (**Abb. 54**).

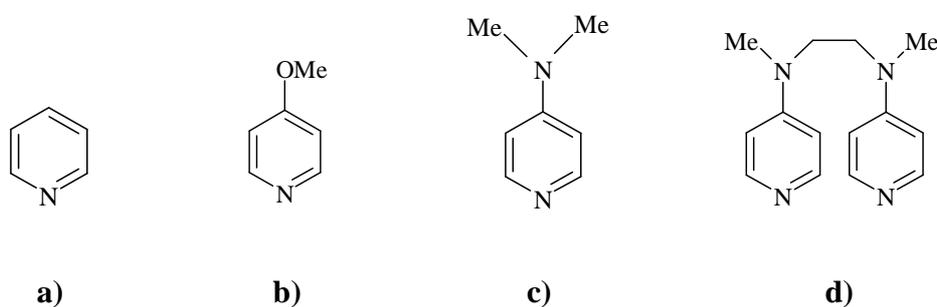


Abb. 54: Die eingesetzten Liganden: a) Pyridin, b) 4-Methoxypyridin, c) 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin, d) bivalentes Analogon von DMAP, *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di(pyridin-4-yl)ethan-1,2-diamin.

Alle vier Moleküle bestehen aus einem aromatischen Pyridin-Ring und einer funktionellen Gruppe. Der cyclische Heteroaromat Pyridin kann über das freie Elektronenpaar an die Oberfläche der CdSe-Nanopartikel binden. Das Stickstoffatom zieht induktiv Elektronendichte aus dem Ring heraus, was das Anbinden an Cadmiumatome der Nanopartikeloberfläche ermöglicht. Verschiedene funktionelle Gruppen in *para*-Stellung können die Bindungsstärke zu CdSe-Nanopartikeln unterschiedlich beeinflussen. Die Methoxy- und Dimethylaminogruppe als Elektronendonatoren durch die Mesomerie mit dem aromatischen System (+M-Effekt) erhöhen die Elektronendichte am Stickstoffatom des Pyridin-Rings (**Abb. 55**).

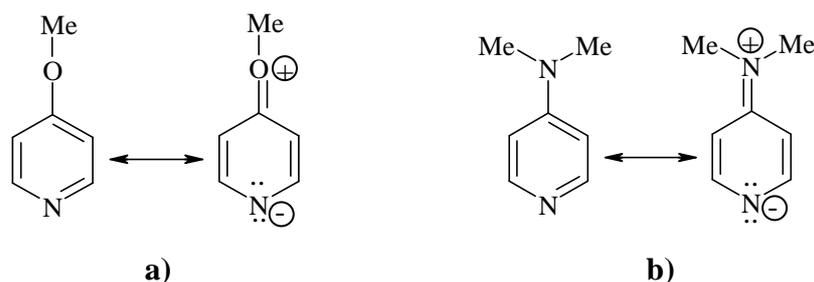


Abb. 55: Mesomere Strukturen von: a) 4-Methoxypyridin und b) 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin.

2.1.2.1 Ligandenaustausch von TOPO gegen Pyridin

Der Ligandenaustausch von TOPO gegen Pyridin wurde bereits in der Literatur beschrieben.¹⁸⁹ Pyridin wird in der Regel zum Verdrängen der TOPO-Hülle aus der Nanopartikeloberfläche verwendet.^{199, 239} Aufgrund der schwachen Bindung an die Nanopartikeloberfläche kann Pyridin leicht entfernt werden. Das schwach gebundene Pyridin erleichtert zudem einen Austausch gegen Liganden, die für einen direkten Austausch mit TOPO ungeeignet sind.

In der Regel gibt es zwei Möglichkeiten TOPO gegen Pyridin auszutauschen. Zum einen ist zum Austausch des TOPO ein Auswaschprozess erforderlich. Der Waschprozess wird mit MeOH durchgeführt. Die durch Zugabe des MeOH verursachte Polaritätsänderung der Lösung bewirkt eine Ausflockung der Nanopartikel.¹⁷³ Die Nanopartikel werden durch Zentrifugieren vom überschüssigen TOPO getrennt und in Toluol wieder aufgelöst. Der gesamte Prozess wird mehrmals wiederholt. Durch das ständige Auflösen in Toluol gehen immer mehr TOPO-Moleküle in die Lösung über. In der Regel werden die Nanopartikel nach dreimaligen Auflösungs-/Ausfällungs-Prozess in Pyridin aufgelöst und 24 h bei RT stehen gelassen.

Die synthetisierten CdSe-TOPO-Kolloide können auch ohne den Auflösungs-/Ausfällungs-Prozess direkt mit Pyridin umgesetzt und bei 40-60 °C einige Stunden unter Rühren erwärmt werden. Das überschüssige TOPO wird analog zur oben beschriebenen Methode entfernt. Keine der beiden Techniken kann einen vollständigen Austausch gewährleisten. Der Austausch von TOPO gegen untersuchte Pyridin-Liganden wurde in der vorliegenden Arbeit mit der zweiten Technik durchgeführt.

Die CdSe-TOPO-Partikel werden in Pyridin aufgelöst und schließlich bei 50 °C über Nacht gerührt (Abb. 56). Durch Zugabe von *n*-Hexan kommt es zur Ausfällung von Pyridin-koordinierten CdSe-Nanopartikeln (CdSe-Py). Dies deutet auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hin, denn die TOPO-Kolloide sind in *n*-Hexan löslich. Die CdSe-Py wurden zur besseren Stabilisierung in reinem Pyridin unter Argon aufbewahrt.

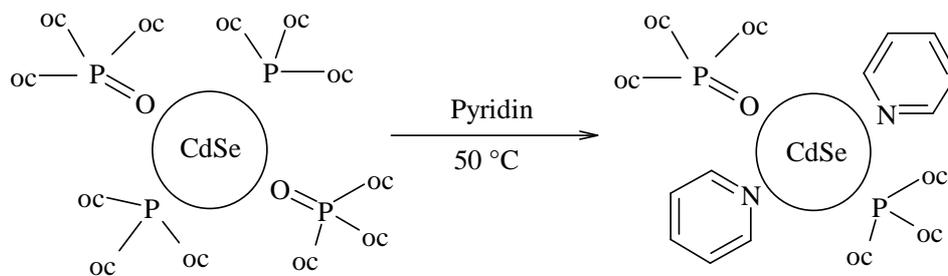


Abb. 56: Schematische Darstellung der Synthese von CdSe-Py-Kolloiden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erhaltenen Kolloide (Abb. 57) wurde in CDCl_3 unter Zugabe von MeOH als internem Standard aufgenommen.

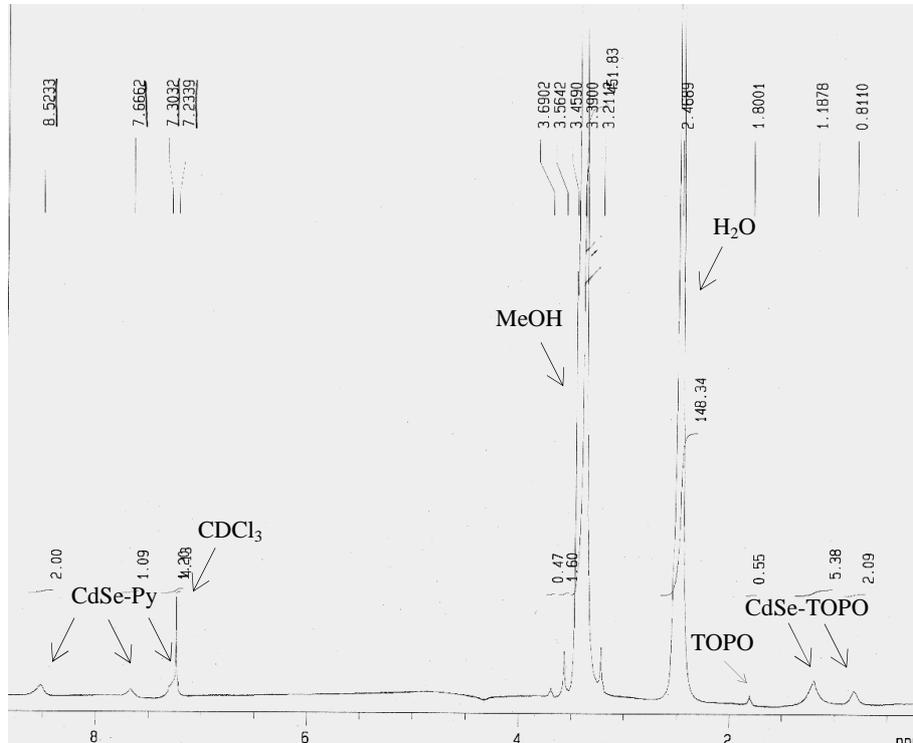


Abb. 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) von CdSe-Py-Kolloiden.

Die Signale von gebundenem Pyridin sind im aromatischen Bereich bei 8.52 (*vs*, *ortho*-CH), 7.67 (*vs*, *para*-CH) und 7.30 (*vs*, *meta*-CH) ppm zu erkennen. Im Vergleich zu freiem Pyridin (8.50 (*d*, 2H), 7.63 (*t*, 1H) und 7.23 (*t*, 2H) ppm) wurde eine leichte Tieffeldverschiebung des gebundenen Pyridins festgestellt. Die Signale bei 3.39 und 2.47 ppm gehören zu MeOH und H₂O. Zusätzlich wurden Signale bei 0.81 (*vs*, CH₃) und 1.18 (*vs*, CH₂) ppm beobachtet. Demnach wird die Oberfläche auch nach dem Austausch von TOPO koordiniert. Dies wird zusätzlich durch die Löslichkeit der Nanopartikel in CHCl₃ und THF belegt.

Die stärkere Agglomeration der CdSe-Py im Vergleich zu den Ausgangskolloiden in der TEM-Aufnahme deutet daraufhin, dass der Austausch von TOPO gegen Pyridin stattgefunden haben muss. Die TEM-Aufnahme von CdSe-Py zeigt Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 6.3 nm (**Abb. 58**).

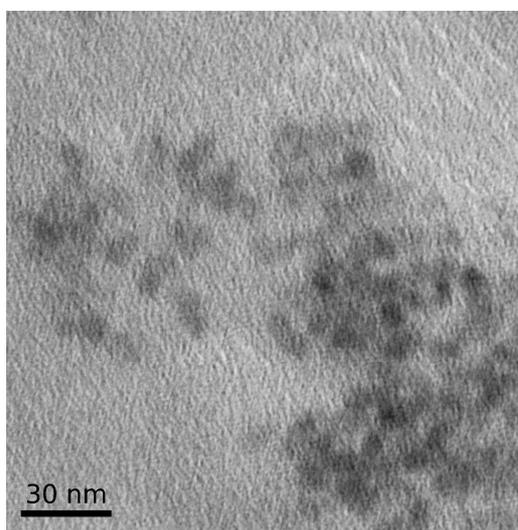


Abb. 58: Die TEM-Aufnahme von CdSe-Py-Kolloiden ($d = 6.3$ nm).

Die Reaktionstemperatur (50 °C) bewirkte keine Veränderung der Nanopartikelgröße. Bei der langsamen Zugabe von Pyridin zu CdSe-Py wurde laut ¹H-NMR-Spektrum kein Unterschied zwischen gebundenem und freiem Pyridin-Liganden beobachtet. Pyridin wurde wahrscheinlich bei der Aufreinigung der Nanopartikel nach dem Austausch teilweise aus der Oberfläche entfernt und nach der anschließenden Zugabe wieder an die Oberfläche gebunden. Jedoch wurde eine langsame Hochfeldverschiebung des Pyridin-Signals zu den Werten von freiem Pyridin festgestellt, was mit einer Veränderung der Konzentration des Liganden in der Lösung zusammenhängt (Kapitel 5.2.1).

Die Bindungsstärke des Pyridins an der Nanopartikeloberfläche wurde durch den Austausch gegen MP untersucht. Bei diesem Versuch wurde eine Lösung von CdSe-Py in CDCl_3 langsam mit MP bei RT titriert (**Abb. 59**).

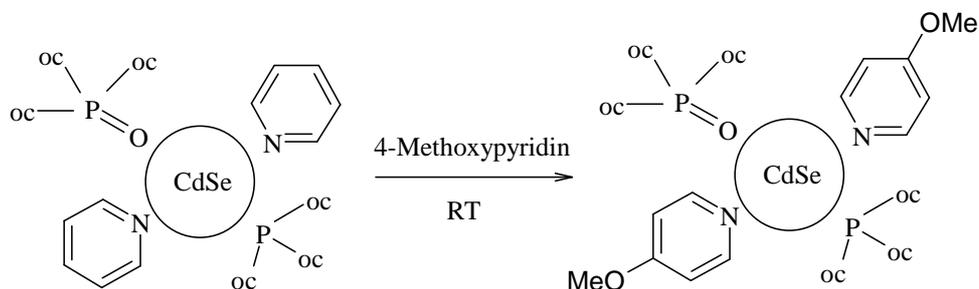


Abb. 59: Schematische Darstellung des Ligandenaustausches von Pyridin gegen 4-Methoxyypyridin.

Schon nach einigen Minuten wurde eine leichte Hochfeldverschiebung der Protonensignale von Pyridin beobachtet. Die gleichzeitige Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen in *meta*-Stellung und der *methyl*-Signale von MP deutet darauf hin, dass Pyridin durch MP verdrängt wird (Kapitel 5.3.2).

2.1.2.2 Ligandenaustausch von TOPO gegen 4-Methoxyypyridin

Die Einführung der Methoxygruppe, die als Elektronendonator auftritt, führt zu einer erhöhten Elektronendichte am Ringstickstoff durch Mesomerie mit dem aromatischen System. Die erhöhte Elektronendichte am Stickstoff des Pyridin-Rings kann theoretisch das Anbinden dieses Liganden an die Nanopartikeloberfläche wesentlich erleichtern.

Bei der Auflösung von CdSe-TOPO in reinem MP wurde eine leichte Verfärbung der roten Lösung beobachtet (**Abb. 60**).

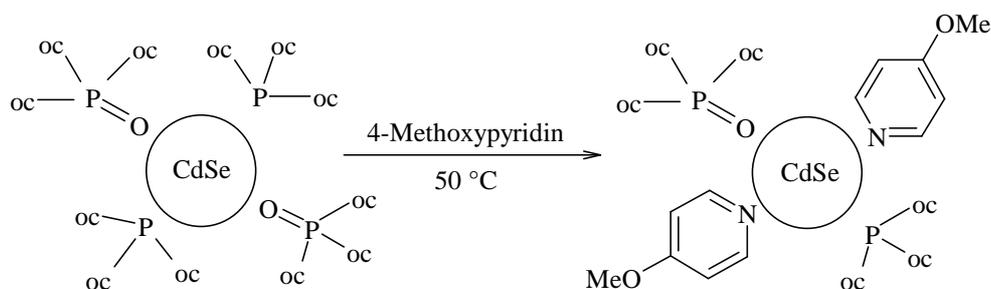


Abb. 68: Schematische Darstellung der Synthese von CdSe-MP-Kolloiden.

Die Reaktionsmasse wurde auf 50 °C erwärmt, um das Ausmaß des Ligandenaustausches zu steigern. Die 4-Methoxypyridin-stabilisierten Kolloide (CdSe-MP) wurden durch eine wiederholte Zugabe von *n*-Hexan gereinigt. Die gereinigten Kolloide sind in Toluol, CHCl₃ und THF unlöslich. Daher wurden sie in reinem MP aufbewahrt.

Das ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Kolloide (**Abb. 61**) wurde in *d*₆-DMSO aufgenommen. Es sind dabei Signale sowohl von gebundenem MP bei 7.57 (*vs*, *ortho*-CH), 6.04 (*vs*, *meta*-CH) und 3.58 (*vs*, CH₃) als auch von freiem MP bei 8.37 (*d*, *ortho*-2H), 6.95 (*d*, *meta*-2H) und 3.80 (*s*, 3H) (MP) ppm zu erkennen. Die Signale von gebundenem MP sind im Gegensatz zu gebundenem Pyridin hochfeldverschoben. Die Signale von gebundenen Phosphor-Liganden bei 0.82 (*vs*, CH₃) und 1.21 (*vs*, CH₂) ppm sind kaum zu sehen. Wahrscheinlich wird aufgrund des wiederholten Ausfällen-/Auflösen-Prozesses in MP ein fast quantitativer Ligandenaustausch erreicht. In der Literatur sind bislang keine Beispiele für einen vollständigen Austausch von TOPO gegen einen monovalenten Pyridin-Liganden bekannt. Im ¹H-NMR-Spektrum von CdSe-MP sind große Mengen von freiem Liganden zu sehen. Um die Stabilität dieser Kolloide zu untersuchen, wurde ein Austausch *in situ* mittels ¹H-NMR verfolgt. Schon nach einigen Minuten nach der Zugabe von MP zu CdSe-TOPO wurden sowohl freie als auch gebundene Signale in einem Verhältnis 2:1 (freies MP:gebundenes MP) beobachtet. Die Signale von gebundenem TOPO wurden schärfer, was auf Entstehen des freien TOPO hinweist.

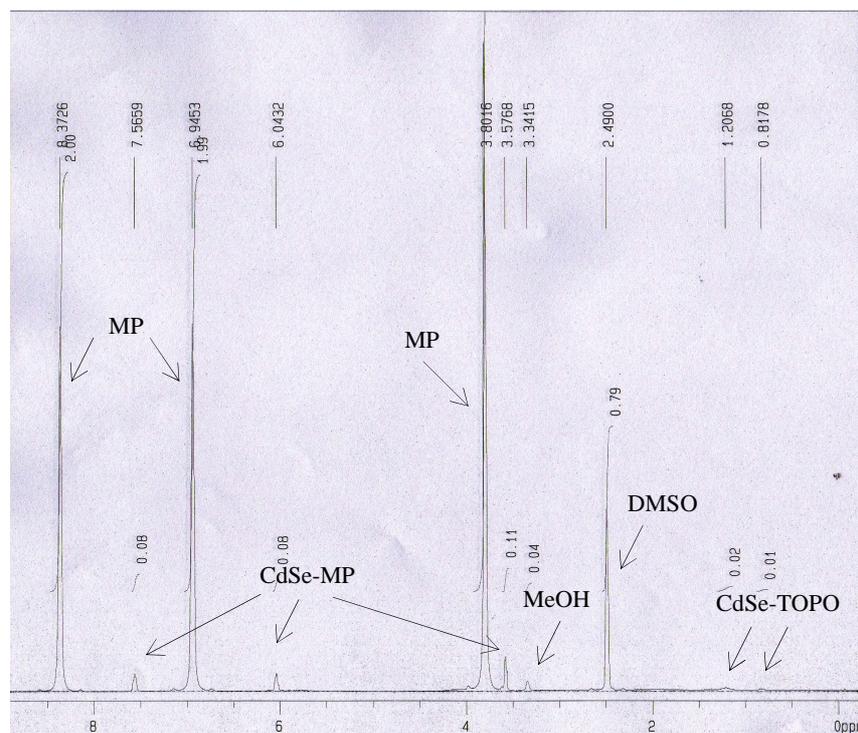


Abb. 61: ¹H-NMR-Spektrum (in *d*₆-DMSO) von CdSe-MP-Kolloiden.

Bei der weiteren Zugabe des MP erhöht sich zunächst die Menge von freiem und gebundenem MP-Liganden gleichzeitig. Danach bleibt die Konzentration des gebundenen Liganden konstant, während die Konzentration des freien Liganden weiter wächst (Kapitel 5.2.2b). Ab diesem Moment bindet kein MP mehr auf die Nanopartikeloberfläche. Dadurch wird kein TOPO mehr aus der Oberfläche verdrängt. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit bekannten Literaturdaten. So ändert sich das Verhältnis von Signalen des freien TOPO- zum gebundenen TOPO-Liganden nur von 24 % auf 34 % innerhalb eines Tages nach Zugabe eines großen Überschusses von MP.²²¹ Das lässt darauf schließen, dass der Ligandenaustausch gegen MP entweder sehr langsam oder thermodynamisch ungünstig ist. Die TEM-Aufnahme von CdSe-MP zeigt Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 6.5 nm (**Abb. 62**).

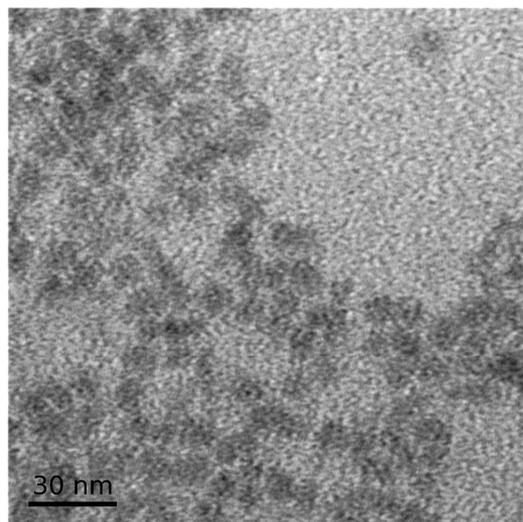


Abb. 62: TEM-Aufnahme von CdSe-MP-Kolloiden (d = 6.5 nm).

Allerdings wird MP relativ fest auf der CdSe-Nanopartikeloberfläche gebunden. Nach der Zugabe von DMAP zu CdSe-MP fand kein Austausch statt (Kapitel 5.3.3). Bei der Variation von Reaktionstemperatur und DMAP-Konzentration wurde keine Veränderung im ¹H-NMR-Spektrum festgestellt. Dies deutet auf relativ fest gebundenes MP auf der CdSe-Nanopartikeloberfläche hin.

2.1.2.3 Ligandenaustausch von TOPO gegen DMAP

DMAP ist schon seit langer Zeit als Ligand für Gold- und Palladium-Nanopartikel in

wässrigem Medium bekannt^{172, 243-245} Jedoch sind Untersuchungen zur Stabilisierung der Halbleiternanopartikel durch DMAP in organischen Lösungsmitteln in der Literatur noch sehr wenig beschrieben. Die Untersuchungen an Palladium-Nanopartikeln zeigten, dass DMAP aufgrund seiner schwachen nicht-kovalenten Bindung leicht von der Oberfläche entfernt oder durch einen stärker bindenden Liganden verdrängt werden kann, was für die Untersuchung verschiedener Substitutionsprozesse vorteilhaft ist.¹⁷² Unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten des DMAP auf der Nanopartikeloberfläche wurden ausführlich von *Lennox*²⁴⁶ untersucht. Zahlreiche Studien an DMAP-stabilisierten Gold-Nanopartikeln zeigen, dass DMAP senkrecht zur Goldoberfläche durch das Elektronenpaar am Stickstoffatom des Pyridin-Rings gebunden wird (**Abb. 63**).^{242, 247-249} Durch Mesomerie entsteht eine hohe Elektronendichte am Ringstickstoff, welche das Anbinden des DMAP an die Nanopartikeloberfläche erleichtert.

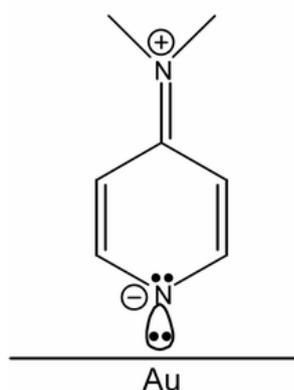


Abb. 63: Bindung von DMAP auf die Gold-Nanopartikeloberfläche.²⁴⁶

Ein ähnlicher Effekt wird bei den CdSe-Nanopartikeln erwartet. Die CdSe-TOPO-Partikel wurden in THF aufgelöst und mit großem Überschuss DMAP in THF versetzt (**Abb. 64**). Der Ligandenaustausch erfolgt durch zusätzliches Erwärmen bei 50 °C über Nacht. Die gereinigten Kolloide wurden schließlich in THF unter Argon aufbewahrt.

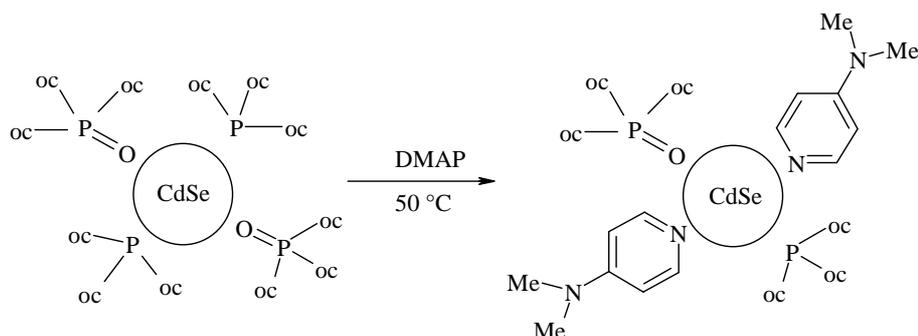


Abb. 64: Schematische Darstellung der Synthese von CdSe-DMAP-Kolloiden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von DMAP-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln (CdSe-DMAP) ist in **Abb. 65** dargestellt. Die verbreiterten und tieffeldverschobenen Signale bei 8.60 (*vs.*, *ortho*-CH), 7.66 (*vs.*, *meta*-CH) und 3.01 (*vs.*, CH_3) ppm deuten darauf hin, dass DMAP auf der Oberfläche gebunden ist. Im Gegensatz zu CdSe-MP wurden keine Signale von freiem DMAP (8.15 (*d*, 2H), 6.41 (*d*, 2H) und 2.92 (*s*, 6H) ppm) beobachtet. Allerdings kann TOPO wie im Falle von Pyridin nur teilweise ausgetauscht werden. Die Signale von gebundenen Phosphor-Liganden bei 0.86 (*vs.*, CH_3) und 1.23 (*vs.*, CH_2) ppm weisen auf einen unvollständigen Austausch hin.

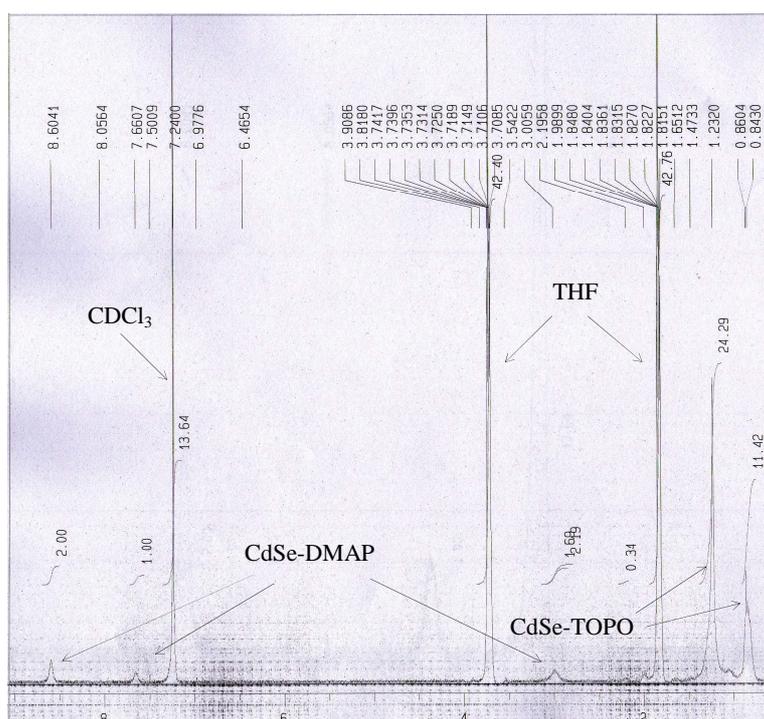


Abb. 65: ^1H -NMR-Spektrum (in d_8 -THF) von CdSe-DMAP-Kolloiden.

Die *methyl*- bzw. *methylen*-Signale werden schärfer, was freigesetztem TOPO entspricht. Nach weiterer Zugabe von DMAP wurden zusätzliche Signale von freiem neben gebundenem DMAP beobachtet (Kapitel 5.2.3). Im Gegensatz zu Pyridin wurde nach einem wiederholten Austausch kaum ein weiteres Anbinden des DMAP auf die Oberfläche beobachtet.

In **Abb. 66** ist die entsprechende TEM-Aufnahme von CdSe-DMAP dargestellt. Es sind sowohl einzelne als auch aggregierte Nanopartikel zu sehen. Die mittlere Partikelgröße beträgt etwa 6.3 nm. Der Ligandenaustausch von TOPO gegen DMAP wurde bereits von Winnik²⁵⁰ berichtet. Die nach dem Austausch erhaltenen Kolloide wurden anschließend in Pyridin aufgenommen. Im zugehörigen ^1H -NMR-Spektrum wurde keine sichtbare Verschiebung des gebundenen DMAP-Liganden beobachtet.

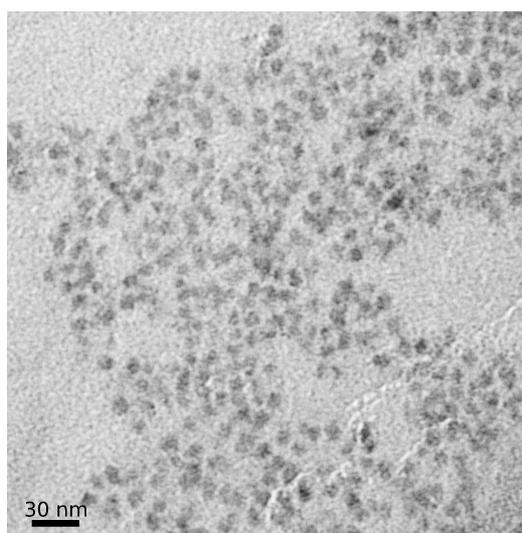


Abb. 66: TEM-Aufnahme von CdSe-DMAP-Kolloiden ($d = 6.3 \text{ nm}$).

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen von CdSe-DMAP, die in Pyridin aufgenommen wurden, zeigten ebenfalls nur scharfe, nicht ins Tieffeld verschobene Signale von freiem DMAP (8.50 (d , 2H), 6.50 (d , 2H), 2.70 (s , 6H)) (**Abb. 67**). Dies lässt vermuten, dass Pyridin DMAP leicht verdrängen und selbst als Stabilisator auftreten kann.

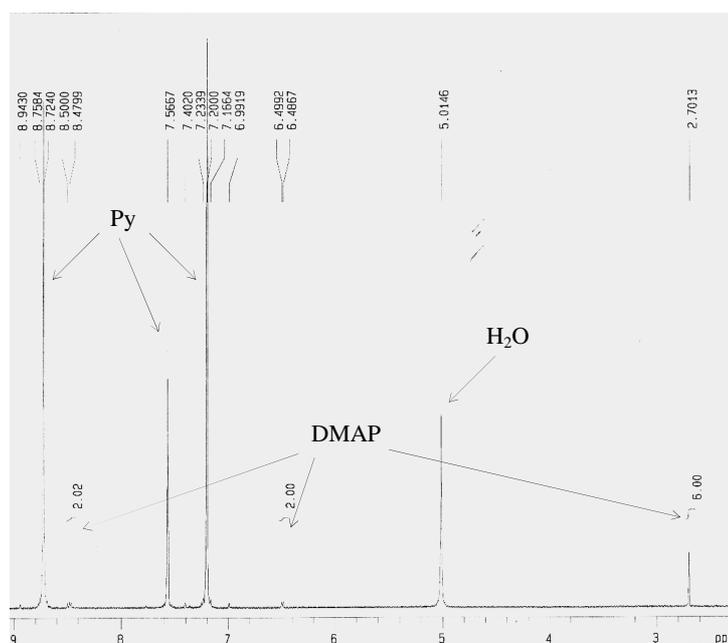


Abb. 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in d_5 -Pyridin) von CdSe-DMAP-Kolloiden.

2.2 Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke der Pyridin-Liganden

Der Einfluss der Multivalenz auf Bindungs- und Substitutionsprozesse der Pyridin-Liganden an CdSe-Nanopartikeln wurde anhand von monovalentem DMAP und seinem bivalenten Analogon 2DMAP untersucht. Bisherige Untersuchungen für den monovalenten Ligand zeigen eine signifikante Abhängigkeit der Bindungsstärke vom Substitutionsmuster am Pyridin und somit von dessen elektronischer Struktur.^{200, 237, 238} Eine effizientere Wechselwirkung mit der Nanopartikeloberfläche wurde im Fall von mehrfach pyridyl-substituierten Porphyrinen²⁵¹ oder Polymeren²⁵² gefunden. Im Vergleich zu Gold-Nanopartikeln^{237, 238, 247} sind solche grundlegenden Untersuchungen an CdSe-Nanopartikeln bislang noch wenig bekannt.

Bei dem Austausch gegen DMAP bzw. 2DMAP wurden CdSe-TOPO-Kolloide mit einem Überschuss von eintretenden Pyridin-Liganden in THF bei RT versetzt (**Abb. 68**).

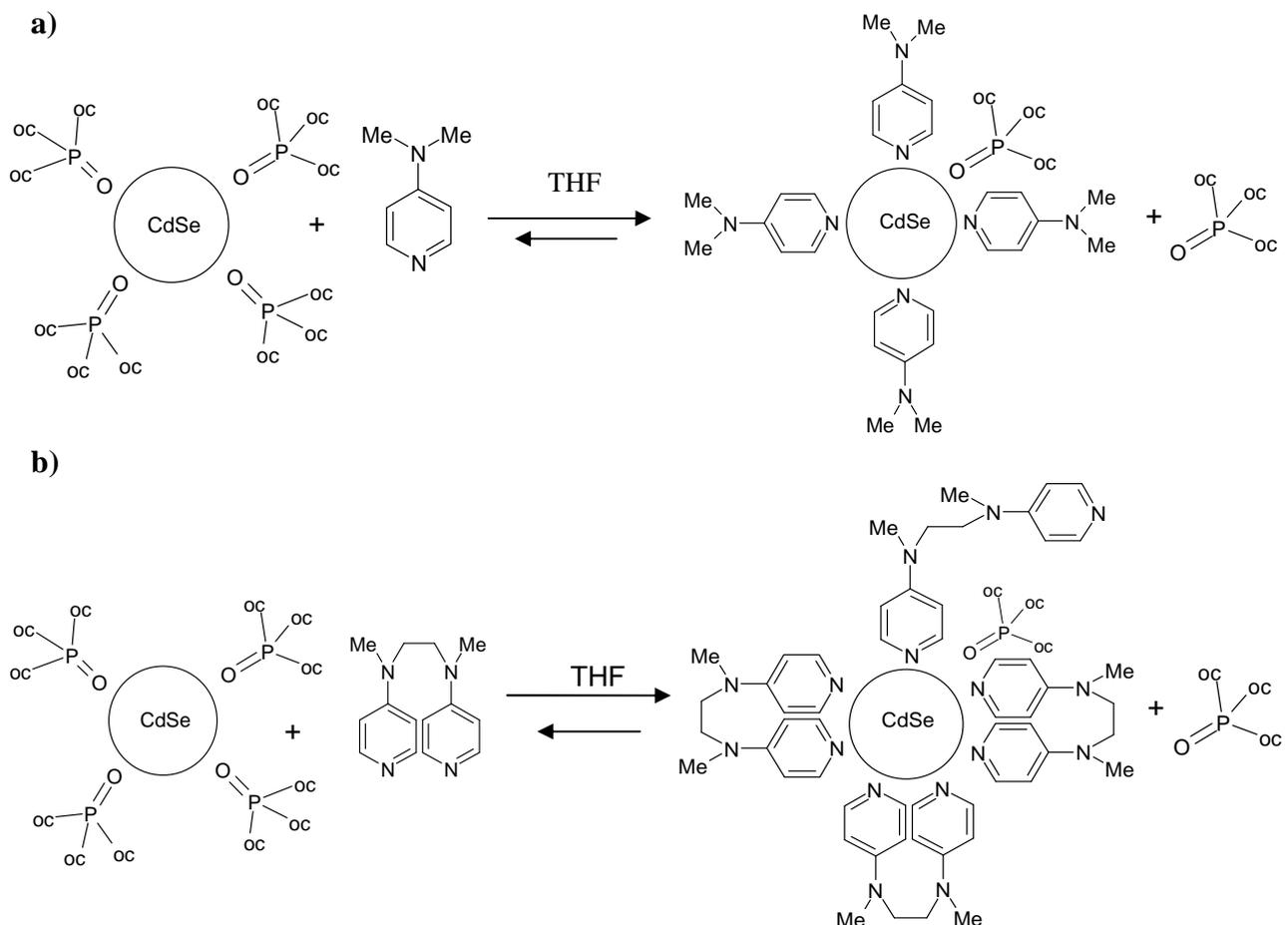


Abb. 68: Schematische Darstellung der Synthese von a) CdSe-DMAP- und b) CdSe-2DMAP-Kolloiden.

Für den bivalenten Ligand wurde ein schnelles Ausfallen des Reaktionsproduktes im Vergleich zum monovalenten Liganden beobachtet. Für den monovalenten Ligand wurde sogar in einer sehr konzentrierten Lösung keine wesentliche Aggregation der Nanopartikel beobachtet. Im Vergleich zu den Ausgangskolloiden (**Abb. 69a**) zeigen die entsprechenden TEM-Aufnahmen einen unveränderten Aggregationsgrad nach dem Austausch gegen DMAP (**Abb. 69b**). Die Nanopartikel mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 6 nm sind dabei nur leicht aggregiert. Im Gegensatz dazu wird der Aggregationsgrad beim Austausch gegen 2DMAP aufgrund einer möglichen Verbrückung deutlich erhöht (**Abb. 69c**). Nach dem Austausch bleibt die mittlere Partikelgröße in beiden Fällen unverändert.

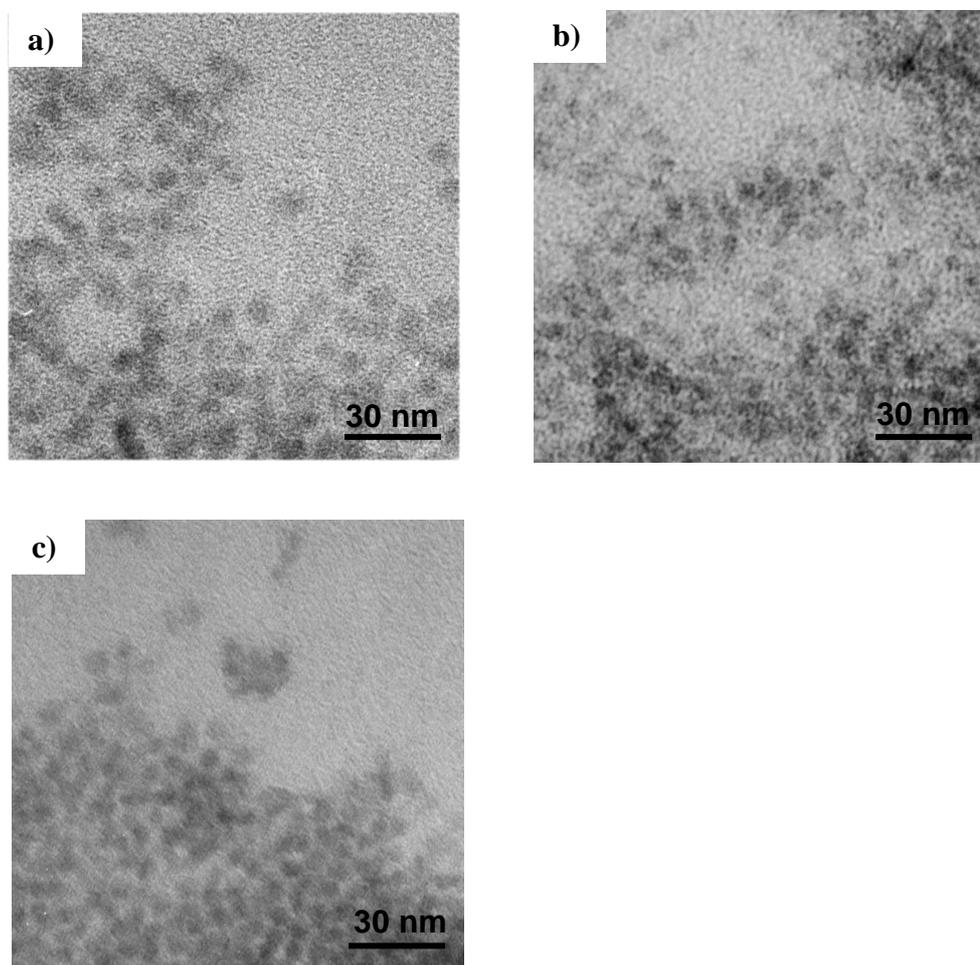


Abb. 69: TEM-Aufnahmen von a) CdSe-TOPO, b) CdSe-DMAP und c) 2DMAP-kordinierten CdSe-Nanopartikeln (CdSe-2DMAP).

Die ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgten Austauschexperimente mit monovalentem und bivalentem Liganden an CdSe-TOPO zeigen einen schnellen Ligandenaustausch mit großen

Mengen von freigesetztem TOPO. Scharfe Signale im Bereich von 0.77 bis 1.74 ppm deuten auf freies TOPO hin (**Abb. 70**). Im Laufe dieser Experimente wurde festgestellt, dass selbst ein großer Überschuss von Pyridin-Liganden zu keinem vollständigen Austausch führt.

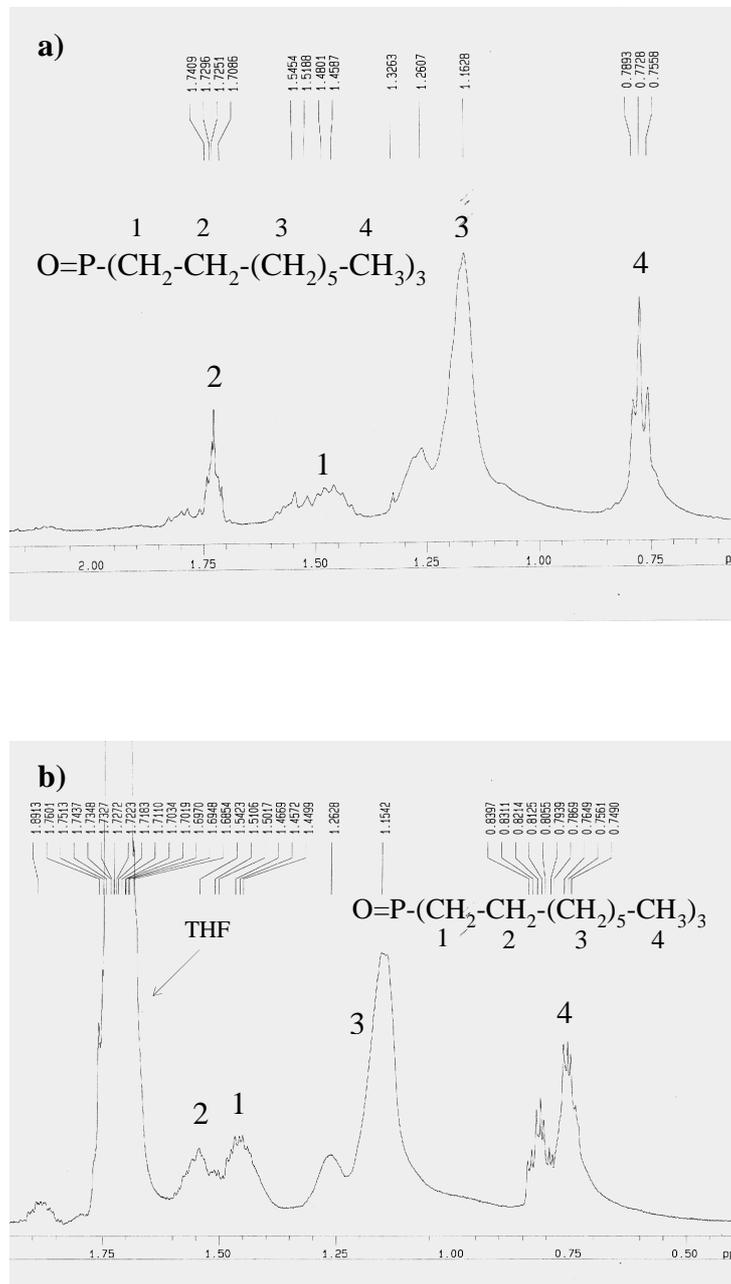


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektren (in CDCl_3) von a) CdSe-DMAP- und b) CdSe-2DMAP-Kolloiden.

Aufgrund der besonderen physikalischen Eigenschaften wurde die Bindungsstärke von mono- und multivalenten Liganden an CdSe-Nanopartikeln bisher häufig mittels Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie erforscht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Bindungs- und Substitutionsprozesse *in situ* mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt

werden können. So wurde nach der Zugabe des monovalenten (DMAP) bzw. bivalenten (2DMAP) Pyridin-Liganden die Menge des freigesetzten TOPO mit Hilfe eines internen Standards quantitativ bestimmt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Ausgangskolloide (CdSe-TOPO) werden zwei breite Signale im Bereich zwischen -45 ppm und 40 ppm beobachtet (Abb. 71),²⁵⁰ was in guter Übereinstimmung mit bekannten Literaturwerten steht. Die Empfindlichkeit der CdSe-TOPO-Kolloide gegen Licht und Luft kann zu einer spontanen Dissoziation geringer Mengen von TOPO aus der Oberfläche führen. Dies ist in kleinen Mengen von freiem TOPO bei 46 ppm zu sehen. Diese TOPO-Menge wurde bei jedem Experiment nach der Zugabe des entsprechenden Pyridin-Liganden von der gesamten Menge des freigesetzten TOPO substrahiert.

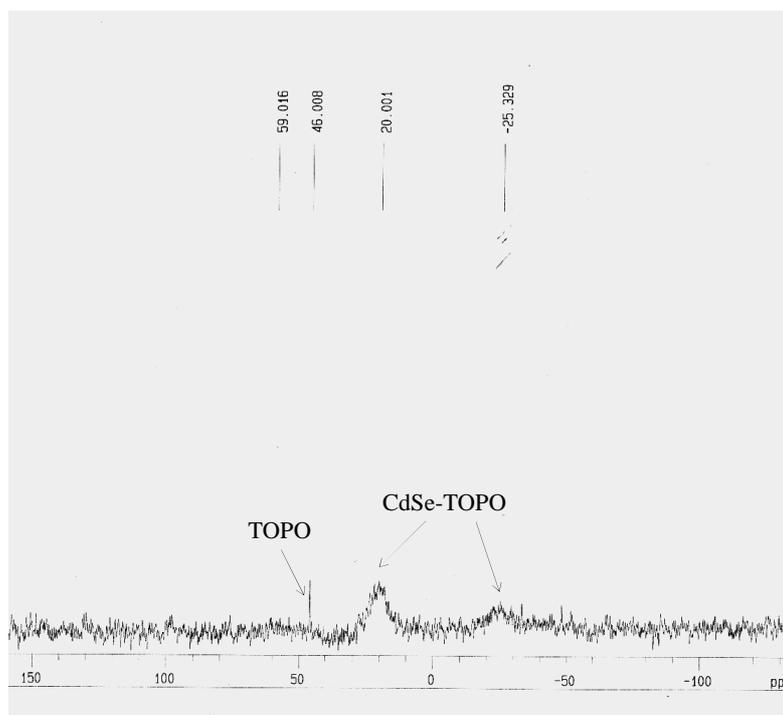


Abb. 71: ^{31}P -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von CdSe-TOPO-Kolloiden.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von CdSe-DMAP- und CdSe-2DMAP-Kolloiden sind in Abb. 72 und 73 dargestellt. Das breite Signal im Bereich zwischen 5 und 35 ppm wurde in beiden Fällen als gebundenes TOPO identifiziert. Scharfe Signale bei 46 und 34 ppm entsprechen freiem TOPO und DOPA (Di-*n*-octylphosphinsäure). DOPA ist eine der möglichen Verunreinigungen, die bei der Herstellung des TOPO entstehen.²⁵³ Im Falle von DMAP wurde

im ^{31}P -NMR-Spektrum ein zusätzliches Signal bei -34 ppm gefunden, welches auf freies TOP hinweist²⁵⁰ (Abb. 72).

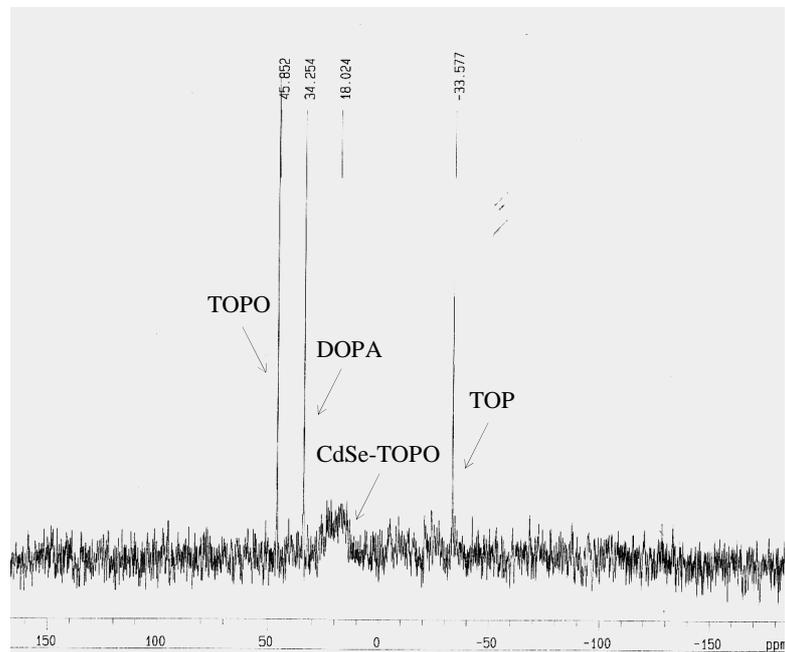


Abb. 72: ^{31}P -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von CdSe-DMAP-Kolloiden.

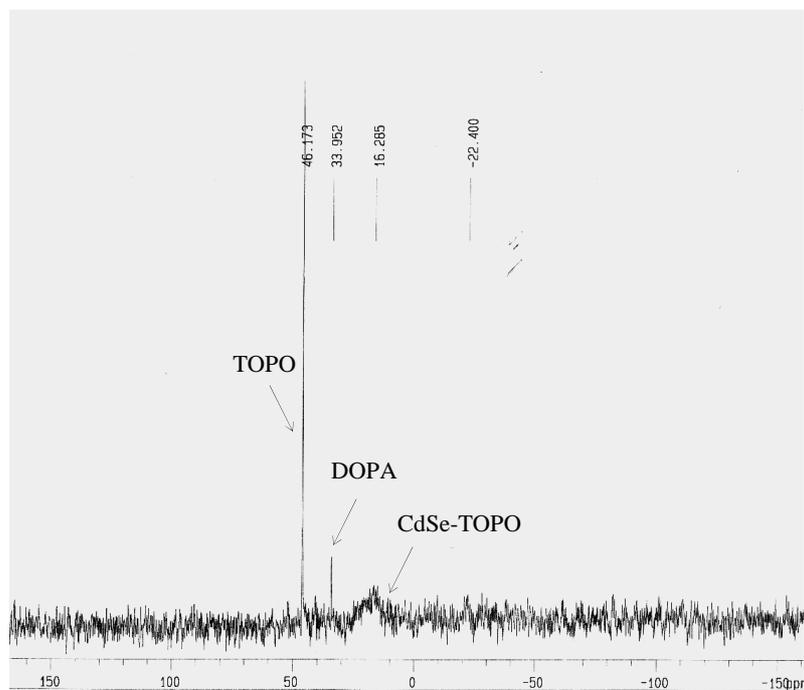


Abb. 73: ^{31}P -NMR-Spektrum (in CDCl_3) von CdSe-2DMAP-Kolloiden.

Da die Messungen an zwei nacheinander folgenden Tagen durchgeführt wurden, ist die Bildung des freien TOP eher auf die Alterung der Kolloid-Lösung zurückzuführen, als auf die bessere Fähigkeit des monovalenten (DMAP) im Vergleich zum bivalenten (2DMAP) Liganden TOP aus der Oberfläche zu verdrängen.

Für die Experimente zur Untersuchung der Ligandenaustauschprozesse *in situ* mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden zunächst die CdSe-TOPO-Kolloide in d_8 -THF aufgelöst. Um die Aggregation der Kolloide zu vermeiden, wurden diese Experimente mit konzentrierten Lösungen der Ausgangskolloide und verdünnten Lösungen der entsprechenden Pyridin-Liganden durchgeführt. Nach der Zugabe des entsprechenden Pyridin-Liganden in THF bei RT wird die entstehende Reaktionslösung unverzüglich vermessen.

Eine optimale Konzentration des Pyridin-Liganden wird so gewählt, dass möglichst wenig TOPO freigesetzt wird, um Austauschprozesse im Laufe einiger Stunden beobachten zu können. Die Menge des freigesetzten TOPO wird dabei mit einem Zeitabstand von 10 min gemessen, da eine kürzere Messzeit (<10 min) zu schlecht aufgelösten Signalen führte. Die Konzentration der eintretenden Liganden wurde so gewählt, dass die Anzahl der Pyridin-Gruppen in beiden Fällen identisch war, um die Bindungsstärke von mono- und bivalenten Pyridin-Liganden zu vergleichen.

Für sämtliche Untersuchungen wurde entweder **Triphenylphosphin** (TPP) oder **Tetraphenylphosphoniumtriflat** (TPPT) als interner Standard ausgewählt. Da TPP als ein schwaches Koordinationsmittel²⁵⁴ für Metall- und Halbleiternanopartikel in der Literatur bekannt ist, wird zum Vergleich TPPT als „nicht-koordinierender“ Standard eingeführt. So wird zusätzlich ein möglicher Einfluss des internen Standards auf den Reaktionsverlauf untersucht. Aufgrund einer erhöhten Luft- und Lichtempfindlichkeit, sowie einer relativ schnellen Alterung der verwendeten Kolloid-Lösungen, wurden die Untersuchungen mit TPP und TPPT mit jeweils frisch hergestellten Kolloiden durchgeführt. Für die Experimente innerhalb eines Versuchs zum Vergleich der Bindungsstärke von mono- und bivalentem Liganden wurde die gleiche Edukt-Lösung genommen.

Der zeitliche Verlauf des Austausches von TOPO gegen DMAP und 2DMAP für die beiden internen Standards ist in **Abb. 74a** bzw. **74b** dargestellt. Es wurde dabei festgestellt, dass die Geschwindigkeit der TOPO-Freisetzung für den bivalenten Ligand wesentlich höher als die des monovalenten Liganden ist. Im Falle von TPPT (**Abb. 74b**) wurde eine schnellere TOPO-Freisetzung für den bivalenten Ligand im Vergleich zu TPP beobachtet. Im Allgemeinen ist ein ähnlicher Verlauf des Ligandenaustausches für beide internen Standards zu sehen. Die Änderung der TOPO-Konzentration beim Ligandenaustausch gegen DMAP zeigt eine

langsame Erstfreisetzung (30 bis 80 min) bei beiden internen Standards. Die erste Freisetzung des TOPO bei der Verwendung des bivalenten Liganden verläuft dagegen viel schneller (20 min). Trotz des ähnlichen Reaktionsverlaufs ist die Menge des freigesetzten TOPO bei der Verwendung verschiedener interner Standards unterschiedlich. Beim Ligandenaustausch mit TPPT wird viel mehr TOPO als bei dem mit TPP freigesetzt.

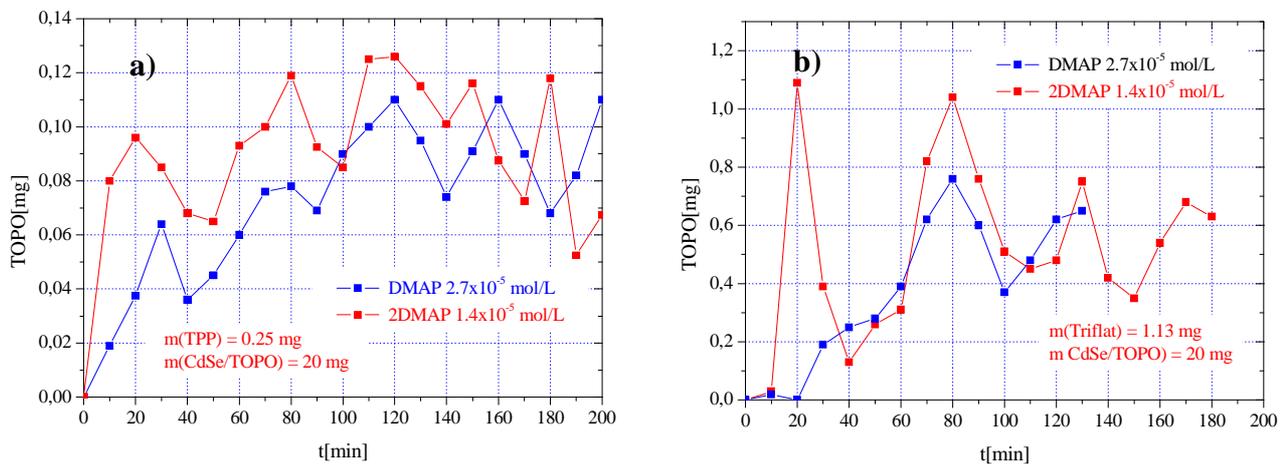


Abb. 74: Reaktionsverlauf des Ligandenaustausches gegen den mono- und bivalenten Pyridin-Liganden mit a) TPP und b) TPPT als internem Standard.

Für beide Pyridin-Liganden wurde ein interessantes Phänomen beobachtet. Die Konzentration von freiem TOPO zeigt ein oszillierendes Verhalten. Dieses oszillierende Verhalten wurde unabhängig von der Auswahl des internen Standards beobachtet. Dabei geht es um die getriebenen Konzentrationsschwankungen des freien TOPO, die fern vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden. Bevor das endgültige Gleichgewicht erreicht ist, werden die Oszillationsamplituden kleiner, was für TPPT der Fall ist (**Abb. 74b**). Danach hören die Oszillationen langsam auf und alle Konzentrationsänderungen werden monoton. Dies wurde bei den hier durchgeführten Experimenten nicht angestrebt. Die dazugehörigen Untersuchungen stehen allerdings in Aussicht. Bei einem näheren Betrachten des Austauschverlaufs wurden ähnliche Intervalle der Oszillation für beide Pyridin-Liganden gefunden. In **Abb. 75** sind die entsprechenden Intervalle der monovalenten (50-40-40-40 min) und bivalenten (60-50-40 min) Liganden dargestellt. Es wurden absichtlich die Reaktionsverlaufskurven aus den Experimenten mit unterschiedlichen internen Standards genommen, um die allgemeine Tendenz zu bestätigen. Man sieht, dass unabhängig von der Auswahl des internen Standards das erste Intervall verlängert ist. Im Fall von TPP werden die Oszillationen mit einer ungefähr gleichen Amplitude in demselben Zeitabstand beobachtet. Aus diesen Ergebnissen lässt es sich schwer abschätzen wie lange die TOPO-Konzentration

weiter oszillieren wird. Im Gegensatz dazu ist im Falle von TPPT eine unterschiedliche Amplitude der Oszillation in einem nahezu ähnlichen Zeitabstand zu sehen. Die beobachtete Verringerung der Amplitude könnte auf darauf folgende gedämpfte Oszillation hindeuten. Die auftretenden technischen Schwierigkeiten bei der Messung ließen den Austausch im Fall von TPPT nicht weiter verfolgen.

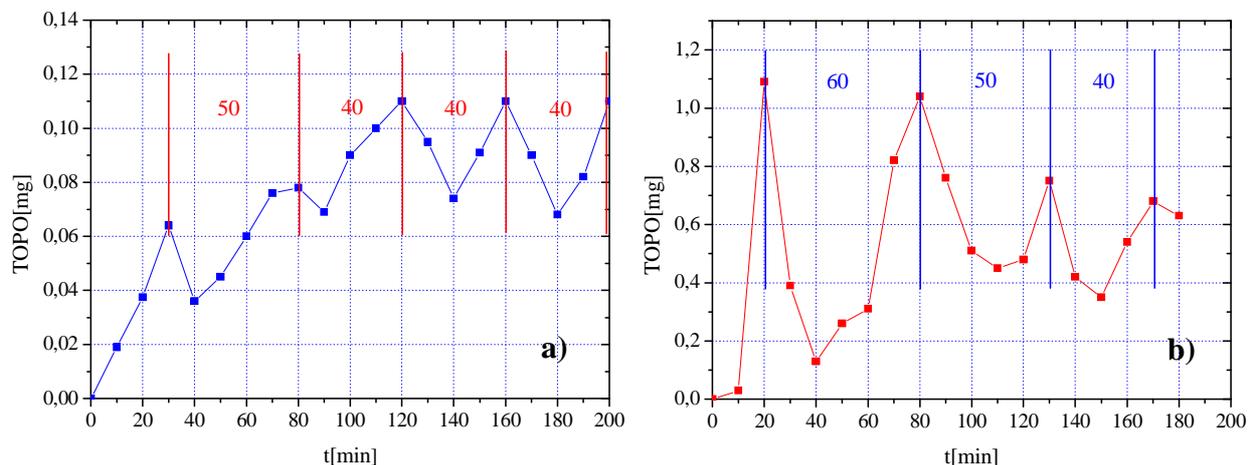


Abb. 75: Oszillationsintervalle bei den Ligandenaustauschreaktionen gegen a) DMAP mit TPP und b) 2 DMAP mit TPPT als internem Standard.

Um das beobachtete Phänomen zu verstehen, wurde ein mögliches Modell vorgeschlagen, welches auf der Existenz eines TOPO/DMAP bzw. TOPO/2DMAP-Komplexes beruht. Dieses Modell wird in der Diskussion näher erörtert.

Um die Existenz solcher Komplexe zu bestätigen wurde eine Lösung von TOPO in THF nach der Zugabe des DMAP mittels ^{31}P -NMR untersucht. Es wurde eine Verschiebung des TOPO-Signals um nur 0.2 ppm im zeitlichen Bereich von 2 bis 10 min beobachtet (Kapitel 5.4.3.5). Die Lebensdauer des Komplexes ist vermutlich kürzer als die NMR-Zeitskala, so dass deren Bildung schwer nachzuweisen war.

3 Diskussion

3.1 Ligandenaustausch gegen monovalente Pyridin-Liganden

Die für sämtliche Untersuchungen verwendeten CdSe-TOPO-Kolloide wurden in der vorliegenden Arbeit nach der nasschemischen Methode von *Murray*¹⁷³ hergestellt. Die verwendete Synthesemethode ermöglichte die Herstellung nahezu sphärischer Nanopartikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung. Die Partikelgröße konnte durch eine Änderung der Synthesedauer eingestellt werden. Die Schwierigkeiten bei der Synthese der Ausgangskolloide hängen mit der Reinheit des TOPO aus unterschiedlichen Chargen des gleichen Herstellers zusammen. In ³¹P-NMR-Spektren wurden z. B. Signale von DOPA beobachtet.

Die Koordination verschiedener Liganden auf der Nanopartikeloberfläche wird gewöhnlich mittels NMR- oder IR-Spektroskopie untersucht.^{221, 230} Als analytische Methoden zur umfassenden Untersuchung der Ausgangskolloide und sämtlicher Austauschprozesse wurden in der vorliegenden Arbeit TEM, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Verbreiterung der Signale von koordinierten Liganden wird in der Literatur mit einem schnellen Austauschprozess zwischen gebundenen und überschüssigen freien Liganden erklärt.^{235, 255} Da eine bestimmte Menge von freiem Liganden immer in der Lösung vorhanden ist, werden die Nanopartikel durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem Liganden stabilisiert.

Die ¹H-NMR-Daten der CdSe-TOPO-Kolloide stehen in guter Übereinstimmung mit bisher publizierten Ergebnissen. Nach ³¹P-NMR-Untersuchungen von *Kuno* wird die TOPO-Hülle auch nach mehrmaliger Zugabe von alternativen Liganden nie komplett ausgetauscht.¹⁹⁹ Es bleibt immer 10 bis 15 % des TOPO an der Oberfläche erhalten. Dieses Phänomen wurde bei jedem hier untersuchten Ligandenaustauschprozess beobachtet.

Alle drei untersuchten monovalenten Pyridin-Liganden (Pyridin, MP und DMAP) sind in der Literatur als Stabilisatoren für unterschiedliche Nanopartikel bekannt. Die Stabilisierung kann durch die basischen Eigenschaften des Pyridins erklärt werden, indem Pyridin über das freie Elektronenpaar an die Nanopartikeloberfläche koordiniert. Die Untersuchungen von *Alivisatos*¹⁷⁹ zeigten, dass CdSe-TOPO-Kolloide, die gegen Pyridin ausgetauscht und danach im Vakuum getrocknet wurden, in XPS-Spektren keinen Stickstoff-Peak, sondern nur einen sehr kleinen Phosphor-Peak aufweisen. Die Anwesenheit des Phosphors deutet auf einen unvollständigen Austausch und die Abwesenheit des Stickstoffs auf die komplette Entfernung

des Pyridins im Vakuum hin. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls kein vollständiger Austausch von TOPO gegen Pyridin erreicht. Die Assoziation des Pyridins mit einer schnellen Ad- und Desorption wurde in der Literatur auch durch $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an CdS-Nanopartikeln bestätigt.²⁵⁶

Die Koordination über das Stickstoffatom des Pyridin-Rings wurde im Falle von Pyridin und DMAP mehrmals beschrieben.²⁴⁷ Dies steht in guter Übereinstimmung mit in der vorliegenden Arbeit beobachteten Ergebnissen. Die Signale dieser beiden koordinierten Liganden sind dabei ins Tieffeld verschoben. Im Gegensatz dazu wurde eine Hochfeldverschiebung von Signalen des gebundenen MP beobachtet. Dies lässt vermuten, dass MP nicht über den Stickstoff des Pyridin-Rings gebunden wird. Dieser Ligand kann auch über das π -System des aromatischen Rings und ein freies Elektronenpaar vom Sauerstoff der Methoxygruppe auf der Nanopartikeloberfläche koordiniert werden. Die Hochfeldverschiebung der Protonen wurde bereits in der Literatur bei der Koordination eines Arens an ein Übergangsmetall am Beispiel von Bis(η^6 -[10]para-cyclophan)chrom(0) beschrieben.²⁵⁷ Das Auftreten dieses Phänomens wurde mit einer koordinationsbedingten Schwächung des aromatischen Ringstromes erklärt. In der vorliegenden Arbeit könnte dies ebenfalls eine Ursache der Hochfeldverschiebung der Protonen von gebundenem MP sein. Große Mengen des freien MP, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet wurden, tragen vermutlich zur zusätzlichen Stabilisierung der Nanopartikel in der Lösung bei. Titrations mit verschiedenen Mengen MP haben gezeigt, dass nach einer weiteren Zugabe von MP keine Erhöhung der Menge des gebundenen MP im Gegensatz zu Titrations mit Pyridin beobachtet wurde. Dieser Unterschied könnte an unterschiedlichen Koordinationen des MP (über das π -System des aromatischen Rings und das freie Elektronenpaar vom Sauerstoff der Methoxygruppe) und des Pyridins (über den Stickstoff des Pyridin-Rings) an der Nanopartikeloberfläche liegen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von DMAP- und Pyridin-stabilisierten Kolloiden zeigen vergleichsweise große Mengen von gebundenem TOPO. Bei einer weiteren Zugabe des DMAP wurden Signale von freiem DMAP beobachtet. Im Gegensatz dazu wurden bei Pyridin keine Signale von freiem Pyridin gesehen. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei identischen Nanopartikeln aufgrund der sterischen Hinderung der beiden *methyl*-Gruppen weniger DMAP-Moleküle auf der Oberfläche koordinieren können. Die chemische Tieffeldverschiebung der aromatischen Signale von gebundenem DMAP ist größer als die von Pyridin. Dies liegt an der unterschiedlichen Elektronendichte am Stickstoffatom des Pyridin-Rings, die die beiden Liganden aufweisen. Das unterschiedliche Maß des Ringstroms bewirkt

unterschiedliche Abschirmungen der *ortho*-Protonen, was zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen führt.

Die Experimente zur Untersuchung der Bindungsstärke der eingesetzten Liganden durch ihre gegenseitige Verdrängung zeigten teilweise unerwartete Ergebnisse.

Obwohl Pyridin theoretisch der schwächste von allen hier untersuchten Liganden ist, kann er in einem großen Überschuss einen stärkeren Ligand, DMAP, leicht verdrängen. Es ist bekannt, dass für die DMAP-kordinierten Gold-Nanopartikel ein quantitativer Ligandenaustausch gegen schwach koordinierende Liganden, wie Pyridine und Thiole, aufgrund der geringeren Affinität des DMAP zur Gold-Oberfläche, möglich ist. Ähnliche Befunde für das CdSe-System sind in der Literatur unbekannt. Daher sind die Untersuchungen des Einflusses der Konzentration des eintretenden Liganden (Pyridin) sowie die zeitliche Änderung der Konzentration des verdrängten Liganden (DMAP) auf den Austauschprozess geplant.

Durch den Einfluss der Methoxygruppe als Elektronendonator wurde die Verdrängung des Pyridins durch MP erleichtert. Das gebundene MP konnte durch DMAP nicht verdrängt werden. Der Zugang von DMAP zur Oberfläche könnte aufgrund der Koordination des MP über das π -System des aromatischen Rings und über das freie Elektronenpaar am Sauerstoff der Methoxygruppe sterisch gehindert sein. So konnte eine Bindungsverstärkung durch die Stabilisierung mit MP im Vergleich zu Pyridin und DMAP beobachtet werden.

3.2 Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke der Pyridin-Liganden

Die DMAP- und 2DMAP-stabilisierten CdSe-Nanopartikel wurden durch die Zugabe eines Überschusses der entsprechenden Pyridin-Liganden zu CdSe-TOPO bei RT hergestellt. Beim Vergleich der TEM-Aufnahmen der entstehenden Reaktionsprodukte wurde ein erhöhter Aggregationsgrad der Nanopartikel für den bivalenten Liganden im Vergleich zu den Ausgangskolloiden beobachtet. Dies hängt wahrscheinlich mit einer schnellen Reaktionsgeschwindigkeit des Austausches zusammen. Es ist bekannt, dass freie Chelat-Liganden in Lösung eine unterschiedliche Vorzugskonformation gegenüber den gebundenen annehmen, in der die sterische Spannung minimiert ist. So hängt ihre Koordination an das Metallatom mit einer strukturellen Umorientierung zusammen, die häufig mit einer Erhöhung der sterischen Spannungsenergie verbunden ist. Wenn starre Substituenten im Ligand vorhanden sind, welche den Liganden bereits in eine Konformation mit in optimaler

Orientierung präsentierten bindenden Gruppen zwingen, muss keine strukturelle Umordnung erfolgen. Da die Struktur des 2DMAP relativ flexibel ist, wäre es möglich, dass zwei Nanopartikel an einem 2DMAP-Liganden gebunden werden. Dies könnte eine schnelle Vernetzung der Nanopartikel bei der Zugabe des überschüssigen 2DMAP zu den CdSe-TOPO-Kolloiden erklären. Das Gleichgewicht des Austauschprozesses ist dabei stark in die Richtung des Reaktionsprodukts verschoben. Durch einen großen Überschuss von DMAP bzw. 2DMAP können zusätzlich fester als TOPO gebundene Phosphor-Liganden (DOPA), die als Verunreinigungen bei der TOPO-Herstellung entstehen, verdrängt werden.²⁵³ Dies kann zu zusätzlichen Schwierigkeiten bei der quantitativen Auswertung mittels ³¹P-NMR führen. Daher erlaubten nur die geringen Konzentrationen der Pyridin-Liganden eine quantitative Auswertung des zeitlichen Verlaufs dieser Austauschprozesse.

Der wesentliche Nachteil der Kolloide, die aus verschiedenen Ansätzen stammen, ist ihre unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit. Dies ist besonders in der unterschiedlichen Menge des freigesetzten TOPO bei den Versuchen mit verschiedenen Standards für beide Pyridin-Liganden zu sehen. Daher ist es schwierig genaue Aussagen über den Einfluss des internen Standards auf die untersuchten Austauschprozesse zu treffen.

Unabhängig von dem gewählten internen Standard wurde eine schnellere Erstfreisetzung von TOPO für den bivalenten Liganden beobachtet. Auf die Erklärung dieses Phänomens wird in der Diskussion des möglichen Modells zum Verständnis dieses Austauschprozesses näher eingegangen.

Die langsam wachsende Menge des verdrängten TOPO weist darauf hin, dass mit der Zeit immer mehr TOPO gegen mono- oder bivalenten Liganden ausgetauscht wird. Dies wurde bei dem Versuch mit TPP beobachtet. Im Fall von TPPT wurde bereits am Anfang mehr TOPO verdrängt. Dieser Unterschied ist auf zwei Gründe zurückzuführen. Einerseits wurden für die Experimente mit verschiedenen internen Standards frisch hergestellte Kolloid-Lösungen aus unterschiedlichen Ansätzen genommen. Die Struktur der Oberfläche, die Bindungsstärke vom TOPO zu den Cadmiumatomen, aber auch das unterschiedliche Verhältnis zwischen koordinierten TOPO- und TOP-Liganden, können sich bei Nanopartikeln, die aus verschiedenen Ansätzen hergestellt werden, signifikant unterscheiden. Diese Faktoren bestimmen daher auch die Austauschgeschwindigkeit und die Menge des verdrängten Liganden. Der Einfluss der Oberfläche wird in einer erhöhten Menge des freigesetzten TOPO auch für den monovalenten Liganden bei dem Austausch mit TPPT als internem Standard beobachtet. Die Menge des freigesetzten TOPO nimmt in diesem Fall mit der Zeit langsam ab. Das bedeutet, dass der Austausch größtenteils bereits stattgefunden hat und die Reaktion

langsam zu einem Gleichgewicht kommt. Im Fall von TPP wurden anfangs wesentlich kleinere Mengen von TOPO freigesetzt, was mit einer möglichen Koordination des TPP an der Nanopartikeloberfläche zusammenhängt. Die Koordination und darauf folgende Verdrängung des TPP durch DMAP bzw. 2DMAP können die geringere Menge des verdrängten TOPO im Vergleich zu der im Fall von TPPT erklären. Der Einfluss des TPP auf den Austauschprozess könnte auch dazu führen, dass die Reaktion in diesem Fall noch langsamer als im Fall von TPPT zu einem Gleichgewicht kommt.

Im Wesentlichen zeigten die durchgeführten Experimente einen ähnlichen Reaktionsvorgang der untersuchten Austauschprozesse für den mono- und bivalenten Liganden unabhängig vom ausgewählten internen Standard.

3.3 Mögliches Modell für das oszillierende Verhalten der untersuchten Ligandenaustauschreaktionen

Um das interessante Phänomen des oszillierenden Verhaltens der TOPO-Konzentration im Laufe der hier untersuchten Ligandenaustauschreaktionen zu verstehen, wird an dieser Stelle ein mögliches Modell für diesen Reaktionsvorgang erörtert.

Die Fähigkeit einiger chemischer und insbesondere elektrochemischer Systeme spontan oszillatorisch zu reagieren ist seit langem bekannt. Das gegenwärtige Interesse an der Chemie dieser Reaktionen hängt vor allem mit ihrer Verknüpfung mit der Theorie von Prozessen fern vom chemischen Gleichgewicht,²⁵⁹ wie z. B. lebende Systeme, die als Nichtgleichgewichtssysteme mit kompliziertem dynamischen Verhalten bekannt sind, zusammen.

Am besten bekannt ist die *Belousov-Zhabotinskii(BZ)*-Reaktion,²⁶⁰ deren Treibkraft die Oxidation einer organischen Verbindung im stark sauren, wässrigen Medium durch das Bromat-Ion, BrO_3^- , darstellt.^{261, 262} Die Oxidation wird dabei durch ein Metall-Ion katalysiert, das in zwei Oxidationsstufen vorliegen kann. Die beobachteten Oszillationen sind in auftretenden Farbumschlägen und Änderungen des Redoxpotentials zu sehen, welche auf periodische Änderungen des Verhältnisses zwischen oxidiertem und reduziertem Metall-Ion zurückzuführen sind. Wie bei mechanischen und elektrischen Systemen ist auch bei chemischen Systemen die Entstehung von Oszillationen die Folge von autokatalytischen Vorgängen und von Rückkopplungsprozessen. Der Mechanismus der oszillierenden Reaktionen wird zur Zeit intensiv erforscht. Allerdings konnte bisher keine chemische

Oszillation spekulationsfrei völlig aufgeklärt werden. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die Oszillationen die Zustandsänderungen fern vom Gleichgewicht betreffen, auf die die klassischen Theorien der Thermodynamik der Gleichgewichtszustände nicht angewendet werden können.

Die oszillierenden chemischen Reaktionen sind im Allgemeinen recht kompliziert. Der heutzutage akzeptierte Mechanismus basiert auf der Existenz zweier voneinander unabhängiger Gruppen von Reaktionen, die auf nichtradikalischen und radikalischen Prozessen zurückführen. Diese beiden Prozesse sind durch einen dritten miteinander gekoppelt. Die Konzentration des entstehenden Zwischenprodukts (im Fall der *BZ*-Reaktion das Bromid-Ion, Br^-) bestimmt welcher der beiden Prozesse die Kontrolle übernimmt.

Die entscheidende Rolle des Zwischenprodukts in hier vorgestellten Experimenten könnte wahrscheinlich der entstehende Pyridin-Ligand/TOPO-Komplex spielen (**Abb. 76**).

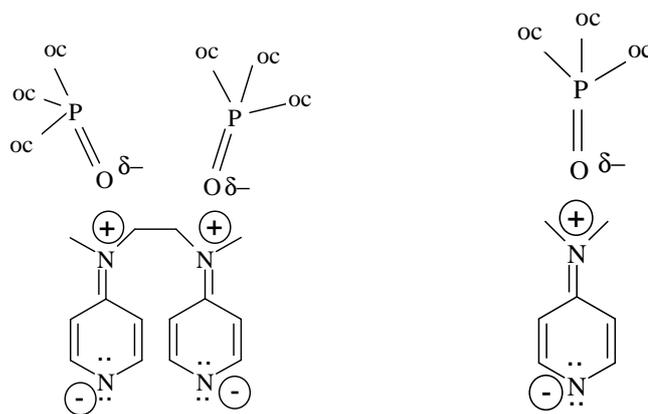
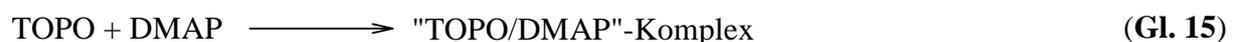


Abb. 76: Schematische Darstellung von „DMAP- und 2DMAP/TOPO“-Komplexen.

Die Bildung solcher Komplexe hängt damit zusammen, dass sich schwach gebundene TOPO-Moleküle im permanenten Ad- und Desorptionsgleichgewicht in der Lösung befinden.²¹³ Dies erklärt das Vorhandensein des freien TOPO in der Kolloid-Lösung, welches nach der Zugabe des entsprechenden Pyridin-Liganden mit DMAP oder 2DMAP komplexiert, wie in **Gl. 14-16** dargestellt.





Der entstehende Komplex kann aufgrund seiner sterischen Hinderung und einer erhöhten Elektronendichte am Stickstoffatom des Pyridin-Ringes als konkurrierenden Ligand TOPO aus der Oberfläche verdrängen. Werden die in **Abb. 74** gezeigten Oszillationen an einem Punkt, an dem die Konzentration des freien TOPO niedrig ist und ein Pyridin-Ligand als freier Ligand in der Lösung vorliegt, betrachtet, bildet sich der entsprechende Komplex. Der entsprechende Pyridin-Ligand koordiniert an die Nanopartikeloberfläche, was zur Zerstörung des Komplexes und Freisetzung von TOPO führt. Dieser Prozess führt zu einer Erhöhung der TOPO-Konzentration nach der Zugabe eines Pyridin-Liganden. Es werden dabei zwei TOPO-Moleküle im Fall von 2DMAP und nur eins im Fall von DMAP verdrängt. Unter diesen Umständen läuft die Reaktion nach der **Gl. 17** bzw. **18**.

Prozess A:



Im Laufe des **Prozesses A** wird freier Pyridin-Ligand verbraucht und an die Oberfläche koordiniert. Es stellt sich langsam eine niedrige Konzentration des freien Pyridin-Liganden und eine hohe Konzentration des freien TOPO in der Lösung ein. Sobald die Konzentration des freien Pyridin-Liganden auf einen ausreichend niedrigen Wert gesunken ist, konkurriert eine neue Reaktion (**Prozess B**) aus **Gl. 19** bzw. **20** mit dem **Prozess A**. In diesem Fall kann TOPO als konkurrenzfähiger Ligand DMAP bzw. 2DMAP aus der Oberfläche zurück verdrängen.

Prozess B:



Wenn die DMAP- bzw. 2DMAP-Konzentration auf einen hinreichend niedrigen Wert abgesunken ist und der Prozess der Rückbindung dominiert, wächst die Konzentration des freien Pyridin-Liganden und die des freien TOPO sinkt. So erklärt die Rückbindung des TOPO die nachfolgende Abnahme seiner Konzentration, die in **Abb. 74** zu sehen ist.

Die Verdrängung des Pyridin-Liganden dauert solange bis die Konzentration des freien TOPO ausreichend niedrig und die Konzentration des DMAP bzw. 2DMAP ausreichend hoch ist, damit durch die Bildung des entsprechenden Pyridin-Ligand/TOPO-Komplexes eine erneute Verdrängung des TOPO aus der Oberfläche stattfindet.

Zusammen stellen die beiden **Prozesse A** und **B** eine Art von Bistabilität dar, die in fast allen zur Zeit bekannten oszillierenden Reaktionen anzutreffen ist.²⁶³ Bei einigen literaturbekannten Experimenten wurde gezeigt, dass die Bistabilität sehr eng mit dem Auftreten von Oszillationen zusammenhängt. **Prozess A** geht wegen des Verbrauchs von Pyridin-Liganden in **Prozess B** über. Damit die Oszillationen zustande kommen können, muss es eine Möglichkeit geben diesen Übergang zu ermöglichen. Der entstehende Pyridin-Ligand/TOPO-Komplex übernimmt diese Aufgabe und schaltet das System in eine neue Oszillation um. Somit schließt sich der Reaktionskreis. Die Konzentration des TOPO in der Lösung bestimmt analog zum Bromidion Br^- (*BZ*-Reaktion) welche der beiden Prozesse die Kontrolle übernimmt.

Der Nachweis der Existenz solcher Pyridin-Ligand/TOPO-Komplexe war allerdings vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen einer NMR-Messung und der Lebensdauer dieser Komplexe schwierig. Es sollen daher in Zukunft Untersuchungen mit anderen spektroskopischen Methoden mit einer passenden Zeitskala ergänzt werden.

Obwohl für die Bildung des Pyridin-Ligand/TOPO-Komplexes freies TOPO notwendig ist, muss sich eine bestimmte Konzentration des DMAP bzw. 2DMAP angesammelt haben, damit die Oszillation weiter geht. Dies kann die verlängerte Zeit der TOPO-Verdrängung erklären, die besonders am Anfang der Austauschreaktion für beide Pyridin-Liganden beobachtet wurde. Die Ursache für die Verlängerung des ersten Intervalls im Falle beider Pyridin-Liganden unabhängig von dem internen Standard bleibt allerdings noch unklar. Eine solche Induktionsphase wurde ebenfalls bei der *BZ*-Reaktion beobachtet. Diese Beobachtung führte zu der Erkenntnis, dass eine kritische Konzentration des Endproduktes, Brommalonsäure, notwendig ist, um die Oszillation zu beginnen. Bei Zugabe der Brommalonsäure von vornherein wird die Induktionszeit übersprungen.

Die weitgehenden Arbeiten können sich mit der Untersuchung des Einflusses von einer erneuten Zugabe der Pyridin-Liganden im Laufe des Ligandenaustausches beschäftigen. Dies

kann zusätzliche Informationen über die Änderung sowohl der Reaktionsgeschwindigkeit und –intervalle als auch der Konzentration von freigesetztem TOPO geben. Zudem soll der Einfluss der Temperaturänderung auf die Oszillation und den Ligandenaustausch selbst untersucht werden. Weiterhin ist eine ^{15}N -NMR-Untersuchung der möglichen Oszillation der DMAP- bzw. 2DMAP-Konzentration geplant. Diese Erkenntnisse können zum besseren Verständnis der Mechanismen, welche die beobachtete Oszillation hervorrufen und den Ablauf des Ligandenaustausches bestimmen, beitragen.

IV Zusammenfassung

Das Interesse an Nanomaterialien ist in den letzten Jahren sehr gestiegen. Da nanometergroße Partikel eine hohe Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen aufweisen, entstehen dadurch neue Eigenschaften, die sich von denen des entsprechenden Volumenmaterials deutlich unterscheiden, und somit neue Anwendungsmöglichkeiten für diese Materialien bieten. Neben der signifikanten industriellen Bedeutung stellen Nanomaterialien ein interessantes Forschungsgebiet dar. Eines der zentralen Bereiche der modernen Nanotechnologie ist die Synthese und Untersuchung von Halbleiternanopartikeln. In der vorliegenden Arbeit wurden Halbleiternanopartikel sowohl in kolloidaler Form (CdSe-Nanopartikel) als auch in Form eines Festkörpers (nanoskalige Antimonide) für zwei unterschiedliche Anwendungen synthetisiert und deren Eigenschaften untersucht.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit nanoskaligen Antimoniden. Im Vordergrund standen die Entwicklung neuer Synthesewege sowie die Optimierung bereits bekannter Syntheserouten. Hierbei wurden insbesondere der Einfluss der gewählten Syntheseroute und die Kompaktierungsart auf die TE Kenngrößen betrachtet.

Zu Beginn der Arbeit wurden nanoskalige Antimonide nach der neu entwickelten, aus molekularem Precursor Tris(trimethylsilyl)stiban und entsprechenden Halogeniden (ZnCl_2 , CoCl_2 und CdCl_2), und nach der bereits bekannten, aus den aktivierten Elementen, Syntheserouten hergestellt und mit Hilfe unterschiedlicher analytischer Methoden charakterisiert.

Die röntgenographischen Untersuchungen der auf dem metallorganischen Weg synthetisierten Antimonide zeigten einen signifikanten Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Phasenreinheit, Partikelgrößen und deren Kristallinität. Dabei hat sich Diglyme gegenüber Toluol und THF als ein geeignetes Lösungsmittel erwiesen. Seine Fähigkeit zur Bildung von Chelat-Komplexen mit Metallionen könnte der Grund für eine Reduktion der Partikelgrößen sowie eine verbesserte Kristallinität bei nanoskaligen Zinkantimoniden sein. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Synthese von nanoskaligen Antimoniden über die Bildung eines röntgenamorphen Niederschlags verläuft. Die Kristallisation der nanoskaligen Zinkantimonide verläuft ähnlich zu den bereits bekannten bulk-Analoga, indem sie stark von ausgewählten Temperbedingungen (Temperatur, Dauer, Abkühlrate) abhängt. Langsames Abkühlen fördert die Kristallisation von ZnSb , während schnelles Abkühlen zur Bildung von Zn_4Sb_3 führt. Die Kristallisation des röntgenamorphen Niederschlags, welcher nach der Umsetzung in Toluol bzw. Diglyme entsteht, beginnt mit der Bildung von Zn_4Sb_3 , das sich

bei weiterem Tempern und der Erhöhung der Temperatur in ZnSb und Zn zersetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die entwickelte metallorganische Syntheseroute zur Herstellung von nanoskaligen antimonreichen Phasen (CoSb_2 und CoSb_3) nicht geeignet ist. Das nanoskalige gut kristalline CdSb konnte dagegen nach einer direkten Umsetzung von CdCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme ohne zusätzliches Tempern erhalten werden.

Die metallorganische Syntheseroute lässt weiterhin einige Fragen offen. So wurde beim anfänglichen Tempern des röntgenamorphen Niederschlags die Bildung einer literaturunbekannten Zwischenphase im Temperaturbereich von 200-226 °C beobachtet. Dies könnte entweder ein Zwischenprodukt oder ein Produkt seiner Zersetzung sein. Die analytische Charakterisierung dieses Zwischenproduktes wurde in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Weiterführende Arbeiten könnten sich daher mit der Aufklärung der Kristallstruktur des Zwischenproduktes beschäftigen. Dies wäre sehr hilfreich beim Verständnis der Mechanismen seiner weiteren Umwandlung in Zn_4Sb_3 - oder ZnSb-Phasen.

Bei der Bildung der nanoskaligen Zinkantimonide aus den aktivierten Elementen wurden signifikante Unterschiede zu der metallorganischen Syntheseroute festgestellt. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass die Bildung von ZnSb nicht ausschließlich über die Zn_4Sb_3 -Phase erfolgt. ZnSb bildet sich bei der Synthese von Zn_4Sb_3 unabhängig von der verwendeten Abkühlrate. Zn_4Sb_3 bildet sich aus ZnSb und Zn analog zu literaturbekanntem bulk- Zn_4Sb_3 .⁹³ Das phasenreine Zn_4Sb_3 wurde aufgrund seiner extremen Empfindlichkeit gegenüber verlängerter Wärmebehandlung nicht erreicht. Die Bildung des phasenreinen ZnSb fand oberhalb 310 °C statt. Bei der Synthese von nc-ZnSb wurde der für das bulk-ZnSb bereits beschriebene *Kirkendall*-Effekt¹¹⁸ beobachtet. Das Auftreten dieses Effektes beim nanoskaligen Material benötigte keinen hohen Druck im Gegensatz zu literaturbekanntem Volumenmaterial.¹³⁷

Im Fall von nanoskaligem CoSb_3 lieferte die Synthese aus aktivierten Elementen gut kristallines nahezu phasenreines Produkt, während im Fall von nanoskaligem CdSb ein gut kristallines und phasenreines Produkt erhalten wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von nc- CoSb_3 nicht über CoSb_2 , wie im Fall der meisten literaturbekannten Skutterudite, sondern über CoSb, verläuft.

Die Kompaktierung der hergestellten nanoskaligen Antimonide wurde mittels HUP und SPS durchgeführt. Für nanoskalige Zinkantimonide wurde unabhängig von der gewählten Syntheseroute eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber der verlängerten Wärmebehandlung im Vergleich zum Volumenmaterial festgestellt. Diese Empfindlichkeit führte zu einer Zersetzung der nach metallorganischer Syntheseroute hergestellten nanoskaligen Proben bei

der HUP-Kompaktierung, was die Anwendung von auf diesem Weg synthetisierten Zinkantimoniden als geeigneten TE Materialien einschränkt. Die Synthese aus aktivierten Elementen erwies sich zur Herstellung intakter Presslinge als vorteilhaft.

Das Ziel, durch den Ansatz der Nanostrukturierung die Gütezahl von Zinkantimoniden zu verbessern, wurde bei nc-ZnSb, welches aus den aktivierten Elementen hergestellt und anschließend mittels HUP kompaktiert wurde, erreicht. Dies erfolgte durch eine signifikante Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten bei RT. Die gleichzeitige Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu literaturbekanntem Volumenmaterial⁷¹ liefern ein zusätzliches Beispiel der prinzipiellen Möglichkeit die drei TE Kenngrößen (S , σ , κ), wie im Fall von nc-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃,⁴⁷ nebeneinander zu verbessern. Die genauen Mechanismen, die dazu beitragen, sind jedoch nicht ganz verstanden.

Die Variation der Kompaktierungsmethoden (HUP und SPS) für das aus den aktivierten Elementen hergestellte nc-ZnSb zeigte, dass unter den angewendeten Bedingungen keine der beiden Methoden sich ausschließlich als vorteilhaft erweisen konnte, obwohl die SPS-Kompaktierung einen viel versprechenden Ansatz zur signifikanten Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bei nc-ZnSb darstellte. Weiterführende Arbeiten könnten sich daher mit der Variation der SPS- und HUP-Bedingungen beschäftigen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Verbesserung der TE Eigenschaften durch die SPS-Kompaktierung von nc-CoSb₃ prinzipiell möglich ist, da die Wärmeleitfähigkeit des undotierten nanoskaligen Materials reduziert werden konnte. Die untersuchte Probe zeigte eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur, was mit der erhöhten Phonon-Phonon-Streuung an zahlreichen Korngrenzen zusammenhängt. Die Kompaktierungstemperatur wies einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung und die TE Eigenschaften der CoSb₃-Presslinge auf. Niedrige Presstemperaturen, sowie solche Verunreinigungen wie Sb und CoSb, trugen zu einer wesentlichen Verringerung der Seebeck-Koeffizienten bei. Somit müssen die Kompaktierungsbedingungen hinsichtlich der Phasenreinheit weiter optimiert werden.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der Ligandenaustausch von TOPO gegen monovalente und bivalente Pyridin-Liganden an kolloidalen CdSe-Halbleiternanopartikeln vorgestellt. Hierbei wurden Pyridin-, MP-, DMAP- und 2DMAP-koordinierte CdSe-Nanopartikel dargestellt und NMR-spektroskopisch sowie elektronenmikroskopisch untersucht. Das Ausmaß des Ligandenaustausches sowie der Austauschreaktionen der gegenseitigen

Verdrängung der oben genannten monovalenten Liganden wurde mittels ^1H -, ^{31}P -NMR und TEM bewertet.

Durch eine gezielte Variation der funktionellen Gruppen in *para*-Stellung wurde versucht, die Bindungsstärke zu CdSe-Nanopartikeln unterschiedlich zu beeinflussen. Die Stabilisierung der CdSe-Nanopartikel mit MP führte zu einer erhöhten Bindungsstärke im Vergleich zu den anderen monovalenten Pyridin-Liganden. Die Ursache dafür könnte die Koordination des MP über das π -System des aromatischen Rings und über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs der Methoxygruppe sein.

Die Koordination des DMAP an CdSe-Nanopartikeln erfolgte analog zu den literaturbekannten Daten für Gold- und Palladium-Nanopartikel^{171, 247-249} über den Stickstoff des Pyridin-Rings. DMAP hat sich dabei als ein schwach bindender Ligand erwiesen, welcher leicht durch Pyridin verdrängt werden konnte. Die Ursache dieses Phänomens ist zur Zeit noch nicht klar.

Weiterhin wurde der Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke zwischen Pyridin-Liganden und CdSe-Nanopartikeloberfläche untersucht. Der Ligandenaustausch von TOPO gegen monovalentes DMAP und sein bivalentes Analogon 2DMAP zeigte ein ähnliches Reaktionsverhalten. Für den bivalenten Liganden wurden ein erhöhter Aggregationsgrad der CdSe-2DMAP-Kolloide infolge des Ligandenaustausches sowie eine schnellere Erstfreisetzung von TOPO im Vergleich zum monovalenten Liganden festgestellt. Präzise Aussagen über die Koordination des 2DMAP (auf einem bzw. zwei Nanopartikel) aufgrund der flexiblen Struktur des 2DMAP, sowie über die angestrebte Bindungsverstärkung konnten nicht getroffen werden.

Weiterhin wurde ein oszillierendes Verhalten der TOPO-Konzentrationen während des Ligandenaustausches für die beiden Pyridin-Liganden beobachtet. Zum besseren Verständnis des Austauschprozesses wurde ein mögliches Modell vorgeschlagen, das auf der Bildung eines Pyridin-Ligand/TOPO-Komplexes basiert. Der experimentelle Beweis für die Existenz eines solchen Komplexes wurde in der vorliegenden Arbeit nicht erbracht. Dieses Ziel sollte allerdings in zukünftigen Arbeiten verfolgt werden, um nähere Einblicke in den Mechanismus der Oszillation zu gewinnen. Weiterhin muss der Einfluss der erneuten Zugabe von Pyridin-Liganden während des Ligandenaustausches untersucht werden. Zudem ist der Einfluss der Temperaturänderung auf die Oszillation und den Ligandenaustausch selbst, sowie eine ^{15}N -NMR-Untersuchung der möglichen Oszillation der Pyridin-Liganden-Konzentration geplant. Diese Erkenntnisse sollen zum besseren Verständnis der Mechanismen, die die beobachtete Oszillation hervorrufen und den Ablauf des Ligandenaustausches bestimmen, beitragen. Eine

vollständige Aufklärung dieser Mechanismen erlaubt in Zukunft die gewonnenen Erkenntnisse auf andere Systeme zu übertragen sowie die Austauschreaktionen an Halbleiternanopartikeln und die oszillierenden Reaktionen besser zu verstehen.

V Summary

The interest in nanomaterials has significantly increased in recent years. Due to the big surface-to-volume ratio of nanomaterials unique properties and applications, which considerably differ from those of the corresponding bulk materials, can be achieved. In addition to industrial interest nanomaterials also represent an interesting field of fundamental research. One of the main fields of modern nanotechnology is the synthesis and study of semiconductor nanoparticles. In the present work the semiconductor nanoparticles both in colloidal form (CdSe nanoparticles) and in powder form (nanoscale antimonides) have been synthesized for two types of applications and their properties have been investigated.

In the first part of the present work nanoscale antimonides were investigated. The main subject of this part was the development of a novel and optimization of the known synthetic route for nanoscale antimonides as well as the investigation of the dependence of thermoelectric properties on the synthetic and compacting treatment. The nanoscale antimonides were prepared according to a novel developed organometallic route using Tris(trimethylsilyl)stibine and the respective metal chlorides, and from solvochemically activated element particles. The synthesized nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction.

Using the organometallic route different phase purities, particle sizes and crystallinity of the nanoscale antimonides were obtained depending on the chosen solvent. The application of diglyme as solvent led to improved crystallinity and decreased particle sizes of nanoscale zinc antimonides. A possible reason could be the formation of chelate complexes with metal ions, which slow down the particle growth.

The organometallic route yields an amorphous product. The crystallization of nanoscale zinc antimonides is quite similar to the analogous bulk materials. Their crystallization significantly depends on the used annealing conditions (temperature, reaction time, cooling rate).

The formation of nanoscale ZnSb was achieved by slow cooling, while fast cooling led to the formation of nanoscale Zn₄Sb₃. The crystallization of the amorphous product proceeds via nanoscale Zn₄Sb₃, which decomposes into nc-ZnSb and Zn by increased reaction temperature or prolonged annealing.

The synthesis of antimony rich phases CoSb₂ and CoSb₃ by the organometallic route could not be achieved in the present work. The synthesis of nanoscale well crystalline CdSb by the direct reaction of CdCl₂ with Sb(SiMe₃)₃ in diglyme without additional annealing was successful.

The novel developed organometallic route is an interesting field of further research. At the beginning of annealing of the amorphous products the formation of an unknown phase in the temperature range of 200-226 °C was observed. This might be an intermediate product or a product of its decomposition. The analytic characterization of that intermediate phase could not be accomplished in the present work. The subject of future work is the crystal structure determination of this intermediate product. It might be helpful for the understanding of its further transformation into ZnSb or Zn₄Sb₃.

The formation of ZnSb and Zn₄Sb₃ from activated element particles was found to be different from the formation of zinc antimonides synthesized according to the organometallic route. The nanoscale ZnSb was not exclusively obtained as a decomposition product of Zn₄Sb₃. The formation of nanoscale ZnSb during the synthesis of Zn₄Sb₃ was not influenced by the cooling rate. The nanoscale Zn₄Sb₃ was synthesized from ZnSb and activated Zn in analogy to a synthetic procedure for bulk-Zn₄Sb₃.⁹² Due to the thermal lability of Zn₄Sb₃ the synthesis of pure Zn₄Sb₃ was not successful. The pure ZnSb was prepared at high reaction temperatures above 310 °C. The *Kirkendall* effect was observed in nanoscale ZnSb. This effect was already observed in the bulk-ZnSb synthesized at high pressures.¹³⁷

The synthesis from activated element particles led to nanoscale well crystalline pure CdSb and nearly pure CoSb₃. It was shown that CoSb₃ formed in a two-step reaction from Co and Sb powders via the intermediate phase CoSb and not via CoSb₂ in contrast to results published in the literature.

Both available methods, SPS and HUP, were used to compact the nanoscale antimonides. Independent from the synthetic route an increased sensibility to the prolonged heating treatment compared to the analogous bulk materials was observed for the nanoscale antimonides. The prolonged heating treatment led to the decomposition of nanoscale samples during further compacting. Therefore the thermal sensibility could limit possible future applications of these nanoscale antimonides. The compacting of zinc antimonides synthesized from activated element nanoparticles led to intact samples.

A significant improvement of the figure of merit at room temperature for nanoscale ZnSb synthesized from activated element particles and compacted by HUP was obtained. This fact indicates that nanostructuring is an effective way for improving the TE properties of zinc antimonides. The ZT improvement was the result of the very high Seebeck coefficient, low thermal conductivity and enhanced electric conductivity. The observed improvement of the TE transport properties (S , σ , κ) showed a possibility to optimize them independently from

each other as already has been shown for nc-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃.⁴⁷ The associated mechanisms are not understood yet.

The influence of different compacting methods for nanoscale ZnSb synthesized from activated element particles was studied. None of the two methods (HUP and SPS) was able to provide samples with the desired thermoelectrical properties. Nevertheless a low thermal conductivity was obtained for the nanoscale ZnSb compacted by SPS. Future work might deal with the variation of SPS and HUP conditions to obtain materials with the desired thermoelectric properties.

It was shown that thermal conductivity of CoSb₃ could be lowered by nanostructuring due to the increased phonon scattering by grain boundaries. The compacting temperature exhibited a significant influence on the composition and TE properties of CoSb₃. Low compacting temperatures as well as impurities such as Sb and CoSb led to a considerable decrease in Seebeck coefficients. Thus, the compacting conditions must be optimized in order to prevent the decomposition of CoSb₃ afterwards.

In the second part of the present work ligand exchange reactions between TOPO-capped CdSe nanoparticles and mono- and bivalent 4-substituted pyridines were investigated. CdSe nanoparticles stabilized by pyridine, MP, DMAP and 2DMAP were synthesized and examined by means of NMR-spectroscopy and electron microscopy. The degree of ligand exchange reactions was evaluated by means of ¹H-, ³¹P-NMR and TEM. The binding of the 4-substituted pyridines to CdSe nanoparticles was investigated. Enhanced binding was achieved for the CdSe nanoparticles stabilized by MP compared to the other monovalent pyridine ligands. The reason for that might be the coordination of MP via the π -system of the aromatic ring and the free electron pairs of the methoxy group.

The coordination of DMAP to CdSe nanoparticles proceeds via the nitrogen atom of the pyridin ring quite similar to the coordination to gold and palladium nanoparticles.^{171, 247-249} It was shown that pyridine could displace the weakly coordinated DMAP from the nanoparticle surface. The reason for this effect is not clear yet.

The influence of multivalent pyridine (2DMAP) on the coordinating strength was investigated. The ligand exchange between TOPO-capped CdSe nanoparticles and monovalent DMAP as well as its bivalent analogue 2DMAP showed similar reaction behaviour. Due to ligand exchange an increased degree of aggregation as well as a fast primary displacement of TOPO for CdSe nanoparticles stabilized by 2DMAP compared to DMAP-capped CdSe nanoparticles were observed. It is not clear how DMAP coordinates to

the nanoparticle surface. Due to its high flexibility 2DMAP is able to coordinate to more than one nanoparticle. Further investigations on this topic are currently under way.

An oscillating behaviour of TOPO concentration was observed during the ligand exchange for both pyridine ligands. To contribute to a better understanding of the ligand exchange process a possible model was suggested. This model is based on the formation of a “pyridine ligand/TOPO” complex. In the present work the existence of such complexes was not confirmed. The goal of future work on this topic is to better understand the interaction between 4-substituted pyridine ligands and CdSe nanoparticles and to optimize these interactions in order to improve the coordinating properties of nanoparticles to pyridine ligands. Both, the addition of pyridine ligands during the ligand exchange and the influence of the temperature on the observed oscillation as well as the ligand exchange behaviour have to be studied. The ¹⁵N-NMR investigation to follow a possible oscillation of the concentration of pyridine ligands is currently under way. The obtained information might be helpful for a better understanding of the oscillation and ligand exchange mechanisms.

VI Experimentalteil

1 Physikalische Charakterisierung

1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden in Reflexionsgeometrie mit einem Philips PW 1710 und in Transmissionsgeometrie mit einem STOE *STADI P* mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) aufgenommen.

Die Proben, die mittels metallorganischer Synthese hergestellt worden sind, wurden in 0.3 und 0.5 mm Glaskapillaren unter Argon gemessen.

Die Berechnung der Partikelgröße d wurde aus der Reflexbreite $\Delta 2\theta$ bei der halben Reflexhöhe mit Hilfe der Scherrer-Gleichung¹¹²

$$d = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos \theta}$$

durchgeführt. Die Wellenlänge λ bezieht sich auf die Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) des verwendeten Röntgenpulverdiffraktometers.

1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde für die Untersuchung der Mikrostruktur der hergestellten Pulver und gepressten Proben eingesetzt. Diese Charakterisierungsmethode liefert die Information über die Kristallinität, die Partikelgröße und –morphologie der untersuchten Proben.

Die TEM-Aufnahmen wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik der Universität Halle an einem Mikroskop der Firma JEOL, Typ „JEM-1010“ bei einer Betriebsspannung von 100 kV (LaB₆-Kathode), am Institut für Chemie im Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie der Freien Universität Berlin an einem Mikroskop der Firma Philipps CM, Typ „CM 12“ bei einer Betriebsspannung von 100 kV (LaB₆-Kathode) und am Laboratorium für Elektronenmikroskopie und Mikroanalyse der Philipps-Universität Marburg an einem Mikroskop der Firma JEOL, Typ „JEM-3010“ bei einer Betriebsspannung von 300 kV (LaB₆-Kathode) aufgenommen.

Für alle Proben wurden Kohle-Lochfilm-Kupfergrids benutzt. Für die Präparation der Proben wurden 5 μL der Probelösung auf ein Kupfergrid getropft. Die präparierten Kupfergrids wurden anschließend an der Luft getrocknet. Die Pulver von nanoskaligen Antimoniden wurden in Aceton oder Ethanol dispergiert.

1.3 Kernresonanzspektroskopie

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden am Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Freien Universität Berlin mit einem FT-NMR-Spektrometer (400 MHz) der Firma JEOL bei RT aufgenommen. Als interne Standards dienten Tetramethylsilan (TMS) und Phosphorsäure (H_3PO_4). Die Multiplizitäten wurden mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplett) und *vs* (verbreitertes Signal) gekennzeichnet. Die Kalibrierung erfolgte anhand des Lösungsmittelsignals (CDCl_3 (7.24 ppm), d_8 -THF (1.73 und 3.58 ppm), d_6 -DMSO (2.49 ppm) und d_6 -Benzol (7.16 ppm)).

2 Thermoelektrische Messungen

Die TE Messungen für Zinkantimonide und die Wärmeleitfähigkeit der ausgewählten Skutterudit-Probe, sowie HUP der ausgewählten Proben wurden am Institut für Werkstoff-Forschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln durchgeführt. Die Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit, sowie HUP für Zinkantimonide wurde an einer nicht-kommerziellen Anlage (Eigenentwicklung) des DLR durchgeführt. Für HUP wird eine entsprechende Menge des Pulvers in eine Graphit-Pressmatrix gefüllt und für eine bestimmte Zeit unter mechanischem Druck bei einer gewählten Temperatur gehalten. Der Druck wird über eine hydraulische Presse axial ausgeübt.

Das SPS wurde am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung (IFAM) in Dresden an einer SPS-Anlage „Dr. SINTER-LAB – *SPARK PLASMA SINTERING SYSTEM SPS-515S*“ durchgeführt. Das Pulver wird in entsprechenden Mengen eingewogen und in die Graphit-Pressmatrix, die im Inneren mit einer dünnen Graphitfolie belegt ist, eingefüllt. Zusätzlich werden die Flächen der Pressstempel mit einer dünnen Graphitfolie ausgelegt. Die Folie schützt die Probe vor Beschädigungen und erleichtert diese aus der

Matrix zu entfernen. Auf die geschlossene Graphitmatrix wird schließlich ein Druck von 90 MPa angelegt. Anschließend wird die Anlage evakuiert und mit Argon gespült. Nach dem Ende der Heizphase wurden die Proben frei im Presswerkzeug abgekühlt. Nach Entnahme der Probe aus der Graphit-Pressmatrix wird die Graphitfolie entfernt.

Die Tieftemperaturmessung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit, sowie *Hall*-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen n und –beweglichkeiten μ für Skutterudite wurden im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen durchgeführt. Als Kühlmittel für die Tieftemperaturmessung diente flüssiger Stickstoff. Die ausführliche Messungs- und Anlagebeschreibung ist in der Literatur¹⁶² dargestellt.

Die nach der metallorganischen Syntheseroute dargestellten ZnSb- und Zn₄Sb₃-Pulver wurden ausschließlich mittels HUP kompaktiert. Aus ZnSb, welches aus aktivierten Elementen synthetisiert wurde, wurden kompakte Presslinge mittels HUP sowie mittels SPS vorbereitet. Das CoSb₃ aus aktivierten Elementen wurde ausschließlich mittels SPS kompaktiert.

Da die Effizienz eines TE Materials durch ZT beurteilt wird, ist es erforderlich jede TE Eigenschaft, welche die Größe der ZT beeinflusst, zu kennen. Daher sollten die elektrische Leitfähigkeit σ , die Wärmeleitfähigkeit κ und der Seebeck-Koeffizient S bestimmt werden. Im Folgenden werden die Methoden zur Bestimmung dieser Materialgrößen kurz beschrieben.

2.1 Messung des Seebeck-Koeffizienten

2.1.1 Seebeck-Oberflächen-Scan

Der Seebeck-Koeffizient stellt eine wichtige TE Kenngröße dar. Diese ist von der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur des Halbleitermaterials abhängig. Die orts aufgelöste Messung des Seebeck-Koeffizienten ermöglicht die Bestimmung der Verteilung unterschiedlicher elektrisch leitfähiger Komponenten im Material. Anhand der Messungen lassen sich Rückschlüsse auf Inhomogenitäten, unterschiedliche Phasen und sogar geringe Konzentrationsunterschiede der Dotierungsatome ziehen, die nicht mit der Rasterelektronenmikroskopie oder energiedispersiver Röntgenspektroskopie nachgewiesen werden können.

Die Bestimmung des lokalen Seebeck-Koeffizienten erfolgt mit Hilfe der Seebeck-Mikro-Thermosonde.

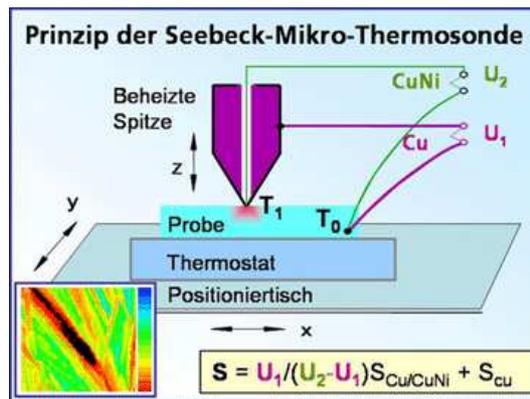


Abb. 77: Messprinzip der Seebeck-Mikro-Thermosonde.¹⁶¹

Die Seebeck-Mikro-Thermosonde dient zur orts aufgelösten Messung des Seebeck-Koeffizienten an der Probenoberfläche bei RT. Das Prinzip der Seebeck-Mikro-Thermosonde ist in **Abb. 77** gezeigt. Eine geheizte Spitze der Messsonde wird an der Probenoberfläche positioniert. An der Spitze befindet sich eine Kontaktstelle aus CuNi und Cu. Die Probe ist an einem Thermostaten angebracht. An der Probe befindet sich ebenfalls eine CuNi/Cu Kontaktstelle des Thermoelements.

Wenn die Spitze die Probe berührt, führt dies zu einem Wärmefluss und somit zur Ausbildung eines lokalen Temperaturgradienten in der Nähe der Spitze, was in einer Potentialdifferenz resultiert. Wird die Spitze über die Gesamtoberfläche der Probe geführt, lässt sich eine zweidimensionale Abbildung des Seebeck-Koeffizienten der Probe erhalten. Derzeit kann eine Ortsauflösung von bis zu 10-50 μm erreicht werden. Mit Hilfe der gemessenen Spannungen U_1 und U_2 , sowie der Literaturdaten für $S_{\text{Cu/CuNi}}$ und S_{Cu} wird der Seebeck-Koeffizient nach der Formel aus **Abb. 77** berechnet.

2.1.2 Temperaturabhängige Messung des Seebeck-Koeffizienten

Das Messprinzip hängt mit der Definition des Seebeck-Koeffizienten

$$S = \frac{U_{Th}}{\Delta T}$$

zusammen. Auf die Punkte 1 und 2 werden Thermopaare (NiCr/CuNi) angebracht. Durch geeignete Verschaltung können sowohl die Temperaturen T_1 und T_2 als auch die Thermospannungen entlang der Probe bestimmt werden (**Abb. 78**).

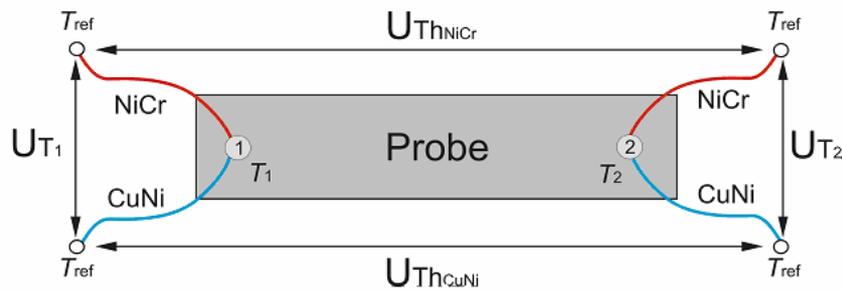


Abb. 78: Schematische Darstellung einer Probe mit eingelöteten Thermopaaren.¹⁶²

Die Thermospannungen U_{T_1} und U_{T_2} dienen zur Bestimmung der Temperaturen T_1 und T_2 und sind proportional zur Temperaturdifferenz zwischen dem Referenzpunkt und den Temperaturen T_1 und T_2 an Enden der Probe. Die Referenztemperatur wird von einem Pt100 Temperatursensor bestimmt. Die absoluten Temperaturen werden aus U_{T_1} und U_{T_2} mit Hilfe entsprechender Tabellen¹⁶² berechnet. Der Seebeck-Koeffizient wird aus U_{Th} bestimmt. Wenn man die Rechnung für NiCr durchführt, erhält man

$$U_{Th_{NiCr}} = S_{NiCr}(T_{ref} - T_1) + S_{Probe}(T_1 - T_2) + S_{NiCr}(T_2 - T_{ref}).$$

Wenn man diesen Ausdruck vereinfacht, ergibt sich

$$\begin{aligned} U_{Th_{NiCr}} &= S_{NiCr}(T_{ref} - T_1) + S_{Probe}(T_1 - T_2) + S_{NiCr}(T_2 - T_{ref}) = S_{Probe}(T_1 - T_2) - S_{NiCr}(T_1 - T_2) = \\ &= (S_{Probe} - S_{NiCr}) \cdot (T_1 - T_2). \end{aligned}$$

$$\text{Also } S_{gemessen} = \frac{U_{Th_{NiCr}}}{T_1 - T_2} = S_{Probe} - S_{NiCr}, \text{ und } S_{Probe} = S_{gemessen} + S_{NiCr}.$$

Die Berechnung für $U_{Th_{CuNi}}$ wird analog durchgeführt.

2.2 Hall-Effekt

Der *Hall*-Effekt kann als Wirkung der Lorenzkraft auf bewegte Ladungsträger beschrieben werden. Wird in einem stromdurchflossenen Leiter senkrecht zur Stromrichtung ein Magnetfeld angelegt, so erfahren die Ladungsträger eine Lorenzkraft senkrecht zur Stromrichtung und dem Magnetfeld (**Abb. 79**). Infolge dessen erfolgt im Leiter eine Ladungsträgerseparation und es baut sich zwischen den Ladungsträgern ein elektrisches Feld auf. Die mit dem elektrischen Feld verbundene Kraft wirkt der Lorenzkraft entgegen, bis die

beiden Kräfte sich gegenseitig aufheben. Zwischen den entgegengesetzten Ladungsträgern kann nun eine Spannung (*Hall-Spannung* U_H) abgegriffen werden. Der beschriebene Effekt wird als *Hall-Effekt* bezeichnet.

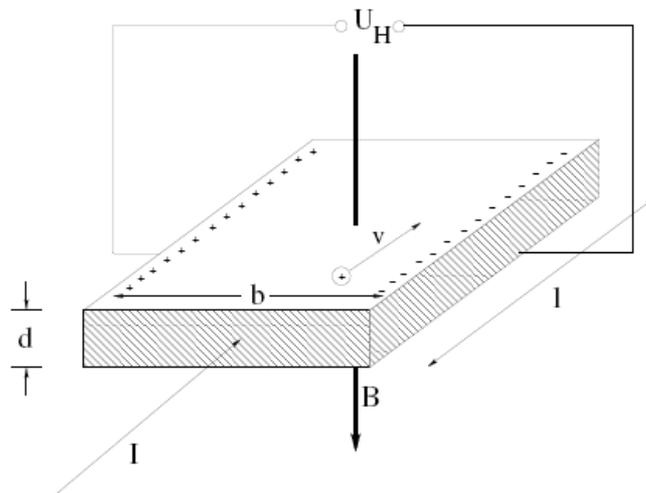


Abb. 79: Schematische Darstellung der Entstehung der *Hall-Spannung*.¹⁶³

Die *Hall-Spannung* U_H berechnet sich aus dem fließendem Strom I , der magnetischen Feldstärke B , der Dicke des Halbleiters d , der Ladungsträgerdichte n wie folgt:

$$U_H = \frac{1}{n \cdot e} \cdot \frac{I \cdot B}{d}.$$

Die *Hall-Konstante* R_H wird dabei als

$$R_H = \frac{1}{n \cdot e},$$

wobei e Elementarladung der Ladungsträger ist, definiert.

Aus der Änderung von U_H mit dem Magnetfeld B unter bekannter Geometrie lassen sich Ladungsträgerdichten n nach

$$n = \frac{I \cdot B}{U_H \cdot d \cdot e}$$

und –beweglichkeiten μ aus

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \Rightarrow \mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} = \sigma \cdot R_H,$$

wobei σ elektrische Leitfähigkeit ist, berechnet.

2.3 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit kann nicht direkt gemessen werden. Sie wird analog zum spezifischen Widerstand mittels Transportmessungen aus Strom, abfallender Spannung und Probengeometrie bestimmt. Es werden je nach Probengeometrie verschiedene Messverfahren verwendet. Zur Messung einer großflächigen, homogenen Schicht wird die Vier-Punkt-Methode verwendet. Die elektrische Leitfähigkeit als Kenngröße wird entweder durch den Widerstand R (in Ω) oder den spezifischen Widerstand ρ (in Ωcm) angegeben. Beide ergeben sich aus dem *Ohmschen* Gesetz:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{bzw.} \quad \rho = f_G \frac{U}{I},$$

wobei R elektrischer Widerstand, U Spannung, I Stromstärke, ρ spezifischer elektrischer Widerstand und f_G geometrischer Faktor sind. Um den geometrischen Faktor für eine dünne Schicht zu ermitteln, muss man davon ausgehen, dass die Probendicke viel größer als der Elektrodenabstand (s) ist (**Abb. 80**). Die Messspitzen bestehen aus WC und werden federnd an der Oberfläche der Probe angelagert und auf eine plane Seite der zylindrischen Probe aufgedrückt. Die Abstände zwischen den Spitzen sind äquidistant und die Elektroden in einer Linie angeordnet. Während der Messung wird zwischen den äußeren Elektroden ein Strom angelegt und gleichzeitig die Spannung zwischen den inneren Elektroden bestimmt. Die Stromstärke wird im mA-Bereich verwendet, um das Aufheizen der Probe während der Messung aufgrund der *Jouleschen* Wärme zu vermeiden.

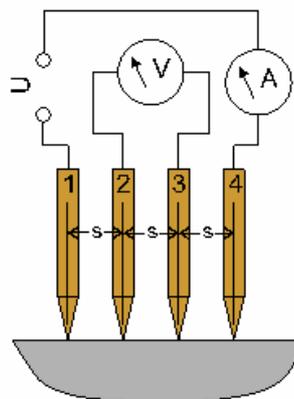


Abb. 80: Schematische Darstellung einer Vier-Punkt-Messung.

Die Dicke und der Durchmesser der Probe werden durch Korrekturfaktoren für die Leitfähigkeit berücksichtigt. Schließlich wird die elektrische Leitfähigkeit nach der Formel

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{s}{A}$$

berechnet, wobei $R = \frac{U}{I}$, A die Querschnittsfläche der Probe und s der Abstand zwischen den Elektroden sind.

2.4 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt nach der Formel: $\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p$, wobei λ die Wärmeleitfähigkeit, ρ Dichte, a die thermische Diffusivität und C_p die spezifische Wärme bezeichnet. Die Dichte (ρ) wurde nach der *Archimedes*-Methode bestimmt.

Die thermische Diffusivität a der Probe wurde mittels der Impulsmethode mit einer „Laser-Flash“ Apparatur (Netzsch LFA 427) im Temperaturbereich von RT bis 450 °C ermittelt. Im Vergleich zu der direkten Messung der Wärmeleitfähigkeit sind einfache Probenkörperform, großer Messbereich, kurze Messzeiten, gute Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Impulsmethode vorteilhaft.

Die schematische Darstellung der LFA-Anlage sowie deren Messprinzip sind in **Abb. 81** gezeichnet. Durch die Absorption eines kurzen Energieimpulses des Lasers auf der Vorderseite der scheibenförmigen Probe entsteht in der Probe ein Temperaturanstieg und danach ein Temperatenausgleich. Die relative Temperaturänderung auf der Rückseite der Probe wird mit einem Infrarotdetektor erfasst. Die Bestimmung der thermischen Diffusivität a erfolgt nach der Formel

$$a = 0.1388 \frac{l^2}{t_{0.5}}$$

wobei l die Probendicke (mm) und $t_{0.5}$ die Zeit (s) beim Erreichen von 50% des maximalen Temperaturanstiegs sind.

Die Absolutgenauigkeit der so bestimmten Wärmeleitfähigkeit liegt bei etwa 5%. Die Probendicke l soll in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Materials gewählt werden. Für eine bessere Signaleinkopplung des angeregten Laserlichtes wird die Probe geschwärzt.

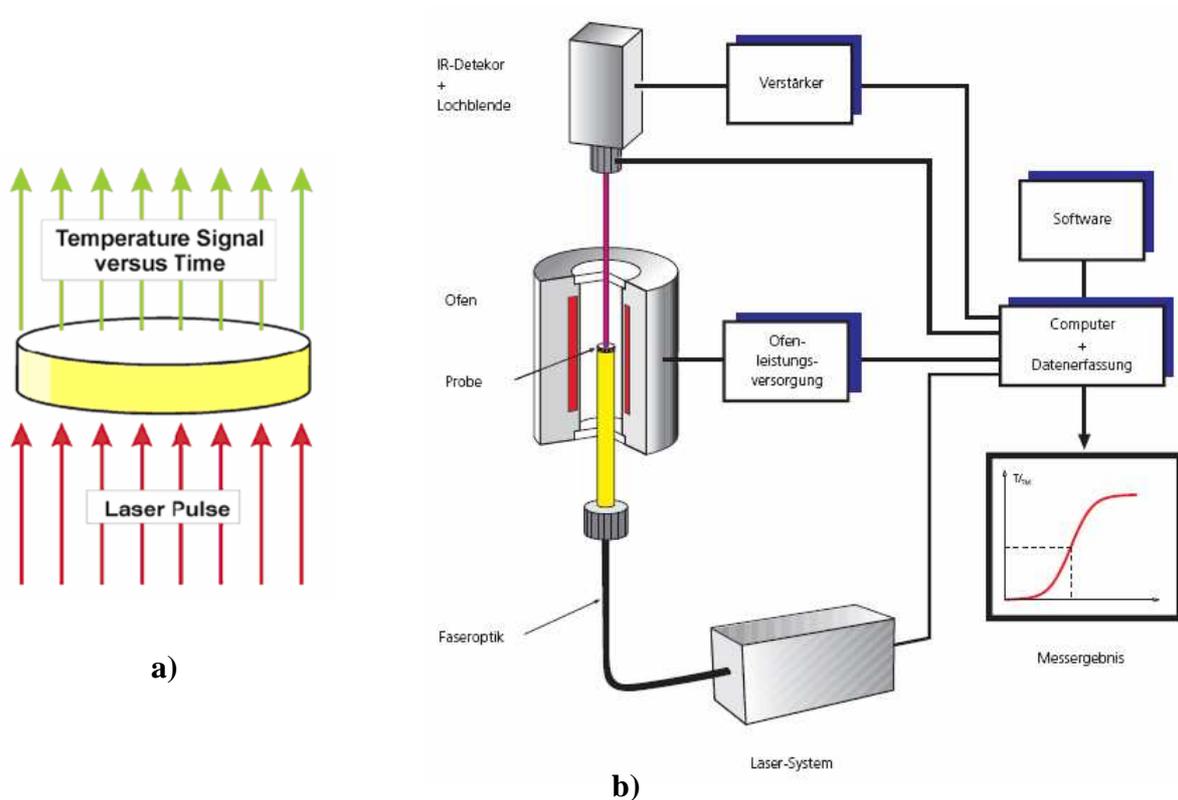


Abb. 81: a) LFA-Messprinzip und b) schematische Darstellung der LFA-Anlage.¹⁶⁴

2.5 Spezifische Wärmekapazität

Wenn man einen Körper von der Anfangstemperatur T_A auf die Endtemperatur T_E erwärmt, wird die zugeführte Wärme Q als $Q = C(T_E - T_A)$ definiert, wobei C die Wärmekapazität des Körpers ist. Die Wärmekapazität bleibt innerhalb nicht zu großen Temperaturbereichen konstant solange keine Änderung der Aggregatzustandes oder Kristallmodifikation stattfindet. Die spezifische Wärmekapazität ist die auf die Masse m bezogene Wärmekapazität

$$C_p = \frac{C}{m}$$

und im Vergleich zu der letzten eine Materialeigenschaft.

Die differentielle Wärmestromkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry) wurde zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität C_p an einem Netzsch Pegasus 404 DSC Kalorimeter verwendet. Es werden dabei die Proben- und Referenztemperatur gemessen, die zwischen der Probe und der Referenz bei dem Aufheizen der Umgebung mit konstanter Heizrate entsteht. Aus den gemessenen Daten kann die Wärmestromdifferenz

zwischen der Probe und Referenz bestimmt werden. Die Genauigkeit der Messung beträgt 2.5%.

3 Chemikalien

3.1 Schutzgas

Argon (0.5-0.8 ppm O₂, Messer-Grisheim).

3.2 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium (Toluol, Ethanol) bzw. Natrium mit Benzophenon (Diglyme, DME), CaH₂ (THF, CHCl₃), Mg-Späne (MeOH) getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert und unter Argon aufbewahrt.

Für die NMR-Spektroskopie wurden deuterierte Lösungsmittel (CDCl₃, d₆-DMSO, d₈-THF, d₅-Pyridin, d₆-Benzol) der Firma *euriso-top* verwendet.

3.3 Flüssige Reagenzien und Feststoffe

ZnCl₂ (*Merk*) und CoCl₂ (*Aldrich*) wurden über SOCl₂ getrocknet, mit Toluol mehrmals gewaschen und schließlich mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. SbCl₃ (*Merk*), CdCl₂ (*acros organics*), Cd(ac)₂ (*Merk*) und Se (*ChemPur*) wurden vor der Verwendung mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. CH₃SiCl (*ChemPur*) wurde vor der Verwendung frisch destilliert.

Li[Et₃BH] (1M in THF) (*Aldrich*), TMEDA (*Fluka*), TOPO (*Fluka*), TOP (*Fluka*), AgOSO₂CF₃ (*acros organics*), (Ph)₄PCl (*acros organics*), TPP (*Merk*) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

N,N'-Dimethyl-*N,N'*-di(pyridin-4-yl)ethan-1,2-diamin (2DMAP) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. Reißig im Rahmen eines Kooperationsprogramms am Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin synthetisiert.

4 Synthesemethoden von nanoskaligen Antimoniden

In der vorliegenden Arbeit wurden die angewendeten Synthesemethoden (aus metallorganischen Precursoren und aus aktivierten Elementen) zur Darstellung der TE Materialien eingesetzt. Die beiden Syntheserouten basieren auf der *bottom-up*-Strategie.

Alle Arbeiten wurden unter Argon-Atmosphäre, in Abwesenheit von Luftsauerstoff und – feuchtigkeit, mit Hilfe von Standard-Schlenktechniken durchgeführt.

Das Tempern der Proben erfolgte in Schlenkröhren in einem elektrischen Ofen (Reetz *Losa 600-40-180*) mit *Eurotherm 2132* Temperaturkontrollprogramm in Argon-Atmosphäre oder unter Vakuum (10^{-2} mbar).

Die Abkühlrate betrug 10 °C/min (wurde als „langsam“ bezeichnet) und 20 °C/min (wurde als „schnell“ bezeichnet).

4.1 Synthesen aus metallorganischen Precursoren

4.1.1 Synthese von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ ¹¹⁰

Die Synthese wurde zusätzlich unter Lichtausschluss durchgeführt.

Zu einer Suspension von 12 g (99 mmol, 1 eq) Sb in 200 mL DME bei 85 °C wurde eine aus 5.78 g (148 mmol, 1.5 eq) Kalium und 3.39 g (148 mmol, 1.5 eq) Natrium dargestellte flüssige Legierung langsam unter Rühren hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 139 h unter Rückfluss bei 85 °C gerührt. Zu der erhaltenen hellgrauen Suspension wurden 36.36 g (335 mmol, 3.4 eq) CH_3SiCl im Laufe einer Stunde zugegeben und die Reaktionslösung weitere 48 h bei 85 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde schließlich unter Argon auf RT abgekühlt. Der hellgraue Niederschlag (KCl, NaCl) wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte abfiltriert und mehrmals mit DME gewaschen. DME und CH_3SiCl wurden destillativ entfernt. Nach Vakuumdestillation des verbliebenen Rückstands liess sich das gewünschte Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wurde in einem lichtundurchlässigen Kolben unter Argon aufbewahrt.

Sdp.: $58\text{-}60\text{ °C}$ bei 10^{-2} mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Benzol) δ [ppm]: 0.42 (s, 9H).

4.1.2 Synthese von $\text{ZnCl}_2\cdot\text{TMEDA}$ ¹⁶⁵

Zu einer Lösung von 3.74 g (27 mmol, 1 eq) ZnCl_2 in THF wurden 3.12 g (27 mmol, 1 eq) TMEDA bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Smp.: $175\text{-}178\text{ }^\circ\text{C}$.

RPD: (Anhang, **Abb. 11**).

4.1.3 Umsetzung von $\text{ZnCl}_2\cdot\text{TMEDA}$ mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in DME

Zu einer Lösung von 7.42 g (22 mmol, 1 eq) $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in 100 mL DME wurde 5.5 g (22 mmol, 1 eq) $\text{ZnCl}_2\cdot\text{TMEDA}$ in 25 mL DME bei RT zugegeben. Die hellbraune Reaktionsmischung wurde 1 h bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ und danach über Nacht bei RT gerührt. Das erhaltene dunkel-braune Pulver wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

Das dunkel-braune Pulver wurde 15 h bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in einem elektrischen Ofen in dynamischem Vakuum getempert. Es wurde ein Gemisch von ZnSb und Sb erhalten.

RPD: (Anhang, **Abb. 1a**).

4.1.4 Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in THF

Zu einer Lösung von 0.75 g (5.5 mmol, 1 eq) ZnCl_2 in 50 mL THF wurde 1.87 g (5.5 mmol,

1 eq) $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bei RT zugegeben. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT und danach weitere 6 h bei 65 °C gerührt. Das erhaltene dunkel-braune Pulver wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

Das dunkel-braune Pulver wurde 3.5 h bei 350 °C in einem elektrischen Ofen in dynamischem Vakuum getempert. Das erhaltene schlecht kristalline ZnSb wurde nach weiteren 15 h Tempern wieder röntgenamorph.

RPD: (Anhang, **Abb. 1b**).

4.1.5 Umsetzung von ZnCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol

Zu einer Suspension von 2.04 g (15 mmol, 2 eq) ZnCl_2 in 100 mL Toluol wurde 2.55 g (7.5 mmol, 1 eq) $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bei RT zugegeben. Die dunkel-braun-graue Reaktionslösung wurde über Nacht bei RT und schließlich 6 h bei 110 °C gerührt. Der erhaltene braun-graue Niederschlag (**1**) wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

a) Das Produkt (**1**) wurde 2 h bei 350 °C in einem elektrischen Ofen in dynamischem Vakuum getempert. Es wurde ein Gemisch von ZnSb und Sb erhalten.

b) Das Produkt (**1**) wurde 2 h bei 230 °C in dynamischem Vakuum getempert. Es handelte sich um ein Gemisch von ZnSb und Zn_4Sb_3 . Beim weiteren Tempern 10 h im Temperaturbereich 236-250 °C (**Tabelle 1**) in dynamischem Vakuum wurde leicht mit Zn_4Sb_3 verunreinigtes nc-ZnSb als Produkt gewonnen.

RPD: (Anhang, **Abb. 2a**).

4.1.6 Synthese von nc- Zn_4Sb_3 aus metallorganischen Precursoren in Toluol

Zu einer Suspension von 1.3 g (9.6 mmol, 2 eq) ZnCl_2 in 80 mL Toluol wurde 1.6 g (4.8 mmol, 1 eq) $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bei RT langsam zugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von gelb über hell-braun nach dunkel-braun-grau beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT und schließlich 5.5 h bei 75 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung

wurde der braun-graue Niederschlag (2) mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

Nach dem Tempern des Produktes (2) 1.5 h bei 230 °C unter Argon und anschließend schnellem Abkühlen unter Argon wurde nc-Zn₄Sb₃ (3) in Form von hellgrauem Pulver erhalten.

TEM: (Abb. 6), d = 60 nm.

RPD: (Abb. 7), d = 46 nm.

4.1.7 Synthese von nc-Zn₄Sb₃ aus metallorganischen Precursoren in Diglyme

Zu einer Lösung von 2.0 g (15 mmol, 2 eq) ZnCl₂ in 80 mL Diglyme wurde 2.5 g (7.5 mmol, 1 eq) Sb(SiMe₃)₃ bei RT hinzugefügt. Es wurde ein Farbumschlag von gelb über gelborange, hell-braun nach dunkel-braun-grau beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Der erhaltene dunkel-braun-graue Niederschlag (4) wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

Beim Tempern des Produkts (4) 1 h bei 226 °C in dynamischem Vakuum wurde fein kristallines nc-Zn₄Sb₃ (5) gewonnen.

RPD: (Abb. 8), d = 62 nm.

4.1.8 Synthese von nc-ZnSb aus metallorganischen Precursoren in Diglyme

Zu einer Lösung von 0.9 g (6.6 mmol, 2 eq) ZnCl₂ in 50 mL Diglyme wurde 1.12 g (3.3 mmol, 1 eq) Sb(SiMe₃)₃ bei RT zugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von gelb über gelborange, hell-braun nach dunkel-braun-grau beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Das braun-graue Produkt (6) wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

a) Der Niederschlag (**6**) wurde 2 h bei 226 °C in dynamischem Vakuum getempert und anschließend langsam auf RT abgekühlt. Das hellgraue Pulver ließ sich als nc-ZnSb (**7**) identifizieren.

TEM: (**Abb. 9**), $d = 40$ nm.

RPD: (**Abb. 10**), $d = 37$ nm.

b) Das Produkt (**6**) wurde zuerst 1.5 h bei 226 °C in dynamischem Vakuum getempert. Gemäß RPD entstand bei langsamem Abkühlen ein Gemisch von ZnSb und Zn_4Sb_3 (**8a**). Das weitere Tempern jeweils 2 h bei 230, 238 und 245 °C unter langsamem Abkühlen führte zu kristallinem nc-ZnSb (**8b**).

RPD: (**Abb. 11**; Anhang (**Abb. 2b**)).

4.1.9 Untersuchung der Bildung der unbekanntenen Zwischenphase in Toluol

Zu einer Lösung von 0.63 g (4.6 mmol, 2 eq) $ZnCl_2$ in 50 mL Toluol wurde 0.79 g (2.3 mmol, 1 eq) $Sb(SiMe_3)_3$ bei RT zugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von gelb über hell-braun nach grau-braun beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und schließlich 6 h bei 110 °C unter kräftigem Rühren erwärmt. Das braun-graue Produkt (**RA-Toluol**) wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

a) Das Produkt (**RA-Toluol**) wurde zuerst für 2 h bei 200 °C in dynamischem Vakuum getempert. Bei langsamem Abkühlen entstand ein Gemisch von **ZP** und $ZnCl_2$ (**ZP1-Toluol**). Das weitere Tempern für 2 h bei 250 °C unter langsamem Abkühlen führte zu einem Gemisch von **ZP**, ZnSb und Sb (**ZP1a-Toluol**).

RPD: (**Abb. 12b** und **13b**).

b) Das Produkt (**RA-Toluol**) wurde zuerst für 70 min bei 226 °C in dynamischem Vakuum getempert. Bei schnellem Abkühlen entstand ein Gemisch von **ZP**, ZnSb und Zn_4Sb_3

(**ZP2**-Toluol). Das weitere Tempern für 25 min bei 229 °C unter schnellem Abkühlen führte zu einem Gemisch von **ZP**, ZnSb und Zn₄Sb₃ (**ZP2a**-Toluol).

RPD: (**Abb. 14a** und **14b**).

4.1.10 Untersuchung der Bildung der unbekanntes Zwischenphase in Diglyme

Zu einer Lösung von 0.9 g (6.6 mmol, 2 eq) ZnCl₂ in 80 mL Toluol wurde 1.12 g (3.3 mmol, 1 eq) Sb(SiMe₃)₃ bei RT zugegeben. Es wurde ein Farbumschlag von gelb über gelborange und hell-braun nach grau-braun beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Das braun-graue Produkt (**RA**-Diglyme) wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

Das Produkt (**RA**-Diglyme) wurde zuerst für 30 min bei 220 °C in dynamischem Vakuum getempert. Bei langsamem Abkühlen entstand eine unbekanntes Zwischenphase (**ZP1**-Diglyme). Das weitere Tempern für 30 min bei 223 °C unter langsamem Abkühlen führte zu einem Gemisch von **ZP** und ZnSb (**ZP1a**-Diglyme).

RPD: (**Abb. 12a** und **13a**).

b) Das Produkt (**RA**-Diglyme) wurde zunächst für 90 min bei 226 °C in dynamischem Vakuum getempert. Bei schnellem Abkühlen entstand ein Gemisch von **ZP**, ZnSb und Zn₄Sb₃ (**ZP2**-Diglyme). Das weitere Tempern für 40 min bei 226 °C unter schnellem Abkühlen führte zu einem Gemisch von ZnSb und Zn₄Sb₃ (**ZP2a**-Diglyme).

RPD: (**Abb. 14c** und **14d**).

c) Das Produkt (**RA**-Diglyme) wurde zuerst für 30 min bei 226 °C in dynamischem Vakuum getempert. Bei langsamem Abkühlen entstand ein Gemisch von **ZP** und ZnSb (**ZP3**-Diglyme). Das weitere Tempern für 40 min bei 226 °C unter langsamem Abkühlen führte zu phasenreinem ZnSb (**ZP3a**-Diglyme).

RPD: (**Abb. 15**).

4.1.11 Synthese von nc-CdSb aus metallorganischen Precursoren in Diglyme

Zu einer Suspension von 2.79 g (15.2 mmol, 1 eq) CdCl_2 in 100 mL Diglyme wurde 5.18 g (15.2 mmol, 1 eq) $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bei RT hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf 170 °C erwärmt und 3 h unter Rückfluss gerührt. Es wurde ein langsamer Farbumschlag von gelb über gelborange, orange-braun nach dunkel-braun-grau beobachtet. Der erhaltene graue Niederschlag (**10**) wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Tempern:

a) Das Produkt (**10**) wurde 1 h bei 300 °C unter Argon getempert. Es wurde elementares Antimon erhalten.

b) Nach dem Tempern des Produkts (**10**) 30 min bei 200 °C in dynamischem Vakuum handelte es sich um ein Gemisch von CdCl_2 und CdSb . Weiteres Tempern 3 h bei 200 °C führte zur Amorphisierung des CdSb .

c) Der graue Niederschlag (**10**) wurde ohne weiteres Tempern mit H_2O und Ethanol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Es wurde hellgraues Pulver erhalten, welches sich als nc- CdSb (**11**) identifizieren ließ.

TEM: (**Abb. 16**), $d = 60$ nm.

RPD: (**Abb. 17**), $d = 40$ nm.

4.1.12 Umsetzung von CoCl_2 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.7 mmol, 1 eq) CoCl_2 in 50 mL Diglyme wurde 0.78 g (2.3 mmol, 3.3 eq) $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bei RT zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 63 h bei RT gerührt. Der schwarze Niederschlag wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Es handelte sich um ein schlecht kristallines CoSb (**12**).

RPD: (**Abb.18**).

Tempern:

Das Produkt (**12**) wurde weitere 15 h bei 350 °C unter Argon getempert. Es wurde ein Gemisch von CoSb₃, CoSb₂, CoSb und Sb erhalten.

4.2 Synthesen aus aktivierten Elementen

4.2.1 Synthese von aktiviertem Zink

Zu einer Lösung von 0.31 g (2.3 mmol, 1 eq) ZnCl₂ in 150 mL THF wurde 5.3 mmol (2.3 eq) Li[Et₃BH] bei kräftigem Rühren bei RT zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf 50 °C erwärmt und 1 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der hell-graue feine Niederschlag abgetrennt, mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Das hell-graue Pulver wurde als aktiviertes Zn* identifiziert.

RPD: (Anhang, **Abb. 4a**).

4.2.2 Synthese von aktiviertem Cadmium

Zu einer Lösung von 0.81 g (4.4 mmol, 1 eq) CdCl₂ in 200 mL THF wurde 8.8 mmol (2 eq) Li[Et₃BH] bei kräftigem Rühren bei RT zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei 50 °C gerührt und schließlich auf RT abgekühlt. Der hell-graue Niederschlag wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde aufgrund seiner erhöhten Luftempfindlichkeit ohne weitere Charakterisierung umgesetzt.

4.2.3 Synthese von aktiviertem Cobalt

Zu einer Lösung von 0.33 g (2.5 mmol, 1 eq) CoCl₂ in 150 mL THF wurde 5.8 mmol (2.3 eq) Li[Et₃BH] bei kräftigem Rühren bei RT hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt. Der schwarze ferromagnetische Niederschlag wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde aufgrund seiner erhöhten Luftempfindlichkeit ohne weitere Charakterisierung umgesetzt.

4.2.4 Synthese von aktiviertem Antimon

Zu einer Lösung von 0.28 g (1.2 mmol, 1 eq) SbCl_3 in 50 mL THF wurde 3.6 mmol (3 eq) $\text{Li}[\text{Et}_3\text{BH}]$ bei kräftigem Rühren bei RT zugetropft. Die Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Der erhaltene grau-schwarze feine Niederschlag wurde mit Toluol gewaschen und mehrere Stunden im Vakuum getrocknet. Das dunkel-graue Pulver wurde als aktiviertes Sb^* identifiziert.

RPD (Anhang, **Abb. 4b**).

4.2.5 Synthese von nc-ZnSb aus aktivierten Elementen

1) 0.55 g (8.4 mmol, 1 eq) Zn^* wurde mit 1.02 g (8.4 mmol, 1 eq) Sb^* unter Argon vermischt und anschließend 15 h bei 315 °C unter Argon getempert. Es wurde hellgraues nc-ZnSb (**13**) als Produkt erhalten.

RPD: (**Abb. 19**), $d = 67$ nm.

2) Zu 0.33 g (5.1 mmol, 1 eq) Zn^* wurde 0.62 g (5.1 mmol, 1 eq) Sb^* unter Argon zugegeben. Das Gemisch (**14**) wurde für zwei Versuche (a und b) aufgeteilt:

a) Das Gemisch (**14**) wurde 15 h bei 310 °C unter Argon getempert und anschließend schnell unter Argon auf RT abgekühlt. Es wurde ein Gemisch von Zn_4Sb_3 und ZnSb erhalten.

b) Das Eduktgemisch (**14**) wurde 30 h bei 310 °C unter Argon getempert und langsam unter Argon im elektrischen Ofen abgekühlt. Es handelte sich um ein Gemisch von ZnSb und Sb.

c) Die Produkte aus den Versuchen **a**) und **b**) wurden miteinander vermischt und weitere 30 h bei 310 °C unter Argon getempert. Das erhaltene hellgraue Pulver wurde als nc-ZnSb (**15**) identifiziert.

TEM: (**Abb. 21**), $d = 74$ nm; (**Abb. 22**), $d = 153$ nm.

RPD: (**Abb. 20**), $d = 69$ nm.

3) 0.19 g (2.9 mmol, 1 eq) Zn* und 0.35 g (2.9 mmol, 1 eq) Sb* wurden unter Argon miteinander vermischt und 30 h bei 310 °C unter Argon getempert. Nach einem langsamen Abkühlen wurde ein hell-graues nc-ZnSb (**16**), das mit schlecht kristallinem Zn₄Sb₃ etwas verunreinigt war, erhalten.

RPD: (**Abb. 23**), $d = 36$ nm.

4.2.6 Synthese von nc-Zn₄Sb₃ aus aktivierten Elementen

Zu 0.34 g (5.2 mmol, 2 eq) Zn* wurde 0.32 g (2.6 mmol, 1 eq) Sb* unter Argon zugegeben und 2 h bei 275 °C getempert.

a) Das schnelle Abkühlen des Reaktionsproduktes führte zur Bildung eines Gemisches von ZnSb, Zn und Zn₄Sb₃ (Zn₄Sb₃ (**17**)). Das weitere Tempern des Zn₄Sb₃ (**17**) für 3 h bei 400 °C gefolgt von schnellem Abkühlen führte zum nc-Zn₄Sb₃ (Zn₄Sb₃ (**17a**)), das mit ZnSb leicht verunreinigt ist.

RPD: (**Abb. 24a** und **24c**), $d = 44$ nm.

b) Bei dem langsamen Abkühlen des Reaktionsproduktes bildete sich ebenfalls das Gemisch von ZnSb, Zn und Zn₄Sb₃ (Zn₄Sb₃ (**17-1**)). Bei nachfolgendem Tempern des Zn₄Sb₃ (**17-1**) für 2 h bei 400 °C gefolgt von schnellem Abkühlen wurde leicht mit elementarem Zink verunreinigtes nc-Zn₄Sb₃ (Zn₄Sb₃ (**17-1a**)) erhalten.

TEM: (**Abb. 25**), $d = 9-50$ nm.

RPD: (**Abb. 24b** und **24d**), $d = 31$ nm.

4.2.7 Synthese von nc-CdSb aus aktivierten Elementen

0.14 g (1.2 mmol, 1 eq) Cd* und 0.15 g (1.2 mmol, 1 eq) Sb* wurden unter Argon miteinander vermischt und 24 h bei 310 °C unter Argon getempert. Es wurde graues nc-CdSb (**18**) erhalten.

RPD: (**Abb. 26**), d = 64 nm.

4.2.8 Synthese von nc-CoSb₃ aus aktivierten Elementen

a) 0.084 g (1.4 mmol, 1 eq) Co* wurde mit 0.52 g (4.3 mmol, 3 eq) Sb* unter Argon vermischt. Die Mischung wurde zuerst 88 h bei 350 °C und schließlich 3 h bei 400 °C unter Argon getempert und danach außerhalb des Ofens schnell unter Argon auf RT abgekühlt. Es handelte sich um nc-CoSb₃ (**19**).

RPD: (**Abb. 28**), d = 75 nm.

b) Zu 0.11 g (1.9 mmol, 1 eq) Co* wurde 0.68 g (5.6 mmol, 3 eq) Sb* unter Argon hinzugefügt und 65 h bei 350 °C und danach noch 3 h bei 400 °C unter Argon getempert. Das feine Pulver, das leicht mit CoSb₂ verunreinigt war, wurde als nc-CoSb₃ (**20**) identifiziert.

Das nc-CoSb₃ (**20**) wurde zur Untersuchung der Zersetzung von CoSb₃ in Abhängigkeit von der Abkühlrate verwendet. 0.1g (2.36 mmol) CoSb₃ (**20**) wurde zum einen für 17 h bei 350 °C unter Argon getempert und anschließend außerhalb des Ofens schnell unter Argon auf RT abgekühlt. Zum anderen wurde 0.1g (2.36 mmol) CoSb₃ (**20**) unter gleichen Bedingungen unter Argon getempert und schließlich langsam unter Argon auf RT abgekühlt. In beiden Fällen entstand ein Gemisch von CoSb₃, CoSb₂, CoSb und Sb.

TEM: (**Abb. 30**), d = 12-60 nm.

RPD: (**Abb. 29**), d = 44 nm.

c) 0.11 g (1.86 mmol, 1 eq) Co* und 0.68 g (5.6 mmol, 3 eq) Sb* wurden unter Argon miteinander vermischt und zuerst 62 h bei 350 °C und danach noch 5 h bei 400 °C unter

Argon getempert. Das Pulver wurde außerhalb des Ofens schnell unter Argon auf RT abgekühlt. Es wurde nc-CoSb₃ (**21**) mit CoSb, CoSb₂ und Sb als Verunreinigung erhalten.

RPD: (**Abb. 32**), d = 64 nm.

d) 0.13 g (2.2 mmol, 1 eq) Co* und 0.81 g (6.6 mmol, 3 eq) Sb* wurden miteinander vermischt und zunächst 62 h bei 350 °C und danach 15 h bei 400 °C unter Argon getempert. Das Pulver wurde außerhalb des Ofens schnell unter Argon auf RT abgekühlt. Es handelte sich um CoSb₃ (**22**), welches elementares Antimon als Verunreinigung enthielt.

TEM: (**Abb. 46**), d = 80 nm.

RPD: (**Abb. 45a**), d = 71 nm.

e) 0.16 g (2.7 mmol, 1 eq) Co* und 1.00 g (8.2 mmol, 3 eq) Sb* wurden miteinander vermischt und zunächst 64 h bei 350 °C und danach 5 h bei 400 °C unter Argon getempert. Das Pulver wurde außerhalb des Ofens schnell unter Argon auf RT abgekühlt. Es handelte sich um mit elementarem Antimon leicht verunreinigtes CoSb₃ (**23**).

RPD: (**Abb. 45b**), d = 69 nm.

5 Synthese und Austauschreaktionen von CdSe-Nanopartikeln

5.1 Synthese von TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln

Die Darstellung erfolgte nach einem modifizierten Verfahren, das auf der Synthese von Murray¹⁷³ basiert.

Zunächst wurde 6 g (16.2 mmol, 14 eq) TOPO in einem ausgeheizten Schlenkkolben mit seitlichem Ausgang 1 h auf 180 °C im Vakuum erhitzt. In einem Schlenkkolben wurde 0.26 g (3.24 mmol, 2.7 eq) Selen in 4.5 mL TOP bei RT gelöst und entgast. In einem anderen Schlenkkolben wurde 0.28 g (1.2 mmol, 1 eq) Cd(ac)₂ in 4.5 mL TOP und ca. 5 mL Toluol gelöst und entgast. Nachdem das TOPO auf RT abgekühlt war, wurde das in TOP gelöste Selen zu dem TOPO in den Schlenkkolben gefüllt. Die Reaktionsmasse wurde auf 300 °C

erhitzt. Beim Erreichen von 300 °C wurde das in TOP/Toluol gelöste Cd(ac)₂ schnell hinzugefügt und in einen zuvor auf 270 °C vorgeheizten Ofen gehängt. Dabei färbte sich die Lösung sofort orange-rot. Die Reaktionsmischung wurde bei 270 °C 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in Toluol aufgenommen und mit einem 0.2 µm-Filter filtriert. Nach der Zugabe von ca. 50 mL MeOH wurden die Nanopartikel ausgefällt und schließlich in Toluol aufgenommen. Die erhaltenen TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikel wurden in Toluol unter Licht- und Luftausschluss bei 6 °C aufbewahrt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 0.86 (*vs*, CH₃), 1.23 (*vs*, CH₂) (CdSe-TOPO).

5.2 Ligandenaustauschreaktionen gegen monovalente Pyridin-Liganden

5.2.1 Austausch von TOPO gegen Pyridin

20 mg CdSe-TOPO wurden in 5 mL Pyridin bei RT gelöst. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 50 °C gerührt. Die entstehende klare Lösung wurde schließlich auf RT abgekühlt. Die Pyridin-stabilisierten CdSe-Nanopartikel wurden in *n*-Hexan ausgefällt und wieder in Pyridin aufgenommen. Dieser Vorgang wurde zwei Mal wiederholt. Die erhaltenen Kolloide wurden in Pyridin unter Licht- und Luftausschluss bei 6 °C aufbewahrt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, mit MeOH als interner Standard) δ [ppm]: 8.52 (*vs*, *ortho*-CH), 7.67 (*vs*, *para*-CH) und 7.30 (*vs*, *meta*-CH) (CdSe-Py); 0.81 (*vs*, CH₃), 1.18 (*vs*, CH₂) (CdSe-TOPO); 3.39 (MeOH); 2.47 (H₂O).

15 mg der gereinigten CdSe-Py wurden in 0.7 mL CDCl₃ aufgelöst. Zu der Lösung wurden 10 µL der 10%-igen Pyridin-Lösung in CDCl₃ bei RT hinzugegeben. Die entstehende Mischung wurde nach 2.5 h vermessen. Nach weiteren 3.5 h wurden noch 10 µL der 10%-igen Pyridin-Lösung in CDCl₃ zu der Mischung bei RT zugegeben und sofort vermessen (**Tabelle 22**).

Tabelle 22: Chemische Verschiebungen des CdSe-Py nach der Zugabe der 10%-igen Pyridin-Lösung.

Ausgangs kolloid	Ligand	CdSe-Py [ppm]	Zeit [h]	Freies Pyridin [ppm]
CdSe-Py	Pyridin	8.50, 7.65, 7.26	2.5	8.52, 7.67,
CdSe-Py*	Pyridin	8.49, 7.63, 7.23	3.5	7.30

* Nach zusätzlicher Zugabe von 10 μ L der 10%-igen Pyridin-Lösung.

5.2.2 Austausch von TOPO gegen 4-Methoxypyridin

a) 12 mg CdSe-TOPO wurden mit 2 mL MP bei RT versetzt. Die Reaktionsmasse wurde 18 h bei 50 °C kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden Nanopartikel in *n*-Hexan ausgefällt und wieder in MP aufgenommen. Der Reinigungsprozess wurde vier Mal wiederholt. Die erhaltenen Nanopartikel wurden in MP unter Licht- und Luftausschluss bei 6 °C aufbewahrt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ [ppm]: 7.57 (*vs*, *orto*-CH), 6.04 (*vs*, *meta*-CH), 3.58 (*vs*, CH₃) (CdSe-MP); 8.37 (*d*, *orto*-2H), 6.95 (*d*, *meta*-2H), 3.80 (*s*, 3H) (MP); 0.82 (*vs*, CH₃), 1.21 (*vs*, CH₂) (CdSe-TOPO).

b) Zu der Lösung von 20 mg CdSe-TOPO in 0.7 mL CDCl₃ wurden 50 μ L der 10%-igen MP-Lösung in CDCl₃ bei RT hinzugegeben. Die entstehende Mischung wurde sofort vermessen. Weitere Messungen erfolgten nach 25 und 35 min nach der Zugabe von jeweils 50 μ L der 10 %-igen MP-Lösung in CDCl₃ zu der Mischung bei RT. Das Verhältnis zwischen freiem und gebundenem MP sowie ihre chemischen Verschiebungen sind in **Tabelle 23** dargestellt.

Tabelle 23: Chemische Verschiebungen des CdSe-MP nach der Zugabe der 10%-igen MP-Lösung.

Ausgangs kolloid	Ligand	CdSe-MP [ppm]		Zeit [min]	Verhältnis zwischen freiem und gebundenem MP	Freies MP [ppm]
CdSe-TOPO	MP	8.37	7.19**	0	1.8 : 1	8.39, 6.77, 3.81
		6.75	6.30**			
		3.79	3.59**			
CdSe-MP*	MP*	8.37	7.19**	10	2.1 : 1	
		6.75	6.30**			
		3.78	3.58**			
CdSe-MP*	MP	8.37	7.19**	60	2.6 : 1	
		6.75	6.30**			
		3.78	3.58**			

* Nach zusätzlicher Zugabe von 50 μL der 10%-igen MP-Lösung; mit ** sind Signale von gebundenem MP gekennzeichnet.

5.2.3 Austausch von TOPO gegen DMAP

15 mg CdSe-TOPO wurden mit 7 mL einer 0.1 M DMAP-Lösung in THF bei RT versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 50 °C über Nacht kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen wurden Nanopartikel mit *n*-Hexan ausgefällt und in THF aufgenommen. Der Waschvorgang wurde zwei Mal wiederholt. Die erhaltenen DMAP-stabilisierten CdSe-Nanopartikel wurden in THF unter Licht- und Luftausschluss bei 6 °C aufbewahrt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 8.60 (*vs*, *orto*-CH), 7.66 (*vs*, *meta*-CH), 3.01 (*vs*, CH₃) (CdSe-DMAP); 0.86 (*vs*, CH₃), 1.23 (*vs*, CH₂) (CdSe-TOPO); 1.83, 3.73 (THF).

Zu der Lösung von 15 mg gereinigten CdSe-DMAP in 0.7 mL CDCl₃ wurden 40 μL der 10%-igen DMAP-Lösung in CDCl₃ bei RT hinzugegeben. Die entstehende Mischung wurde nach 2.5 h vermessen. (Tabelle 24).

Tabelle 24: Chemische Verschiebungen des CdSe-DMAP nach der Zugabe der 10%-igen DMAP-Lösung.

Ausgangs-kolloid	Ligand	CdSe-DMAP [ppm]		Zeit [h]	Freies DMAP [ppm]
CdSe-DMAP	DMAP	8.59**	8.20	2.5	8.60, 7.66, 3.01
		7.64**	6.46		
		2.98**	2.98		

Mit ** sind Signale von gebundenem DMAP gekennzeichnet.

5.3 Untersuchungen zur Bindungsstärke von monovalenten Pyridin-Liganden

5.3.1 Allgemeine Vorschrift zum Austausch

Die Untersuchungen zur Bindungsstärke von monovalenten Pyridin-Liganden wurden *in situ* mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ bei RT verfolgt. Alle NMR-Spektren wurden in CDCl_3 gemessen. Die Qualität der NMR-Spektren hängt vor allem von der Konzentration der Lösung ab. Je höher die Konzentration ist, desto besser ist die Signalauflösung in den Spektren. Daher wurden alle NMR-Spektren mit gesättigten Lösungen der Edukte durchgeführt. Die Proben für die NMR-Untersuchungen wurden mit konstantem Nanopartikel/Lösungsmittel-Verhältnis hergestellt. Bei jedem Experiment wurden ca. 15-20 mg von CdSe-Nanopartikeln in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einer 10%-igen Lösung des eintretenden Liganden titriert. Die Änderungen in der chemischen Verschiebung der Ausgangskolloide und des eintretenden Liganden im Vergleich zu der von freien Liganden sind in den entsprechenden Tabellen dargestellt.

5.3.2 Austausch von Pyridin gegen 4-Methoxypyridin

15 mg der gereinigten CdSe-Py wurden in 0.7 mL CDCl_3 aufgelöst. Zu der Lösung wurden 6 μL der 10%-igen MP-Lösung in CDCl_3 bei RT hinzugegeben. Die entstehende Mischung wurde sofort vermessen. Weitere Messungen erfolgten nach einer Stunde und nach einem Tag

(Tabelle 25) ohne weitere Zugabe von MP. Danach wurden zusätzlich 6 μL der 10 %-igen MP-Lösung in CDCl_3 zu der Mischung bei RT zugegeben und sofort vermessen.

Tabelle 25: Chemische Verschiebungen des CdSe-Py nach der Zugabe der 10%-igen MP-Lösung.

Ausgangs kolloid	Ligand	CdSe-Py [ppm]	MP [ppm]	Zeit [h]	Freie Liganden	
					Pyridin, [ppm]	MP [ppm]
CdSe-Py	MP	8.50, 7.65, 7.26	8.31, 6.77, 3.80	0		
CdSe-Py	MP	8.50, 7.65, 7.26	8.31, 6.77, 3.79	1	8.50, 7.65, 7.26	8.31, 6.96, 3.89
CdSe-Py*	MP	8.51, 7.65, 7.25	8.31, 6.76, 3.79	24		
CdSe-Py*	MP	8.51, 7.63, 7.25	8.31, 6.76, 3.79	0		

* Nach zusätzlicher Zugabe von 6 μL der 10%-igen MP-Lösung.

5.3.3 Austausch von MP gegen DMAP

20 mg der gereinigten und frisch mit *n*-Hexan gefällten CdSe-MP wurden in 0.7 mL CDCl_3 gelöst. Zu dieser Lösung wurden zunächst 100 μL der 10%-igen DMAP-Lösung in CDCl_3 bei RT zugegeben. Die entstehende Mischung wurde sofort vermessen. Nach zwei Minuten wurden weitere 100 μL der 10%-igen DMAP-Lösung in CDCl_3 zur Reaktionsmischung zugegeben. Nach der Messung wurde die Lösung 1 h bei RT stehen gelassen. Schließlich wurde die Lösung mit 160 μL der 10%-igen DMAP-Lösung in CDCl_3 titriert und vermessen (Tabelle 26).

Tabelle 26: Chemische Verschiebungen des CdSe-MP nach der Zugabe der 10%-igen DMAP-Lösung.

Ausgangs kolloid	Ligand	CdSe-MP [ppm]		DMAP [ppm]	Zeit [min]	Freie Liganden	
						MP [ppm]	DMAP [ppm]
CdSe-MP	DMAP	8.37	7.19**	8.15, 6.42, 2.94	0		
		6.75	6.30**				
		3.78	3.59**				
CdSe-MP	DMAP	8.37	7.19**	8.16, 6.42, 2.94	2	8.39,	8.15,
		6.75	6.30**				
		3.79	3.59**				
CdSe-MP	DMAP	8.38	7.19**	8.17, 6.43, 2.94	60	6.77,	6.41,
		6.76	6.31**				
		3.80	3.59**				

mit ** sind Signale von gebundenem MP gekennzeichnet.

5.3.4 Austausch von DMAP gegen Pyridin

18 mg der gereinigten CdSe-DMAP wurden in 0.7 mL CDCl_3 gelöst. Zu dieser Lösung wurden zunächst 40 μL der 10%-igen Pyridin-Lösung in CDCl_3 bei RT zugegeben. Die entstehende Mischung wurde sofort vermessen. Nach der Messung wurde die Lösung 1 h bei RT stehen gelassen und danach wieder vermessen. In zwei Minuten wurden weitere 80 μL der 10%-igen Pyridin-Lösung in CDCl_3 zur Reaktionsmischung zugegeben und anschließend wurde die Lösung vermessen. Danach wurde die Mischung wieder 1 h bei RT stehen gelassen und anschließend erneut vermessen (**Tabelle 27**).

Tabelle 27: Chemische Verschiebungen des CdSe-DMAP nach der Zugabe der 10%-igen Pyridin-Lösung.

Ausgangs kolloid	Ligand	CdSe-DMAP [ppm]	Pyridin [ppm]	Zeit [min]	Freie Liganden	
					DMAP [ppm]	Pyridin [ppm]
CdSe- DMAP	Pyridin	8.15	8.55, 7.61, 7.22	0		
		6.42				
		2.93				
CdSe- DMAP	Pyridin	8.15	8.55, 7.61, 7.22	60	8.15,	8.52,
		6.41				
		2.93				
CdSe- DMAP	Pyridin*	8.14	8.54, 7.60, 7.21	2	2.92	7.16
		6.41				
		2.75				
CdSe- DMAP	Pyridin	8.14	8.54, 7.60, 7.22	60		
		7.40				
		2.92				

* Nach zusätzlicher Zugabe von 80 μ L der 10%-igen Pyridin-Lösung.

5.4 Einfluss der Multivalenz auf die Bindungsstärke der Pyridin-Liganden

5.4.1 Synthese CdSe-DMAP

In einem Schlenkkolben wurden zunächst 20 mg CdSe-TOPO in 2 mL THF bei RT gelöst. Zu der Reaktionslösung wurden 72 mg DMAP gelöst in 2 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rest wurde in 0.7 mL CDCl_3 gelöst und sofort vermessen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 0.77 (t, 9H), 1.16 (vs, CH_2), 1.48 (vs, CH_2), 1.70 (vs, CH_2) (TOPO bzw. CdSe-TOPO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5-35 (vs, CdSe-TOPO), 45.85 (s, TOPO), 34.25

(s, DOPA), -33.58 (s, TOPO).

5.4.2 Synthese von CdSe-2DMAP

In einem Schlenkkolben wurden zunächst 20 mg CdSe-TOPO in 2 mL THF bei RT gelöst. Zu der Reaktionslösung wurden 75 mg DMAP gelöst in 4 mL THF hinzugefügt. Die Reaktionsmasse wurde bereits nach einigen Minuten trüb. Schließlich wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde danach im Vakuum entfernt. Der Rest wird in 0.7 mL CDCl_3 gelöst und sofort vermessen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 0.79 (vs, CH_3), 1.15 (vs, CH_2), 1.47 (vs, CH_2), 1.54 (vs, CH_2) (TOPO bzw. CdSe-TOPO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 5-35 (vs, CdSe-TOPO), 46.17 (s, TOPO), 33.95 (s, DOPA).

5.4.3 $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchung der Konzentration des freigesetzten TOPO bei Ligandenaustauschreaktionen gegen DMAP und 2DMAP

Für die Experimente mit unterschiedlichen internen Standards (TPP oder TPPT) wurde frisch hergestelltes CdSe-TOPO aus verschiedenen Ansätzen verwendet. Die Untersuchungen innerhalb eines Versuchs mit dem entsprechenden Standard wurden mit CdSe-TOPO-Kolloiden aus demselben Ansatz durchgeführt. Die Vorbereitung der Lösungen von Ausgangskolloiden erfolgte in Argonatmosphäre. Nach der Zugabe des entsprechenden Pyridin-Liganden wurde alle 10 min ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

5.4.3.1 Austausch von TOPO gegen DMAP mit TPP als internem Standard

In einem NMR-Röhrchen wurde zunächst 20 mg CdSe-TOPO in 0.7 mL d_8 -THF bei RT gelöst. Die entstehende Lösung wurde mit 0.25 mg TPP versetzt und sofort vermessen. In einem Schlenkkolben wurde eine DMAP-Lösung in THF ($c=2.7 \cdot 10^{-5}$ mol/L) vorbereitet. Zu

der Reaktionsmischung wurden 10 μL der DMAP-Lösung zugegeben. Im Laufe von 3.4 h wurden ^{31}P -NMR-Spektren in einem Zeitabstand von 10 min aufgenommen (**Abb. 74a**).

5.4.3.2 Austausch von TOPO gegen 2DMAP mit TPP als internem Standard

In einem NMR-Röhrchen wurde die Lösung von 20 mg CdSe-TOPO in 0.7 mL THF mit 0.25 mg TPP versetzt sofort vermessen. Danach wurden 10 μL der 2DMAP-Lösung in THF ($c=1.4\cdot 10^{-5}$ mol/L) zu der Reaktionslösung hinzugefügt. Die Lösung wurde analog zu dem oben beschriebenen Austausch gegen DMAP vermessen (**Abb. 74a**).

5.4.3.3 Synthese von TPPT

Zu einer Lösung von 0.07 g (0.26 mmol, 1 eq) $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ in 1 mL THF wurde eine Lösung von 0.10 g (0.26 mmol, 1 eq) $(\text{Ph})_4\text{PCl}$ in 2 mL CDCl_3 bei RT zugegeben. Nach einigen Minuten fiel ein weißer Niederschlag (AgCl) aus. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert. Der Zentrifugat wurde vorsichtig eingeeengt. Der entstandene weiß-gelbliche Niederschlag wurde einige Stunden im Vakuum getrocknet.

^{31}P -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 23.18.

5.4.3.4 Austausch von TOPO gegen DMAP / 2DMAP mit TPPT als internem Standard

Die Untersuchung des Austausches von TOPO gegen DMAP bzw. 2DMAP wurde analog zu den oben beschriebenen Experimenten mit TPP durchgeführt. Statt TPP wurden 1.13 mg TPPT als interner Standard zugegeben (**Abb. 74b**).

5.4.3.5 TOPO/DMAP-Komplex

Zu 10 mg (0.26 mmol, 1 eq) TOPO gelöst in 0.7 mL d_8 -THF wurden 32 mg (0.26 mmol, 1 eq) DMAP bei RT zugegeben. Die Lösung wurde unverzüglich nach 2, 5 und 10 min vermessen. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen sind in **Tabelle 28** dargestellt.

Tabelle 28: Chemische Verschiebungen des TOPO/DMAP-Komplexes.

Ausgangssubstanz	Ligand	TOPO/DMAP [ppm]	Zeit [min]	Freies TOPO [ppm]
TOPO	DMAP	43.93	2	44.06
		43.92	5	
		43.92	10	

VI Literatur

1. R. W. Siegel, *Physics of New Materials* (Ed. Fujita, F.E.), Springer-Verlag Berlin Geidelberg, Chapter, 1994, **44**.
2. R. P. Andre, *J. Mater. Res.* 1989, **4**, 704.
3. H. Gleiter, *Z. Metallkd.* 1995, **86**, 78.
4. Harvesting energy through thermoelectrics: power generation and cooling. *MRS Bulletin*, 2006, **31**, 188.
5. D.M. Rowe. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. (CRC Press, Boca Raton, FL), 2006.
6. T. M. Tritt, R. K. Willardson, E. Weber. *Recent trends in thermoelectric materials research, 69-71 of Semiconductors and semimetals*. (Academic Press, New York), 2000.
7. P. N. Alboni, X. Ji, J. He, N. Gothard, J. Hubbard, T. M. Tritt, *J. Electron. Mater.* 2007, **36**, 711.
8. M. Christensen, N. Lock, J. Overgaard, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 15657.
9. D. I. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 125202.
10. A. L. Pilchak, F. Ren, E. D. Case, E. J. Timm, H. J. Schock, C. I. Wu, T. P. Hogan, *Philosoph. Magaz.* 2007, **87**, 4567.
11. J. Androulakis, K. F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J. J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* 2006, **18**, 1170.
12. B. A. Cook, X. Z. Wei, J. L. Haringa, M. J. Kramer, *J. Mater. Science*, 2007, **42**, 7643.
13. S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton, T. M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S. J. Poon, *Appl. Phys. Lett.* 2000, **77**, 2476.
14. F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moschalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Skolozdra, A. I. Belogorokhov, *Z. Phys. B: Condens. Mater.* 1990, **80**, 353.
15. W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 6869.
16. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature*, 2003, **422**, 53.
17. a) J. Martin, G. S. Nolas, W. Zhang, L. Chen, *Appl. Phys. Lett*, 2007, **90**, 222112;
b) D. Vashaee, A. Shkouri, *J. Appl. Phys.* 2007, **101**, 053719.

18. a) M. Tapiero, S. Tarabichi, J. G. Gies, C. Noguét, J. P. Zielinger, M. Joucla, J. L. Loison, M. Robino, J. Herion, *Sol. Energy Mater.* 1985, **12**, 257; b) M. Telkes, *J. Appl. Phys.* 1954, **25**, 765; c) *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed.: D. M. Rowe), CRC Press, Florida, 1995, 139.
19. F. Cargoni, E. Nishibori, P. Rabiller, L. Bertini, G. J. Snyder, M. Christensen, C. Gatti, B. B. Iversen, *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 3861.
20. T. J. Seebeck. *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, **70**. Verlag von Wilhelm Engelmann Leipzig, 1895. Ergänztter Auszug aus vier Vorlesungen in der deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin, 1821, 22.
21. E. Altenkirch, *Phys.Z.* 1909, **10**, 560.
22. D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRS Press, Boca Raton, FL, 1995.
23. J. Sommerlatte, K. Nielsch und H. Böttner, *Physik J.* 2007, **6**, 35.
24. G. Mahan, B. Sales, J. Sharp, *Phys. Today*, 1997, **50**, 42.
25. a) G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion*, Oxford University Press, New York, 2005; b) G. S. Kumar, G. Prasad, R. O. Pohl, *J. Mater. Sci.* 1993, **28**, 4261.
26. Z. Bian, M. Zebarjadi, R. Singh, Y. Ezzahri, A. Shakouri, G. Zeng, J. H. Bahk, J. E. Bowers, J. M. O. Zide, A. C. Gossard, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2007, **76**, 205311.
27. M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, M. Muhammed, *Adv. Funct. Mater.* 2004, **14**, 1189.
28. C. Stiewe, L. Bertini, M. Toprak, D. Platzek, S. Williams, C. Gatti, E. Müller, M. Muhammed, M. Rowe, *J. Appl. Phys.* 2005, **97**, 044317.
29. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 16631.
30. R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, S. Liu, N. El-Masry, und M. Lamvik, *Appl. Phys. Lett.* 1999, **75**, 1104.
31. G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* 2008, **7**, 105.
32. R. Venkatasubramanian, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, in Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, 2001, **71**, 175.
33. G. Chen, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, in Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, 2001, **71**, 203.

34. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 045901.
35. G. A. Slack: *In CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995, 407.
36. Y. Mosharivskyj, A. O. Pecharsky, S. Bud'ko, G. J. Miller, *Chem. Mater.* 2004, **16**, 1580.
37. Y. Mozharivskyj, Y. Janssen, J. L. Haringa, A. Kracher, A. O. Tsokol, G. J. Miller, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 822.
38. D. Bilc, S. D. Mahanti, E. Quarez, K. F. Hsu, R. Pcionec, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. Lett.* 2004, **93**, 146403.
39. S. Schlecht, C. Erk, M. Yosef, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 1693.
40. A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2009, **2**, 466.
41. X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 2008, **93**, 193121.
42. G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Nano Lett.* 2008, **8**, 4670.
43. G. Chen, *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, 14958.
44. G. Chen, *J. Heat Transfer*, 1997, **119**, 220.
45. G. Chen, T. Zeng, *Microscale Thermophys. Eng.* 2001, **5**, 71.
46. A. Khitun, K. L. Wang, G. Chen, *Nanotechnology*, 2000, **11**, 327.
47. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, *Science*, 2008, **320**, 634.
48. G. S. Nolas, J. Sharp, H. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, New York, 2001.
49. C. B. Vining, *J. Appl. Phys.* 1991, **69**, 331.
50. W. Wang, B. Poudel, J. Y. Huang, D. Z. Wang, S. Kunwar, Z. F. Ren, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 1126.
51. J. Sootsman, H. Kong, C. Uher, J. D'Angelo, C. I. Wu, T. Hogan, T. Caillat, M. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 8618.
52. J. M. O. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, A. C. Gossard, *Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys.* 2006, **74**, 205335.

53. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science*, 2008, **321**, 554.
54. M. Llunell, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, 1195.
55. G. A. Slack, V. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* 1994, **76**, 1665.
56. N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1971, **27**, 2288.
57. D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* 1980, **32**, 357.
58. W. Jeitschko, D. J. Braun, *Acta Crystallog. Sect. B*, 1977, **33**, 3401.
59. T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**, 1119.
60. F. Cargnoni, E. Nishibori, P. Rabiller, L. Bertini, G. J. Snyder, M. Christensen, C. Gatti, B. B. Iversen, *Chem.-Eur. J.* 2004, **10**, 3861.
61. T. S. Massalski, *Binary Alloy Phase ed. Diagrams*, 2nd American Society for Metals, Metals Park (OH) USA, 1990.
62. V. Izard, M. C. Record, J. C. Tedenac, S. G. Fries, *CALPHAD*, 2001, **25**, 567.
63. K. E. Almin, *Acta Chem. Scand.* 1948, **2**, 400.
64. A. A. Ashcheulov, O. N. Manik, S. F. Marenkin, *Inorg. Mater.* 2003, **39**, 59.
65. a) V. Y. Shevchenko, V. A. Skripkin, Y. A. Ugai, T. A. Marshakova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 1968, **4**, 1359; b) T. Souma, G. Nakamoto, M. Kurisu, *J. Alloys Compd.* 2002, **340**, 275.
66. J. Nylen, S. Lidin, M. Andersson, B. B. Iversen, H. Liu, N. Newman, U. Häussermann, *Chem. Mater.* 2007, **19**, 834.
67. J. Nylen, M. Andersson, S. Lidin, U. Häussermann, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 16306.
68. E. G. Ponyatovsky, I. T. Belash, *High Temp -High Press.* 1977, **9**, 645.
69. O. Zelinska, H. Bie, A. Mar, *Chem. Mater.* 2007, **19**, 1518.
70. a) P.J. Shaver, J. Blair, *Phys. Rev.* 1966, **141**, 649; b) N. Makino, Y. Kimura, M. Suzuki, *J. Jpn. Inst. Met.* 1965, **29**, 20; c) T. Koyanagi, K. Adachi, K. Kishimoto, K. Matsubara, *Trans. IEE Jpn.* 1996, **166A**, 258.
71. L. T. Zhang, M. Tsutsui, K. Ito, M. Yamaguchi, *J. Alloys Compd.* 2003, **358**, 252.
72. D. M. Triches, S. M. Souza, J. C. Lima, T. A. Grandi, C. E. M. Campos, *J. Appl. Phys.* 2009, **105**, 063518.
73. W. Yang, J. Nylen, C. Naseyowma, N. Newman, F. J. Garcia-Garcia, U. Häussermann *Chem. Mater.* 2009, **21**, 151.
74. G. S. Nolas, H. J. Goldsmid, *Phys. Status Solidi A*, 2002, **194**, 271.
75. A. S. Mikhaylushkin, J. Nylen, U. Häussermann, *Chem. Eur. J.* 2005, **11**, 4912.

76. G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. B. Iversen, *Nature Mater.* 2004, **3**, 458.
77. K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, C. H. Li, T. Inoue, S. Sodeoka, H. Obara, *J. Alloys Compd.* 2006, **417**, 259.
78. V. Izard, M. C. Record, J. C. Tedenac, *J. Alloys Compd.* 2002, **345**, 257.
79. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* 2001, **315**, 193.
80. L. Chapon, D. Ravot, J. C. Tedenac, *J. Alloys Compd.* 1999, **282**, 58.
81. J. Yang, Y. Chen, J. Peng, X. Song, W. Zhu, *J. Alloys. Compd.* 2004, **375**, 229,
82. L. Kegao, Z. Jiuxing, X. Dong, *J. Mater. Proces. Technology*, 2007, **184**, 257.
83. T. Ithon, T. Yamashita, K. Kitagawa, *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*, 2004, **51**, 441.
84. T. Koyanagi, K. Hino, Y. Nagamoto, H. Yoshitake, K. Kishimoto, *Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics*, Dresden, Deutschland, 26-29 August 1997, 463.
85. J. L. Mi, X. B. Zhao, T. J. Zhu, J. P. Tu, G. S. Cao, *J. Alloys Compd.* 2006, **417**, 269.
86. T. Souma, G. Nakamoto, M. Kurisu, *J. Alloys Compd.* 2002, **340**, 275.
87. B. L. Pedersen, H. Birkedal, B. B. Iversen, *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**, 242108.
88. T. J. Zhu, X. B. Zhao, M. Yan, S. H. Hu, T. Li, B. C. Chou, *Mater. Lett.* 2004, **46**, 44.
89. S.-C. Ur, P. Nash, I. Kim, *Mater. Lett.* 2004, **58**, 2937.
90. S.-C. Ur, P. Nash, I. Kim, *J. Alloys. Compd.* 2003, **361**, 84.
91. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1, 2001.
92. S.-C. Ur, P. Nash, I. Kim, *J. Mater. Sci.* 2003, **38**, 3553.
93. K. Smirous, V. Vrchovska, *Czech. J. Phys. B*, 1960, **10**, 674.
94. V. F. Degtyareva, O. Degtyareva, H. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 214108.
95. E. Buhro, *Polyhedron*, **13**, 1131.
96. a) G. Fritz, E. Matern, H. Krautscheid, R. Ahlrichs, J. W. Olkowska, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, **625**, 1604; b) M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 3677; b) M. Driess, K. Merz, C. Monse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, **626**, 2264.
97. H. Schumann, U. Frank, W.W. Du Mont, F. Marschner, *J. Organomet. Chem.* 1981, **222**, 217.

98. E. Amberger, R. W. Salazar, *J. Organomet. Chem.* 1967, **8**, 111.
100. D. Fenske, C. Persau, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1991, **593**, 61.
101. G. Becker, M. Rößler, *Z. Naturforsch.* 1982, **37b**, 91
102. a) G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* 1975, **108**, 2484; b) G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs in: W. A. Herrmann, G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **3**, 3. Auflage, G. Thieme Verlag 1996, 193, und dort zitierte Arbeiten.
103. C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, **627**, 1414.
104. a) R. L. Wells, A. T. McPhail, L. J. Jones, M. F. Self, *Polyhedron*, 1993, **12**, 141; b) A. J. Nozik, H. Uchida, P. V. Kamat, C. Curtis, *Isr. J. Chem.* 1993, **33**, 15;
105. M. Green, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 243.
106. A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, *New J. Chem.* 1988, **12**, 1319.
107. R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrodtt, S. Wieber, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 3932.
108. O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, **625**, 1229.
109. J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, **628**, 512.
110. G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti and M. Sachs, *Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, 1995, 193.
111. M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Mc. Graw – Hill, 1958.
112. Guinier, A. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*; Dover: New York, 1994; 121.
113. H. Bönemann, W. Brijoux, T. Jousen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1990, **29**, 273.
114. S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* 1982, **82**, 152.
115. N. Ibl, *Chem. Ing.-Tech.* 1964, **36**, 601.
116. R. D. Rieke, *Organometallics*, 1983, **2**, 377.
117. H. Bönemann, B. Bogdanovic, DOS 3541633, 1989, Studiengesellschaft Kohle mbH.
118. a) E. Kirkendall; L. Thomassen; C. Upthegrove, *Trans. AIME*, 1939, **133**, 186; (b) E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, 1942, **147**, 104; (c) A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, *Trans. AIME*, 1947, **171**, 130.
119. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, U. Gösele, *Nano Letters*, 2007, **7**, 993.
120. B. Liu, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 16744.

121. L. Zhang, A. Grytsiv, M. Kerber, P. Rogl, E. Bauer, M. J. Zehetbauer, J. Wosik, G. E. Nauer, *J. Alloys Compd.* 2009, **481**, 106.
122. J. Yang, J. Chen, J. Peng, X. Song, W. Zhu, J. Su, R. Chen, *J. Alloys Compd.* 2004, **375**, 229.
123. W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li and L.-D. Zhao, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, **40**, 566.
124. M. Akasaka, T. Iida, G. Sakuragi, S. Furuyama, M. Noda, S. Matsui, M. Ota, H. Suzuki, H. Sato, Y. Takanashi, S. Sakuragi, *J. Alloys Compd.* 2005, **386**, 228.
125. P. N. Alboni, X. JL, J. He, N. Gothard, J. Hubbard and T. M. Tritt, *J. Electron. Mater.* 2007, **36**, 711.
126. O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 7754.
127. R. L. Wells, S. R. Aubuchon, S. S. Kher, M. S. Lube, P. S. White, *Chem. Mater.* 1995, **7**, 793.
128. (a) R. A. Baldwin, E. E. Foos, R. L. Wells, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold *Abstracts of Papers, 211th American Chemical Society National Meeting* (New Orleans, LA, March 24, 1996), INOR 198; (b) S. Schulz, L. Martinez, J. L. Ross, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 1996, **6**, 185.
129. S. R. Aubuchon, A. T. McPhail, R. L. Wells, J. A. Giambra, J. R. Bowser, *Chem. Mater.* 1994, **6**, 82;
130. R. L. Wells, R. B. Hallock, A. T. McPhail, C. G. Pitt, and J. D. Johansen, *Chem. Mater.* 1991, **3**, 381.
131. G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, 1987, 3, Kap. 24 und 25.
132. R. E. Treece, G. S. Macala, L. Rao, D. Franke, H. Eckert, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 2745.
133. T. Aizawa und Y. Iwaisako, *Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics* (Baltimore, USA, September 1999), IEEE, 173.
134. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, U. Gösele, *Nano Lett.* 2007, **7**, 993.
135. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science*, 2004, **304**, 711.
136. Q. Li, R. M. Penner, *Nano Lett.* 2005, **5**, 1720;

137. M. Katayama, K. Hara und J. Osugi, *Rew. Phys. Chem. Japan*, 1977, **47**, 42.
138. C. Recknagel, N. Reinfried, P. Höhn, W. Schnelle, H. Rosner, Yu. Grin, A. Leithe-Jasper, *Sci. Techn. Adv. Mater.* 2007, **8**, 357.
139. I. Barin, *Thermoelectrical Data of Pure Substances*, Part I, VCH Verlag, Weinheim, 1993.
140. L. Zhang, A. Grytsiv, M. Kerber, P. Rogl, E. Bauer, M. J. Zehetbauer, J. Wosik, G. E. Nauer, *J. Alloys and Compd.* 2009, **481**, 106.
141. M. Willert-Porada, H.-S. Park, *Ceram. Trans.* 2001, **111**, 459.
142. www.dlr.de/wf/desktopdefault.aspx/tabid-2191/ (abgerufen am 10.09.2009).
143. D. Kotzott, *Synthese und Charakterisierung von neuen und bekannten Hartstoffen und die technische Relevanz von Härteangaben*, Dissertation, 2009.
144. a) M. Tokita, *Nyn Seramiksu*, 1997, **10**, 43; b) M. Ishiyama, *Proceeding of the Powder Metallurgy World Congress*, Kyoto 1993, 931.
145. R. Venkatasubramanian, E. Watko and T. Colpitts, 1997.
146. G. A. Saunders und Ö. Öktü, *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, **29**, 327.
147. W. J. Turner, A. S. Fischler, W. E. Reese, *Phys. Rev.* 1961, **121**, 759.
148. K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, T. Inoue, S. Sodeoka, H. Takazawa, C. H. Lee, H. Obara, *J. Alloys Compd.* 2004, **384**, 254.
149. T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58**, 1119.
150. J. L. Mi, T. J. Zhu, X. B. Zhao, *J. Appl. Phys.* 2007, **101**, 054314.
151. J. X. Zhang, Q. M. Lu, K. G. Liu, L. Zhang, M. L. Zhou, *Mater. Lett.* 2004, **58**, 1981.
152. D.T. Morelli, T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borschevsky, J. Vandersande, B.Chen, C. Uher, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1995, **51**, 9622.
153. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin und B. C. Sales, *J. Appl. Phys.* 1995, **78**, 1013.
154. K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, C. H. Li, T. Inoue, S. Sodeoka, H. Obara, *J. Alloys Compd.* 2006, **417**, 259.
155. O. Fritsch, *Annal. Phys.* 1935, **414**, 375.
156. T. Olorunyolemi, A. Birnboim, Y. Carmel, O. C. Wilson, I. K. Lloyd, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **85**, 1249.
157. F. Völklein, E. Kessler, *Phys. Stat. Sol. B.* 1990, **158**, 521.
158. a) F. Euler, *J. Appl. Phys.* 1957, **28**, 1342; b) J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* 2009, **121**, 8768.

159. C. Stiewe, *Nanostrukturierte CoSb₃-Skutterudite - Neue Materialien für die Thermogeneratorik*, Dissertation, 2009.
160. Patent DE 69707038T2 „Ein thernoelektrisches Umwandlungsmaterial und ein Herstellungsverfahren desselben“. Angemeldet am 19. März 1997, veröffentlicht am 24. September 1997. Anmelder: NGK Insulators, Ltd., Nagoya, Aichi, JP. Erfinder: I. Yuichiro, M. Makoto, S. Kazuhiko.
161. http://www.dlr.de/wf/desktopdefault.aspx/tabid-2191/3208_read-4835/
(abgerufen am 12.09.2009).
162. G. Homm, *Thermoelektrische Messungen an mikrostrukturierten und metallischen ZnO-Schichten*, Diplomarbeit, 2008.
163. <http://www.didaktik.physik.uni-erlangen.de/nuernberg/docs/hall-effekt.pdf>
(abgerufen am 12.09.2009)
164. http://www.netzsch-thermal-analysis.com/download/LFA_427_D-108_de_25.pdf
(abgerufen am 12.09.2009).
165. K. G. Caulton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1973, **9**, 533.
166. X. G. Peng, T. E. Wilson, A. P. Alivisatos, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* 1997, **109**, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, **36**, 145.
167. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, 1998, **281**, 2013.
168. D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 2977.
169. H. Skaff, T. Emrick, *Chem Commun.* 2003, 52.
170. X. S. Wang, T. E. Dykstra, M. R. Salvador, I. Manners, G. D. Scholes, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 7784.
171. D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 3001.
172. D. H. Turkenburg, A. A. Antipov, M. B. Thathager, G. Rothenberg, G. B. Sukhorukov, E. Eiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, **7**, 2237.
173. C. B. Murray, D. J. Norris und M. J. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 8706.
174. A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1982, **86**, 301.
175. J. Kuczynski, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 1982, **88**, 445.
176. L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 12700.
177. Z. A. Peng und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 183.
178. L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* 2001, **1**, 333.

179. J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 1994, **98**, 4109.
180. D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* 2001, **1(4)**, 207.
181. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2000, **404**, 59.
182. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 1900, **34**, 495.
183. A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 1995, **101**, Walter de Gruyter, Berlin.
184. J. Taylor, T. Kippeny, S. J. Rosenthal, *J. Clust. Sci.* 2002, **12**, 571.
185. Y. Yin und A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, **437**, 664.
186. S. Pokrant, K. Whaley, *Eur. Phy. J. D 6*, 1999, **51**, 255.
187. E. A. Schellenberger, F. Reynolds, R. Weissleder, L. Josephson, *ChemBioChem.* 2004, **5**, 275.
188. J. K. Herr, J. E. Smith, C. D. Medley, D. Shangguan, W. Tan, *Anal. Chem.* 2006, **78(9)**, 2918.
189. V. Bagalkot, L. Zhang, E. Levy-Nissenbaum, S. Jon, P. W. Kantoff, R. Langer, O. C. Farokhzad, *Nano Lett.* 2007, **7(10)**, 3065.
190. J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Y. I. C. Song, W. K. Moon, T. Hyeon, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2008, **47**, 1.
191. F. Bertorelle, C. Wilhelm, J. Roger, F. Gazeau, C. Menager, V. Cabuil, *Langmuir*, 2006, **22(12)**, 5385.
192. M. Liong, J. Lu, M. Kovichich, T. Xia, S. G. Ruehm, A. E. Nel, F. Tamanoi, J. I. Zink, *ACS Nano*, 2008, **2(5)**, 889.
193. D. Wang, J. He, N. Rosenzweig, Z. Rosenzweig, *Nano Lett.* 2004, **4(3)**, 409.
194. H.-Y. Xie, C. Zuo, Y. Liu, Z.-L. Zhang, D.-W. Pang, X.-L. Li, J.-P. Gong, C. Dickinson, W. Zhou, *Small*, 2005, **1(5)**, 506.
195. G. B. Sukhorukov, A. L. Rogach, M. Garstka, S. Springer, W. J. Parak, A. Munoz-Javier, O. Kreft, A. G. Skirtach, A. S. Sussha, Y. Rmaye, R. Palankar, M. Winterhalter, *Small*, 2007, **3(6)**, 944.
196. S. J. Norager, M. Lazell, P. O'Brien, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2000, **581**, 169.
197. J. Aldana, J. A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 8844.
198. J. Aldana, N. Lavelle, Y. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 2496.

199. M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabboussi, F. V. Mikulec, M. J. Bawendi, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 9869.
200. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933.
201. A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 13226.
202. S. Kim, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 14652.
203. H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabboussi, D. E. Fogg, R. R. Schrock, E. L. Thomas, M. F. Rubner, M. G. Bawendi, *J. Appl. Phys.* 1999, **86**, 4390.
204. Z. Lei, Y. Fan, *Mater. Lett.* 2006, **60**, 2256.
205. A. M. Smith, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 11278.
206. M. Wang, N. Felorzabihi, G. Guerin, J. C. Haley, G. D. Scholes, M. Winnik, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6377.
207. C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, A. Pront, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 11574.
208. O. Schmelz, A. Mews, T. Basche, A. Herrmann, K. Müller, *Langmuir*, 2001, **17**, 2861.
209. S. Pathak, S.-K. Choi, N. Arnheim, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 4103.
210. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* 2003, **15**, 2854.
211. B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science*, 2002, **298**, 1759.
212. S. A. Majetich, A. C. Carter, *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 8727.
213. R. Koole, P. Schapotschnikow, C. M. Donega, T. J. H. Vlugt, A. Meijerink, *ACS Nano*, 2008, **2(8)**, 1703.
214. T. Dannhauser, M. O'Neil, D. Whitten, J. McLendon, *J. Phys. Chem.* 1986, **90**, 6074.
215. C. F. Landes, C. B. Burda, M. Braun, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2981.
216. C. Landes, M. Braun, C. Burda, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* 2001, **1**, 667.
217. N. Pradhan, D. Reifsnyder, R. Xie, J. Aldana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 9500.
218. X. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 5726.
219. C. Bullen, P. Mulvaney, *Langmuir*, 2006, **22**, 3007.
220. A. M. Munro, I. J.-L. Plante, M. S. Ng, D. S. Ginger, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 6220.

221. G. Kaluzhny, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7012.
222. J. Z. Zhang, M. J. Geselbracht, A. B. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 7789.
223. H. Mattoussi, A. W. Cumming, C. B. Murray, M. G. Bawendi, R. Ober, *J. Chem. Phys.* 1996, **105**, 9890.
224. A. Komoto, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, *Langmuir*, 2004, **20**, 8916.
225. B. von Hold, S. Kudera, A. Weiss, T. E. Schrader, L. Mana, W. J. Parak, M. Braun, *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 2728.
226. M. G. Berrettini, G. Braun, J. G. Hu, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 7063.
227. S. A. Majetich, A. C. Carter, J. Belot, R. D. McCullough, *J. Phys. Chem.* 1994, **98**, 13705.
228. C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 11574.
229. J. R. Sachleben, V. Colvin, L. Emsley, E. W. Wooten, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10117.
230. L. Becerra, C. Murray, R. Griffin, M. Bawendi, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 3297.
231. L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 5649.
232. Y. Jun, J. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 3414.
233. K. Yu, S. Singh, N. Patrito, V. Chu, *Langmuir*, 2004, **20**, 11161.
234. B. E. von Holt, *Zeitaufgelöste Messungen an CdSe Nanopartikeln*, Dissertation, 2006.
235. Z. Hens, I. Moreels, J. C. Martins, *Chem. Phys. Chem.* 2005, **6**, 2578.
236. A. Puzder, A. J. Williamson, N. Zaitzeva, G. Galli, *Nano Lett.* 2004, **4**, 2361.
237. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Disc. Faraday Soc.* 1951, **11**, 55.
238. S. Zhang, O. Lukyanova, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* 2006, **12**, 2846.
239. C. B. Murray, C.R. Kagan, M. G. Bawendi, *Rev. Mater. Sci.* 2000, **30**, 545.
240. B. S. Kim, L. Avila, L. E. Brus, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* 2000, **76**, 3715.
241. C. Zhang, S. O'Brien, L. Balogh, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10316.
242. I. Potapova, R. Mruk, S. Prehl, R. Zentel, T. Basche und A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 320.
243. H. Weller, *Angew. Chem.* 1993, **105**, 43.
244. K. H. Shaughnessy, R. B. DeVasher, *Curr. Org. Chem.* 2005, **9**, 585.
245. M. V. Vasylyev, G. Maayan, Y. Hovav, A. Haimov, R. Neumann, *Org. Lett.* 2006, **8**, 5445.

246. S. Rucareanu, V. J. Gandubert, R. B. Lennox, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 4674.
247. V. J. Gandubert, R. B. Lennox, *Langmuir*, 2005, **21**, 6532.
248. F. Griffin, D. Fitzmaurice, *Langmuir*, 2007, **23**, 10262.
249. B. C. Barlow, I. J. Burgess, *Langmuir*, 2007, **23**, 1555.
250. M. Wang, J. K. Oh, T. E. Dykstra, X. Lou, G. D. Scholes, M. A. Winnik, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3664.
251. E. Zenkevich, F. Cichos, A. Shulga, E. P. Petrov, T. Blaudeck, C. von Borczyskowski, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8679.
252. C. Fang, X.-Y. Qi, Qu-Li Fan, L.-H. Wang, W. Huang, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 035704.
253. F. Wang, R. Tang, W. E. Buhro, *Nano Lett.* 2008, **8**, 3521.
254. D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 1995.
255. E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gomez, A. M. Masdeu-Bulto, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 4601.
256. J. R. Sachleben, E. W. Wooten, L. Emsley, A. Pines, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *Chem. Phys. Lett.* 1992, **198**, 431.
257. C. Eischenbroich, B. Spangenberg, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* 1984, **117**, 3165.
258. K. A. Flagan, J. A. Sullivan, H. Müller-Bunz, *Langmuir*, 2007, **23**, 12508.
259. R. J. Field, F. W. Schneider, *Chem. Unser. Zeit*, 1988, **22**, 17.
260. R. J. Field, *Am. Sci.* 1985, **73**, 142.
261. I. R. Epsen, K. Kustin, P. DeKepper, M. Orbin, *Am. Sci.* 1983, **248**, 96.
262. R. J. Field, in R. J. Field, M. Burger: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, Wiley-Interscience, New York, 1985, 55.
263. I. R. Epstein, *Chem. Eng. News*, 1987, **65**, 24.

VII Anhang

1 RPD

1.1 Die vollständigen RPD nanoskaliger Zinkantimonide, hergestellt aus metallorganischen Precursoren

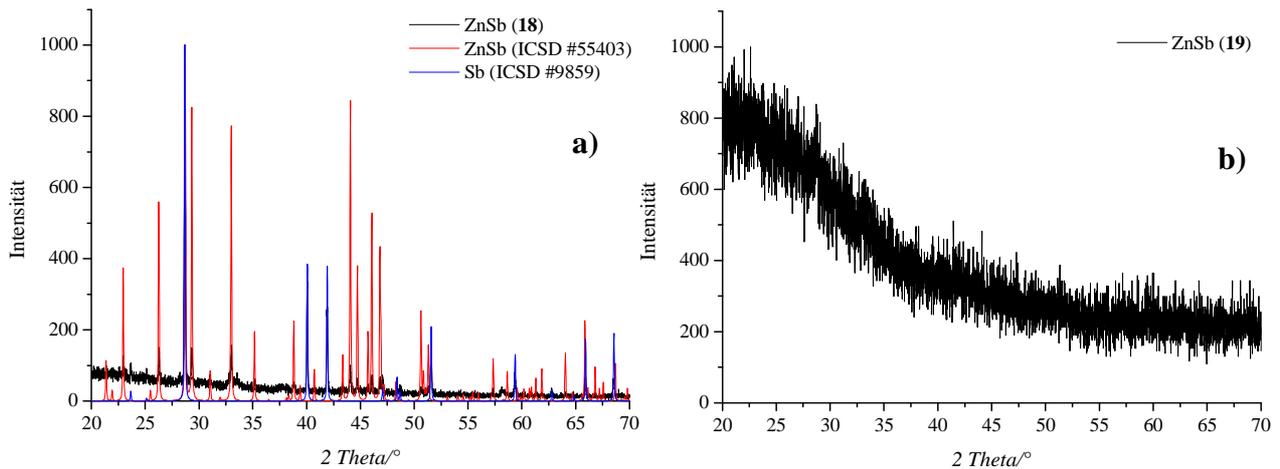


Abb. 1: RPD von a) ZnSb (18), hergestellt durch die Umsetzung von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in DME und b) ZnSb (19), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in THF.

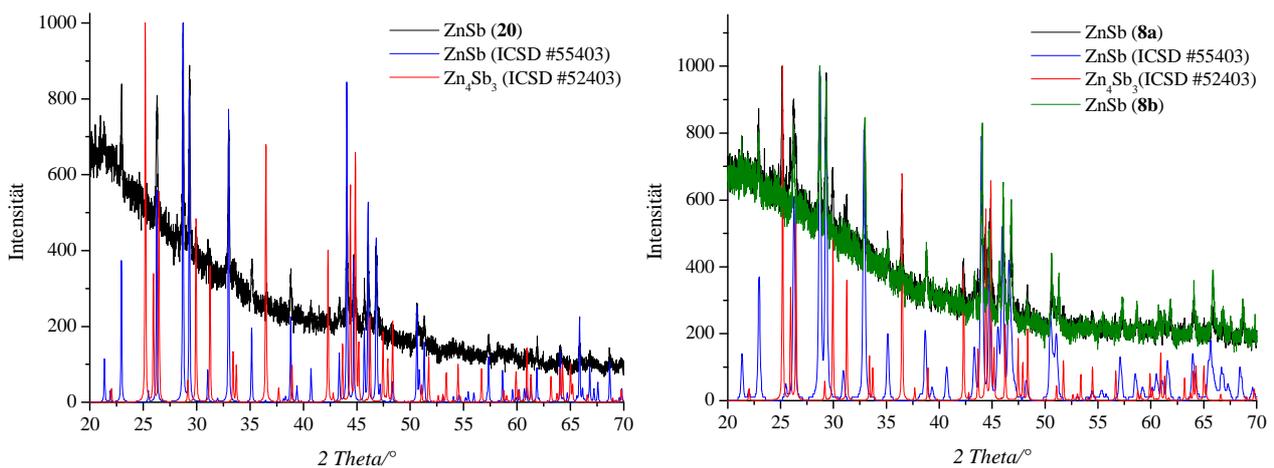


Abb. 2: RPD von a) ZnSb (20), hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol und b) einem Gemisch aus ZnSb und Zn_4Sb_3 (8a) und von nc-ZnSb (8b) hergestellt durch die Umsetzung von ZnCl_2 und $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Diglyme.

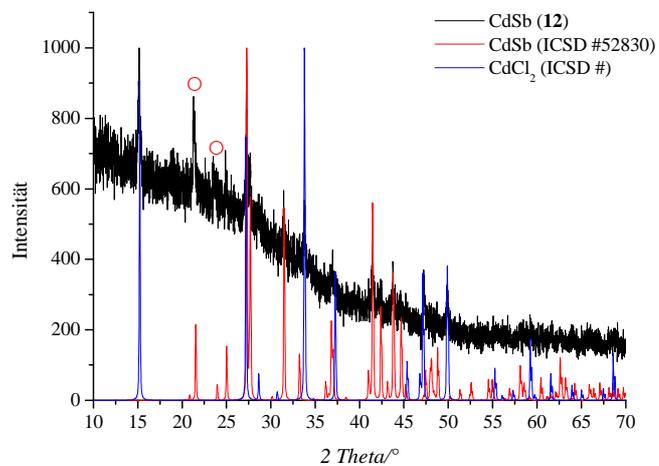


Abb. 3: RPD von CdSb (12), hergestellt durch die Umsetzung von CdCl₂ und Sb(SiMe₃)₃ in Diglyme und anschließend getempert 30 min bei 200 °C. Mit \circ sind Reflexe der unbekannten ZP gekennzeichnet.

1.2 RPD von aktivierten Elementen

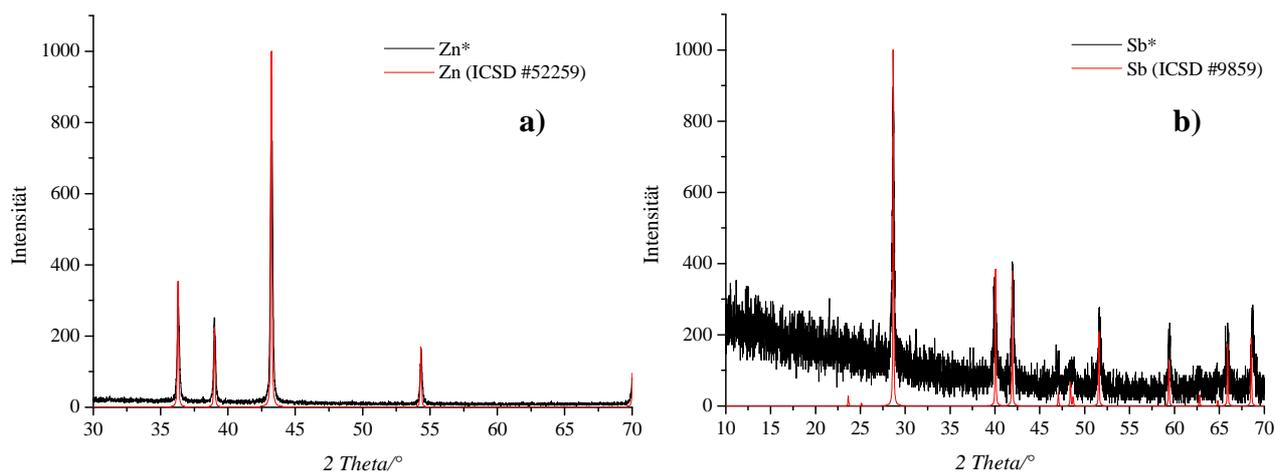


Abb. 4: RPD von aktivierten a) Zink (Zn*) und b) Antimon (Sb*).

1.3 Die vollständigen RPD nanoskaliger Antimonide, hergestellt aus aktivierten Elementen

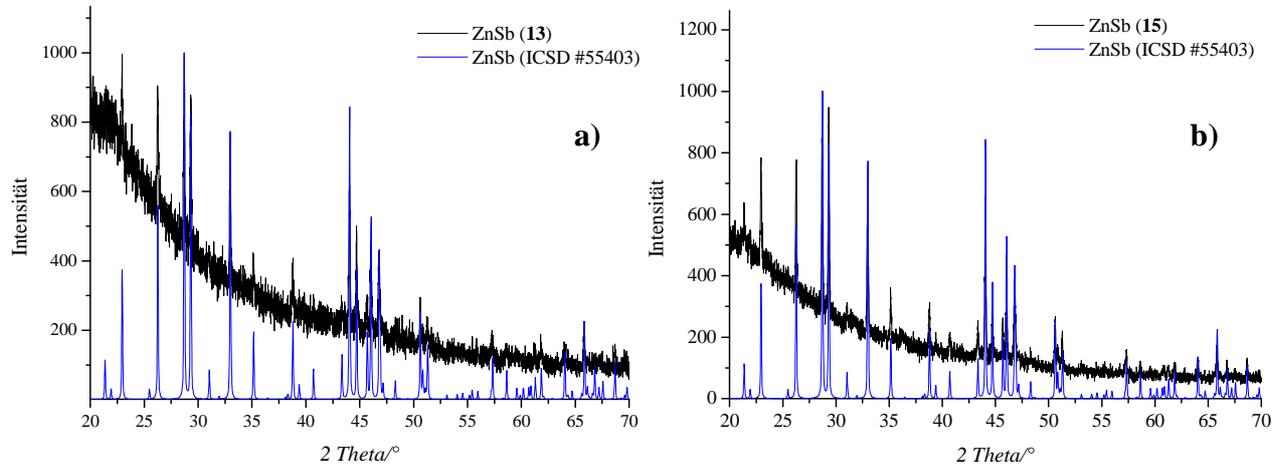


Abb. 5: RPD von a) nc-ZnSb (13) ($d = 67$ nm) und b) nc-ZnSb (15) ($d = 69$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen.

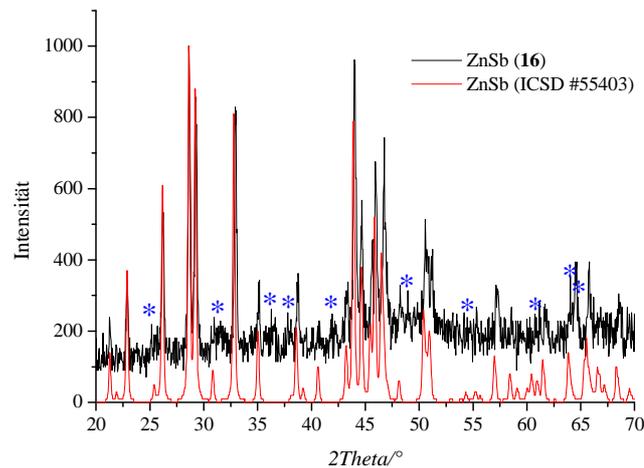


Abb. 6: RPD von nc-ZnSb (16) ($d = 36$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von Zn₄Sb₃ (ICSD #52403) gekennzeichnet.

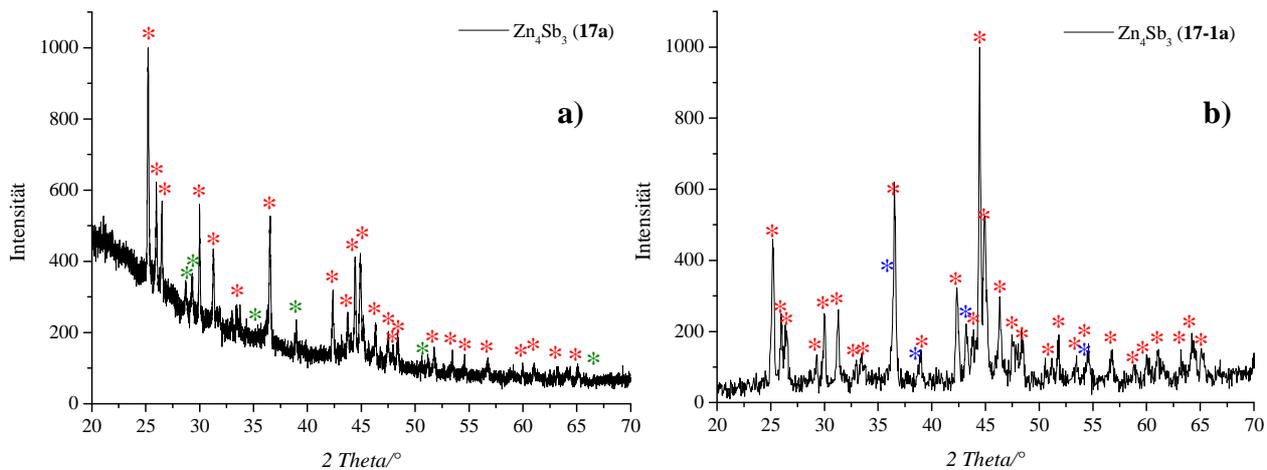


Abb. 7: RPD von a) Zn_4Sb_3 (17a) ($d = 44$ nm) und b) Zn_4Sb_3 (17-1a) ($d = 31$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von Zn_4Sb_3 (ICSD #52403), mit * Reflexe von ZnSb (ICSD #55403) und mit * Reflexe von Zn (ICSD #52259) gekennzeichnet.

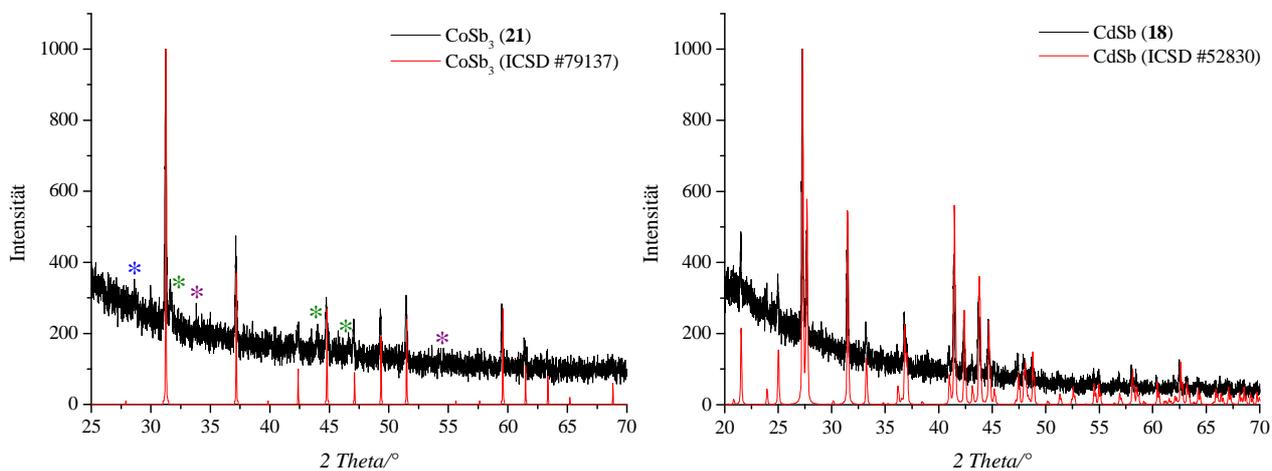


Abb. 8: RPD von a) nc- CoSb_3 (21) ($d = 64$ nm) und b) nc- CdSb (18) ($d = 64$ nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von CoSb (ICSD #624893), mit * Reflexe von CoSb_2 (ICSD #76120) und mit * Reflexe von Sb (ICSD #9859) gekennzeichnet

1.4 Die vollständigen RPD nanoskaliger Skutterudite, hergestellt aus aktivierten Elementen und kompaktiert mittels SPS

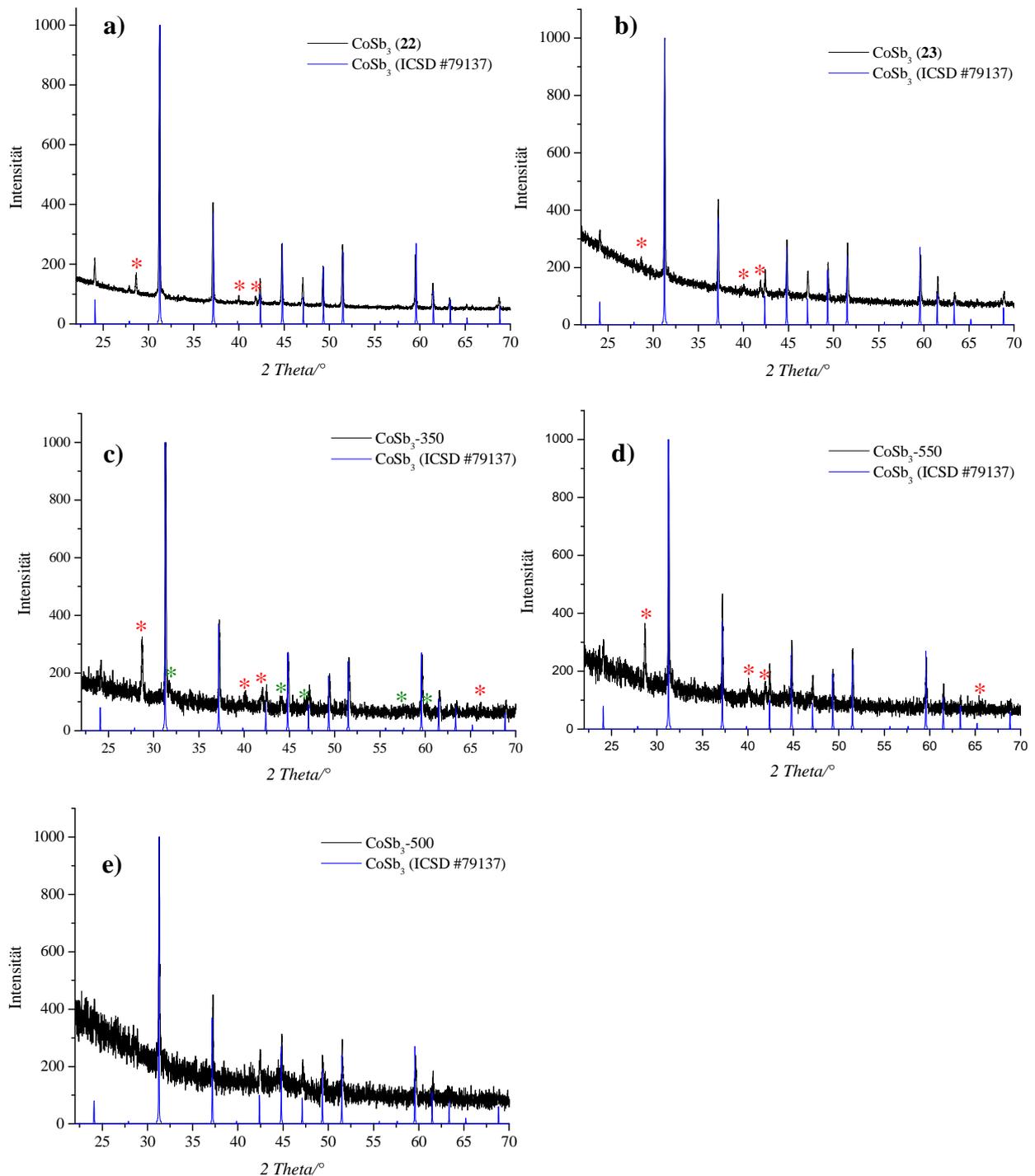


Abb. 9: RPD von Ausgangspulvern a) CoSb₃ (22) (d = 71 nm) und b) CoSb₃ (23) (d = 69 nm), hergestellt aus aktivierten Elementen, und von entsprechenden Presslingen c) CoSb₃-350, hergestellt durch SPS-Pressen von CoSb₃ (22) bei 350 °C (d = 74 nm), d) CoSb₃-550 (d = 74 nm) und e) CoSb₃-500 (d = 73 nm), hergestellt durch SPS-Pressen von CoSb₃ (23) bei 550 und 500 °C. Mit * sind Reflexe von elementarem Sb (ICSD #9859) und mit * Reflexe von CoSb (ICSD #624893) gekennzeichnet.

1.5 Die vollständigen RPD nanoskaliger Skutterudite, hergestellt aus aktivierten Elementen

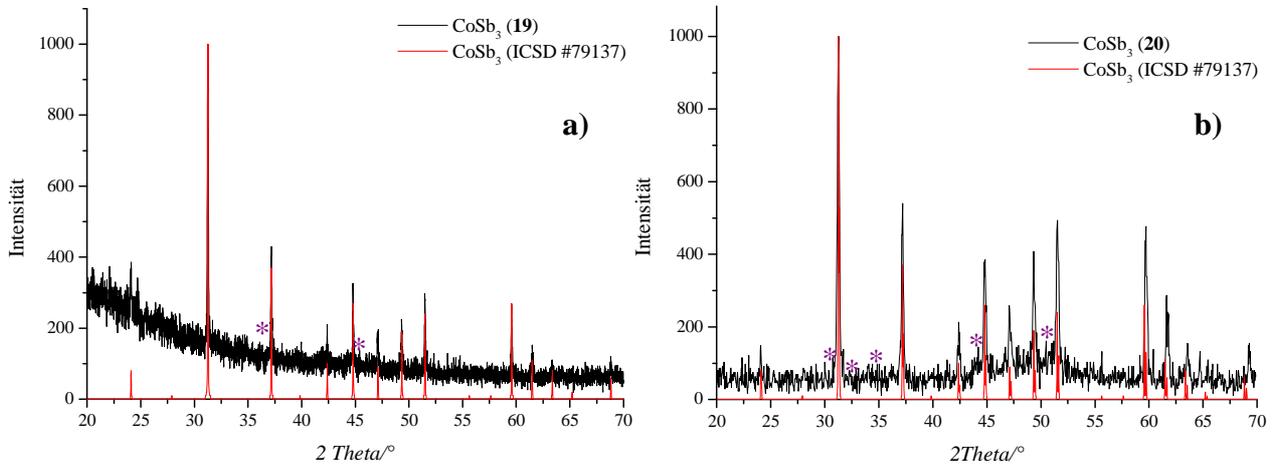


Abb. 10: RPD von a) nc-CoSb₃ (19) (d = 75 nm) und b) nc-CoSb₃ (20) (d = 44 nm), hergestellt aus aktivierten Elementen. Mit * sind Reflexe von CoSb₂ (ICSD #76120) gekennzeichnet.

1.6 RPD von ZnCl₂·TMEDA

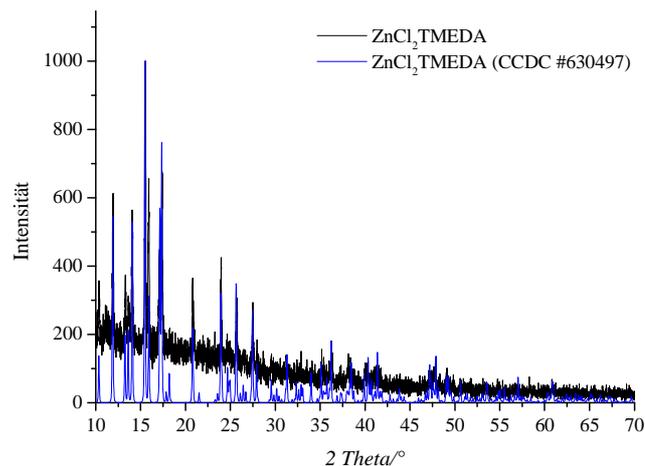


Abb. 11: RPD von ZnCl₂·TMEDA.